

Химия

Для студентов I курса специальностей: 2080165 — экология, 08040165 — товароведение и экспертиза товаров, 260800 — технология, конструирование изделий и материалы легкой промышленности

ИИИБС, кафедра ЭПП

к.х.н., доцент А. Н. Саверченко

Электролитическая диссоциация

Студент должен:

Знать:

положения теории электролитической диссоциации электролитов и гидролиза солей

Уметь:

Составлять молекулярно-ионные уравнения диссоциации и гидролиза и определять реакцию среды

Электролитическая диссоциация- распад вещества на ионы в растворах полярных растворителей или в расплавах.

Если вещество при растворении не подвергается диссоциации, то это **неэлектролит**. Если вещество в процессе растворения распадается на ионы, то это **электролит**.

В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул (процесс диссоциации обратим). Количественной характеристикой электролитической диссоциации является **степень диссоциации**:

$$\alpha = N_{\text{дис}} / N_{\text{общ}} = C_{\text{дис}} / C_{\text{общ}},$$

где N- число молекул;

C- концентрация электролита в растворе.

По величине степени диссоциации электролиты делятся на две группы:

1) если $\alpha > 0,3$ (30%), то такие **электролиты** называют **сильными**. К сильным электролитам относятся некоторые кислоты (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 , HBr , HI , HMnO_4), щелочи (растворимые в воде основания щелочных и щелочноземельных металлов, такие как NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.) и растворимые соли. В растворах сильные электролиты практически полностью распадаются на ионы (диссоциация сильных электролитов необратимая и одноступенчатая) :

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$. Положительно заряженные ионы-катионы; отрицательно заряженные ионы-анионы;

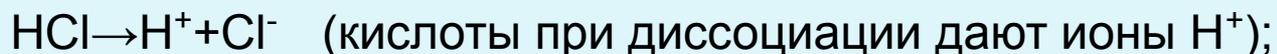
2) если степень диссоциации электролита $\alpha < 3\%$, то электролиты называются **слабыми**. К слабым электролитам относятся молекулы воды, гидроксида аммония, слабых кислот и оснований.

Диссоциация слабых электролитов- процесс обратимый и ступенчатый: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, для него устанавливается состояние химического равновесия, которое характеризуется константой равновесия- **константой диссоциации**.

При составлении ионных уравнений реакций в виде **ионов** пишем сильные растворимые в воде электролиты; в виде **молекул**- осадки, газы, слабые электролиты, простые вещества.

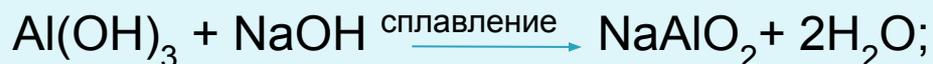
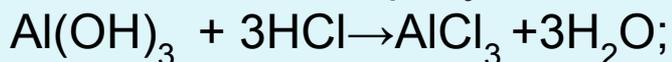
Условия протекания реакций ионного обмена: реакции ионного обмена протекают в водных растворах до конца (равновесие смещено вправо) в том случае, если в результате реакции выделяется газ, образуется осадок или молекулы слабого электролита.

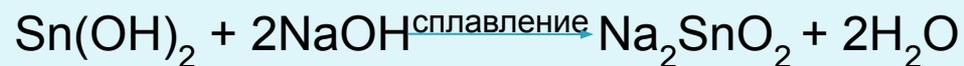
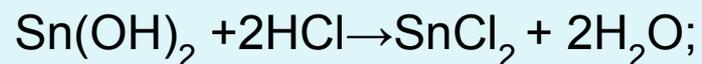
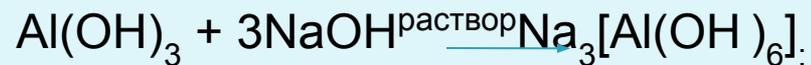
Свойства химических соединений в растворах определяются характером их диссоциации:



$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (соли при диссоциации дают катионы металлов и анионы кислотных остатков).

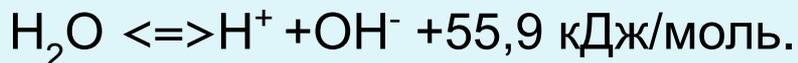
Существуют электролиты, которые могут участвовать в химических реакциях как в роли основания, так и в роли кислоты. Такие электролиты называются амфотерными. К ним относятся основания некоторых металлов: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{P}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и некоторых других. Они способны реагировать как с кислотами, так и с основаниями, образуя в качестве продуктов реакций соли:





Электролитическая диссоциация воды

Процесс ионизации воды протекает по уравнению:



В нейтральных растворах: $C_M(\text{H}^+) = C_M(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ М}$ (при 25

С)

Ионное произведение воды: $C_M(\text{H}^+) * C_M(\text{OH}^-) = 10^{-14} = K_w$.

Увеличение концентрации ионов H^+ ведет к уменьшению концентрации ионов OH^- так, что их произведение остается неизменным.

$$\text{pH} = -\lg (C_M(\text{H}^+)) \text{ или } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

где \lg - десятичный логарифм, показывает, в какую степень надо возвести 10, чтобы получить данное число.

Нейтральная среда: $\text{pH} = 7$.

Кислая среда: $\text{pH} < 7$.

Щелочная среда: $\text{pH} > 7$.

Кислотно-основные индикаторы- это вещества, меняющие окраску при изменении рН раствора. Индикаторами могут быть слабые органические кислоты или основания, молекулы и ионы которых имеют разную окраску.

Индикатор		Цвет	
	Кислая среда	Нейтральная среда	Щелочная среда
Метилоранж	красный	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	красный
Лакмус	красный	фиолетовый	синий

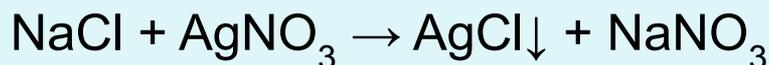
Примеры решения задач

Пример 1. Составьте молекулярное уравнение реакций, если сокращенное ионное уравнение записывается в виде:

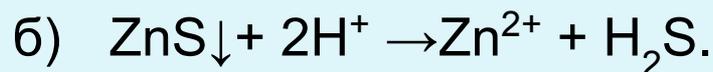


Решение. а) $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$.

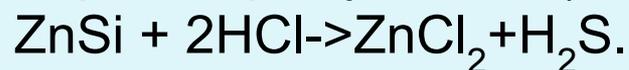
Если в сокращенном ионном уравнении присутствуют ионы, значит, этот ион входил в состав сильного растворимого в воде электролита (например, Cl^- - в состав HCl ; NaCl , но не PbCl_2). Выбирая электролиты таким образом, можно составить одно из возможных молекулярных уравнений; например:



Выбранные нами молекулы должны образовывать только один осадок, вторая соль должна быть растворима в воде, так как ионов, образующих ее, нет в сокращенном ионном уравнении.



Кислота - сильный электролит, должна образовывать с ионом цинка растворимую соль (например, ZnCl_2):



Гидроксид алюминия - амфотерный электролит, растворяется в сильных щелочах: $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

Пример 2. Вычислите pH 0,1 М раствора соляной кислоты ($\alpha = 100\%$).

Решение. Если $\alpha = 100\%$, то диссоциация электролита полная (в растворе он полностью распадается на ионы):



Концентрация ионов водорода равна исходной концентрации кислоты:

$$\begin{aligned} C_{\text{H}^+} &= C_M(\text{HCl}) = 0,1 \text{ М}; \\ \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-1}) = 1. \end{aligned}$$

Пример 3. Вычислите pH 0,01 М раствора гидроксида натрия ($\alpha = 100\%$).

Решение. $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

$$\begin{aligned} C_{\text{OH}^-} &= C_M (\text{NaOH}) = 0.001 \text{ моль/л}; \\ [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= 10^{-14}, [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ (моль/л)}; \\ \text{pH} &= 11. \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Запишите уравнение реакций в ионном (полном и сокращенном) виде:

- а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$; д) $\text{HNO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \dots$;
б) $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \dots$; е) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$;
в) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$; ж) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \dots$;
г) $\text{MnS} \downarrow + \text{HCl} \rightarrow \dots$; з) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow \dots$

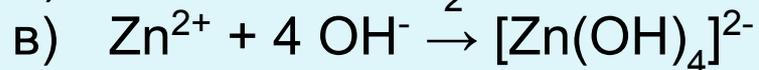
2. Можно ли приготовить растворы, содержащие одновременно следующие вещества:

- а) Na_2CO_3 и HCl ; г) NH_4NO_3 и NaOH ;
б) AgNO_3 и CuCl_2 ; д) MgCl_2 и HNO_3 ?
в) ZnCl_2 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;

3. Можно ли приготовить растворы, содержащие одновременно следующие ионы:

- а) Zn^{2+} ; Al^{3+} ; Cl^- ; NO_3^- ; г) Ba^{2+} ; Cu^{2+} ; NO_3^- ; Cl^- ;
б) Na^+ ; Ag^+ ; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; д) Ba^{2+} ; Na^+ ; Cl^- ; OH^- ?
в) H^+ ; K^+ ; CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ;

4. Составьте молекулярное уравнение реакций, если сокращенное ионное уравнение записывается в виде:



5. Вычислите pH 0,0001 М раствора азотной кислоты (диссоциацию электролита считать полной).

6. Вычислите концентрацию ионов водорода в растворе гидроксида аммония NH_4OH , если степень диссоциации составляет 0,2%.

0,01 М

7. Определите концентрацию гидроксид-ионов в растворе с $\text{pH} = 8$.

В

ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединение, называются обменными реакциями. Например: имеются два электролита KA и K_1A_1 (K и K_1 – катионы, A и A_1 – анионы), между которыми в растворе устанавливается равновесие:



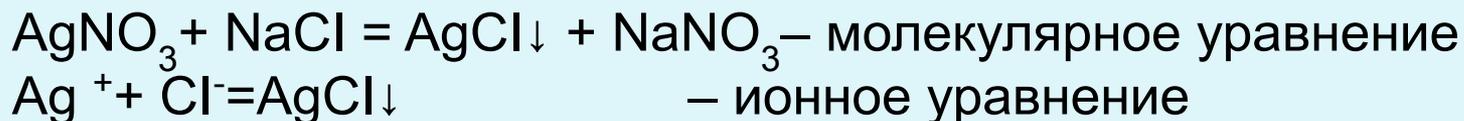
Известно, что равновесие в ионно-обменных реакциях в растворах смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений. Направление реакций ионного обмена между двумя электролитами в растворе определяется возможностью образования между их ионами малорастворимого, малодиссоциированного, а также газообразного соединения.

При выводе ионно-молекулярных уравнений необходимо придерживаться следующей формы записи:

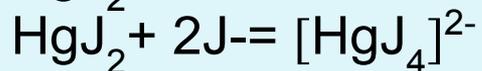
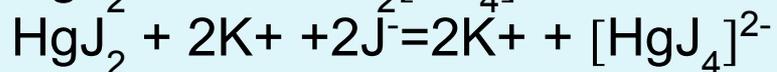
а) сильные электролиты следует писать в виде отдельных составляющих их ионов, либо именно в таком состоянии они находятся в растворе;

б) слабые электролиты, газы, а также малорастворимые соединения следует условно писать в виде молекул, независимо от того, являются они исходными веществами или продуктами. Например:

Реакция, идущая с образованием осадка:

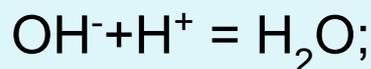
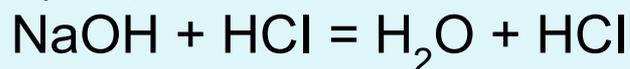


Образование комплексного иона:

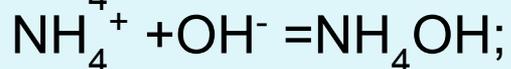
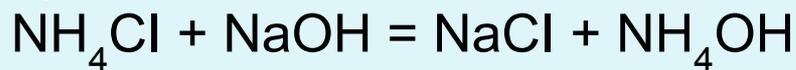


Образование слабых электролитов:

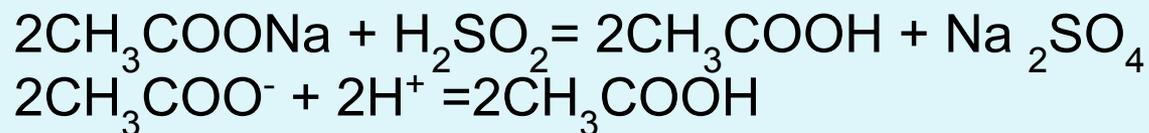
а) образование воды



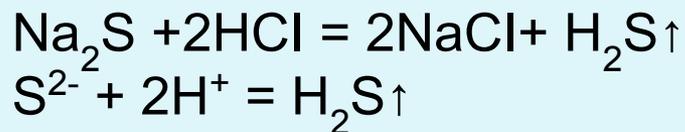
б) Образование слабого основания:



в) Образование слабой кислоты:

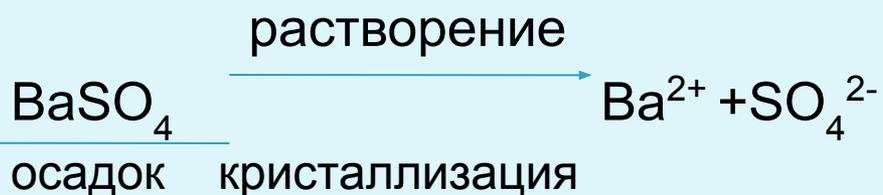


г) Образование газов:



Произведение растворимости:

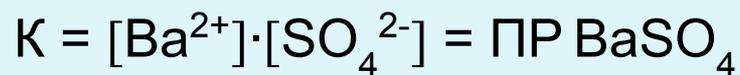
Абсолютно нерастворимых веществ нет. В насыщенном растворе малорастворимого электролита, например BaSO_4 , находящегося в соприкосновении с твердой фазой, непрерывно протекают два противоположных процесса. В состоянии равновесия, когда оба процесса протекают с одинаковой скоростью, образовавшаяся гетерогенная система определяется выражением:



Переход ионов в раствор и обратный процесс внедрения ионов в кристаллическую структуру твердого вещества происходят лишь на его поверхности.

В таком случае, на основании закона действия масс, состояние равновесия зависит только от произведения концентрации ионов, которое для данного малорастворимого электролита является величиной постоянной.

Произведение концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита представляет собой величину постоянную при данной температуре и называется произведением растворимости (ПР). Для сульфата бария эта величина определяется выражением:



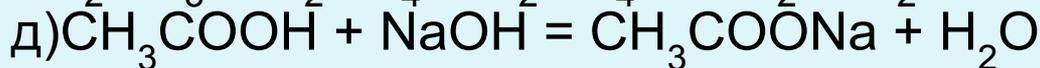
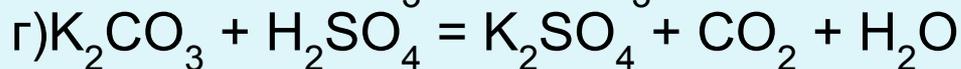
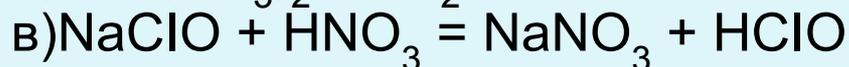
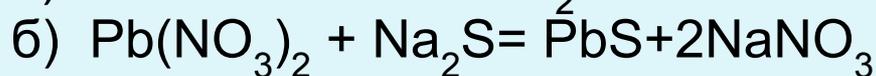
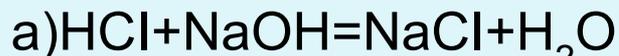
и составляет $1,1 \cdot 10^{-10}$ при 25°C . Чем больше величина ПР, тем больше растворимость.

Из понятия ПР вытекает **условие образования осадков**: труднорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше величины ПР. Это будет достигнуто прибавлением избытка электролита, содержащего одноимённые ионы.

Растворение осадка будет происходить тогда, когда произведение концентрации его ионов в растворе станет меньше величины ПР. Этого можно добиться, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор.

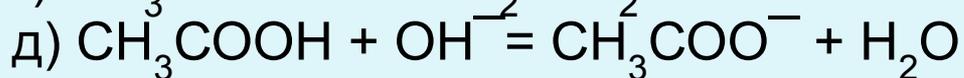
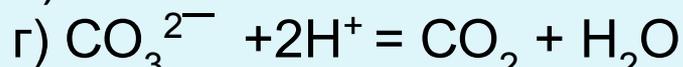
Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ:
а) HCl и NaOH; б) $Pb(NO_3)_2$ и Na_2S ; в) NaClO и HNO_3 ; г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и NaOH.

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:

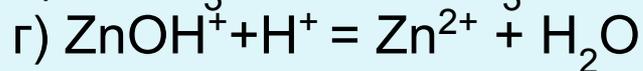
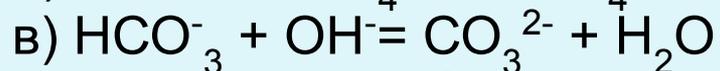
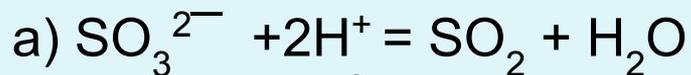


Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, ибо в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H_2O , HClO), осадка (PbS), газа (CO_2).

В реакции (д) два слабых электролита, но так как реакция идет в сторону большего связывания ионов и вода – более слабый электролит, чем уксусная кислота, то равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства а) Na^+ и Cl^- б) Na^+ и NO_3^- ; в) Na^+ и NO_3^- ; г) K^+ и SO_4^{2-} ; д) Na^+ , получим ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:

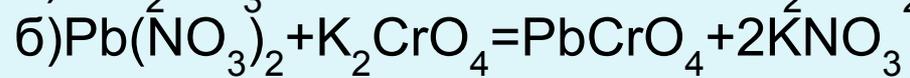
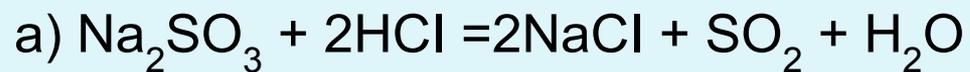


Пример 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



Решение. В левой части данных ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов.

Например:



ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей- это обменные реакции ионов соли и молекул воды, приводящие к образованию ионов или молекул слабых электролитов.

Гидролизу подвергаются ионы- остатки слабых кислот и слабых оснований

В процессе гидролиза изменяются концентрации ионов H^+ и OH^+ в растворе (рН среды).

Гидролиз- процесс ступенчатый, в обычных условиях протекает только по первой ступени.

На каждой ступени гидролиза на один ион соли, участвующий в процессе, приходится одна молекула воды.

Гидролиз- процесс обратимый, его равновесие сильно смещено влево, в сторону исходных веществ.

Равновесие реакции гидролиза подчиняется принципу **Ле Шателье** (смещение химического равновесия).

Гидролиз усиливается при нагревании и разбавлении раствора соли.

Нерастворимые в воде соли гидролизу практически не подвергаются.

Гидролиз солей, которые полностью разлагаются водой (в таблице растворимости для такой соли стоит прочерк), идет необратимо и до конца.

Примеры решения задач

Пример 1. запишите уравнения реакций гидролиза следующих солей и определите реакцию среды (нейтральная, кислая, щелочная):

а) NaNO_3 ; б) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; в) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; д) FeS ; е) Fe_2S_3 .

Решение.

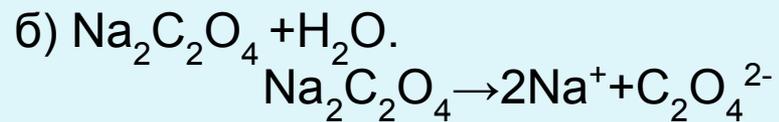
а) $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Запишем уравнение диссоциации соли и определим силу кислоты и основания, образующих данную соль:



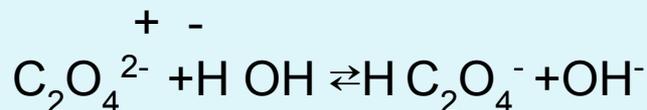
В составе соли нет ионов-остатков слабых кислот или слабых оснований. Гидролиз такой соли не идет, реакция среды не изменяется $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \neq$.

Среда нейтральная, $\text{pH}=7$.



NaOH	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
сильное	слабая
основание	кислота

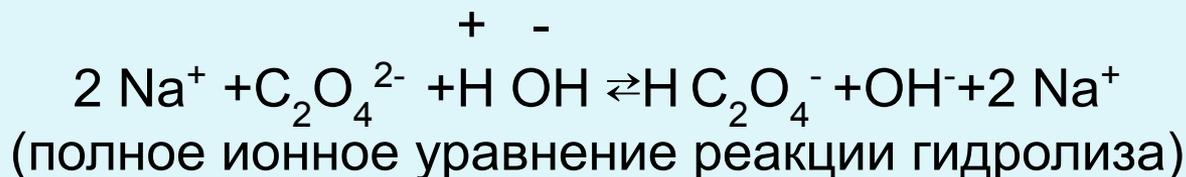
В гидролизе участвует анион слабой кислоты, который реагирует с одной молекулой, присоединяя один ион водорода.



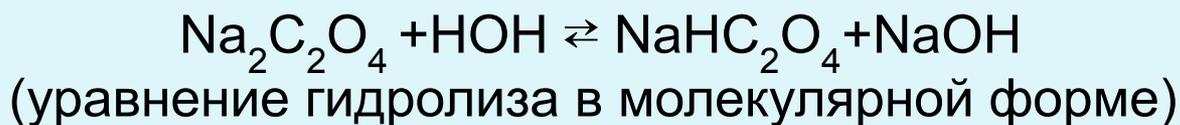
(уравнение реакции гидролиза в сокращенной ионной форме)

(Нельзя писать $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^-$, так как на каждой ступени гидролиза участвует только одна молекула воды.)

Так как ионы Na^+ не принимают участия в гидролизе, то они присутствуют в неизменной форме в левой и правой частях уравнения:

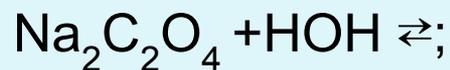


Для того чтобы записать уравнение реакции гидролиза в молекулярной форме, объединим ионы в молекулы в соответствии с их зарядами:

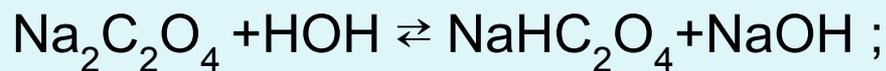
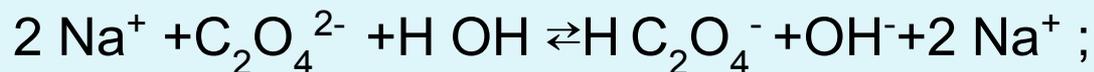


Из сокращенного ионного уравнения гидролиза видно, что в растворе накапливаются ионы OH^- , т.е. среда щелочная, $\text{pH} > 7$.

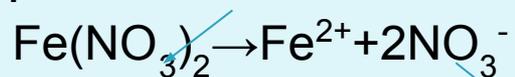
Если опустить все рассуждения, уравнение реакции гидролиза $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно записать следующим образом:



$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -ион слабой кислоты, гидролиз по аниону;



в) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$.



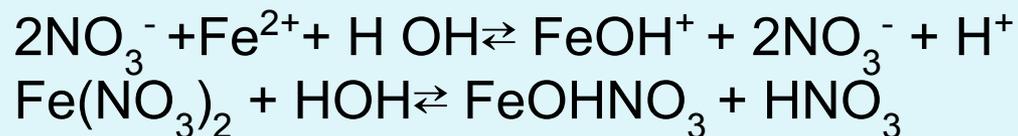
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	HNO_3
слабое	сильная
основание	кислота

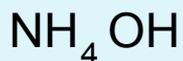
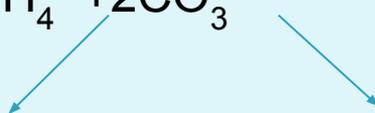
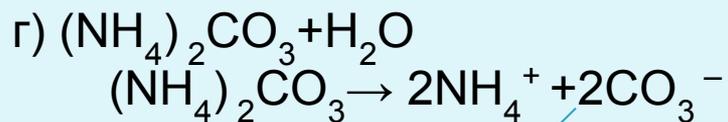
В гидролизе принимает участие ион Fe^{2+} , который связывает ион OH^- из воды;

+ -

гидролиз по катиону: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ (кислая среда, $\text{pH} < 7$);

+ -



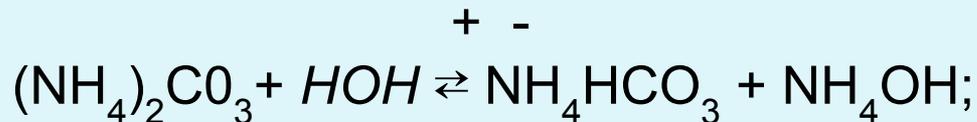
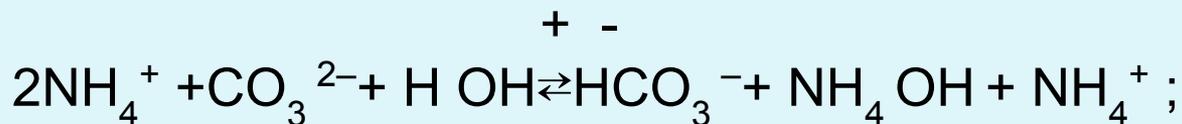


слабое
основание



слабая
кислота

Гидролиз такой соли идет одновременно и по катиону, и по аниону:



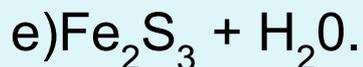
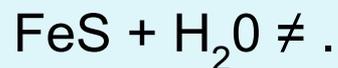
(Так как в молекуле воды только один ион OH^- , то на первой ступени гидролиза связывается только один ион NH_4^+)

В данном случае полное ионное уравнение совпадает с сокращенным ионным уравнением.

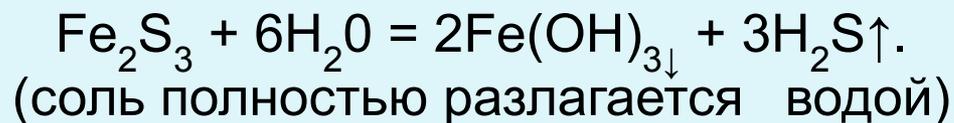
Так как в процессе гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не образуется свободных ионов H^+ и OH^- , а только молекулы или ионы слабых кислот и оснований (в данном случае - NH_4OH и HCO_3^-), то реакция среды близка к нейтральной и определяется более точно силой образовавшихся кислоты и основания.



Так как FeS в воде нерастворима, гидролиз ее не идет.



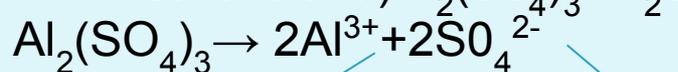
В таблице растворимости для соли Fe_2S_3 стоит прочерк, это значит, что гидролиз соли идет необратимо и до конца, до образования соответствующих основания и кислоты:



Пример. Запишите уравнения реакций гидролиза следующих солей:

а) $Al_2(SO_4)_3$; б) $CuSO_4$

Решение. а) $Al_2(SO_4)_3 + H_2O$.



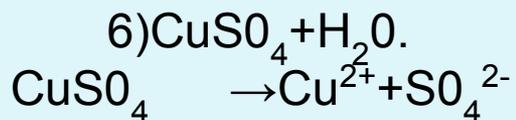
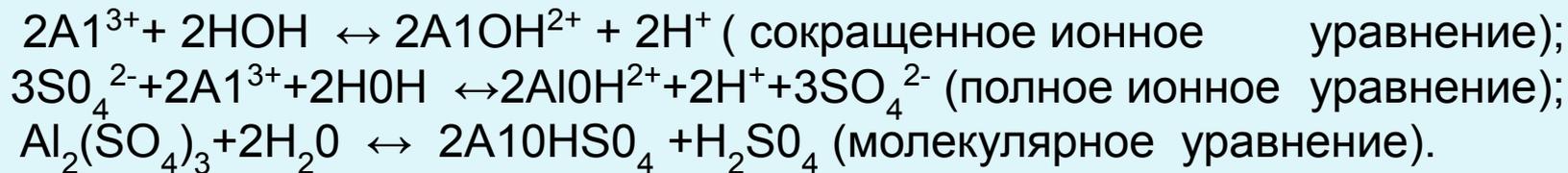
слабое
основание



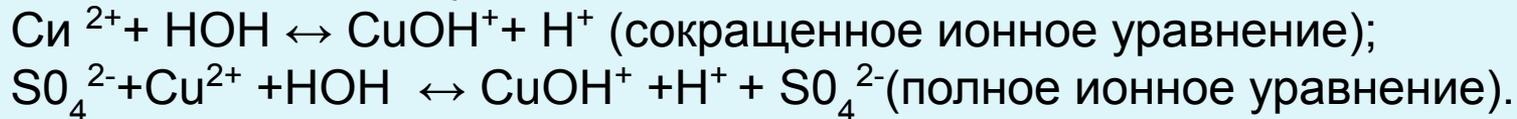
сильная
кислота

Гидролиз соли идет по катиону: $Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+$

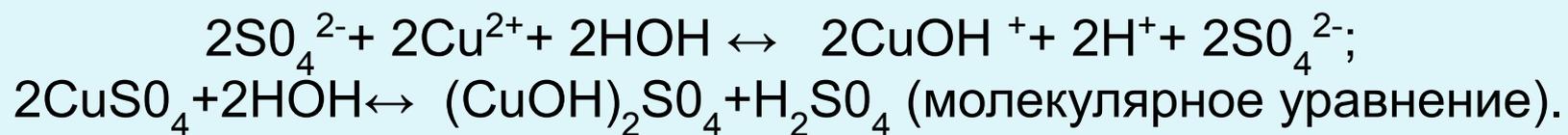
Так как в состав молекулы сульфата алюминия входят два иона Al , а сокращенное ионное уравнение записано для одного иона, то при составлении полного ионного уравнения сокращенное ионное уравнение надо удвоить (умножить на 2).



Гидролиз по катиону:

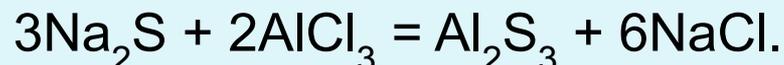


В правой части полного ионного уравнения присутствуют 2 катиона (CuOH^+ и H^+) и только один анион (SO_4^{2-}). Объединить их в одну молекулу невозможно, так как в состав одной молекулы не могут входить одновременно ионы H^+ и OH^- . Для того чтобы составить молекулярное уравнение гидролиза сульфата меди, удвоим полное ионное уравнение (это не противоречит утверждению о том, что на один ион, участвующий в гидролизе, приходится только одна молекула воды):



Пример. Запишите уравнения реакций, которые происходят при смешивании водных растворов Na_2S и AlCl_3 .

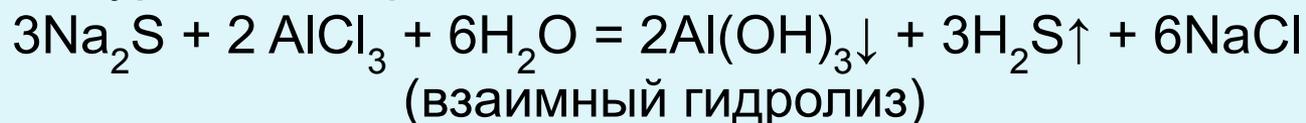
Решение. При смешивании водных растворов сульфида натрия и хлорида алюминия идет реакция обмена:



Как указано в таблице растворимости, образовавшийся сульфид алюминия не существует в водных растворах (подвергается полному и необратимому гидролизу):



Так как оба процесса идут одновременно, можно записать суммарное уравнение реакции:



Задачи для самостоятельного решения

1. Запишите уравнения реакций гидролиза следующих солей и определите реакцию среды:

а) NaNO_3 ; б) NH_4Cl ; в) K_2SO_4 ; г) CuCl_2 ; д) CuS ; е) $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ж) K_2S ;
з) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; и) Na_2S ; к) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

2. Запишите уравнения реакций гидролиза следующих солей:

а) FeSO_4 ; б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; в) CaS ; г) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (первую и вторую степени гидролиза).

3. Какие вещества можно добавить к водным растворам солей, чтобы уменьшить их гидролиз: а) FeCl_3 , б) Na_2CO_3 ?

4. Запишите уравнения реакций, которые происходят при смешивании водных растворов K_2CO_3 и $Cr(NO_3)_3$

5. При обработке 238 г смеси сульфида железа (II) и сульфида алюминия водой выделилось 67,2 л газа (н. у.). Определите массовую долю сульфида железа (II) в смеси. Растворимостью газа в воде пренебречь.

Рекомендуемая литература

Коровин Николай Васильевич. Общая химия: Учебник. - 2-е изд., испр. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. - 558с.: ил.

Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.: ил.

Ахметов Наиль Сибгатович. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С.Ахметов. - 4-е изд., исп. - М.:Высш. шк.: Академия, 2001. - 743с.: ил.

Глинка Николай Леонидович. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л.Глинка; Ермаков Л.И (ред.) – 29–е изд.; исп. – М.: Интеграл Пресс, 2002 – 727с.: ил.

Писаренко А.П., Хавин З.Я. Курс органической химии – М.: Высшая школа, 1975, 1985.

Альбицкая В.М., Серкова В.И. Задачи и упражнения по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.

Грандберг И.И. Органическая химия – М.: Дрофа, 2001.

Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия М.: Высш. Шк., 1981

Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии – М.: Академия., 2000.