

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;

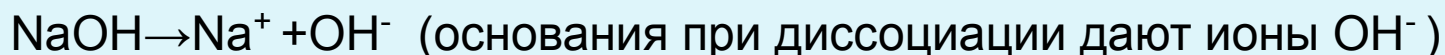
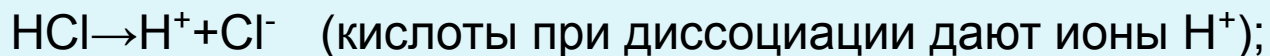
2) если степень диссоциации электролита $\alpha < 3\%$, то электролиты называются **слабыми**. К слабым электролитам относятся молекулы воды, гидроксида аммония, слабых кислот и оснований.

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.

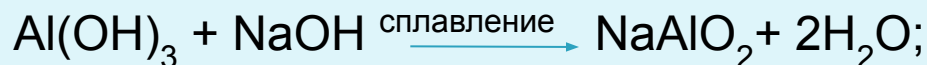
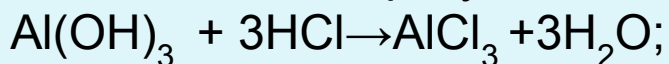
Условия протекания реакций ионного обмена: реакции ионного обмена протекают в водных растворах до конца (равновесие смещено вправо) в том случае, если в результате реакции выделяется газ, образуется осадок или молекулы слабого электролита.

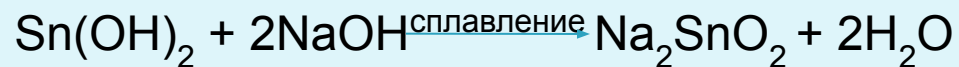
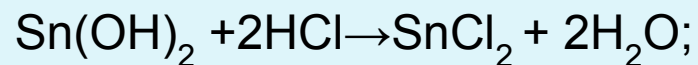
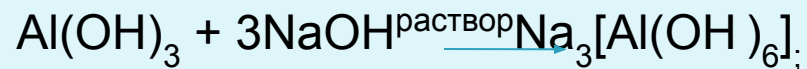
Свойства химических соединений в растворах определяются характером их диссоциации:



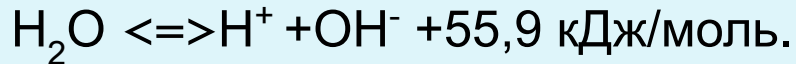
$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (соли при диссоциации дают катионы металлов и анионы кислотных остатков).

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:





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.

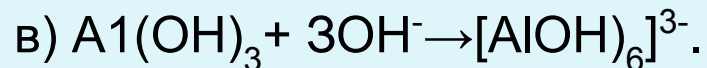
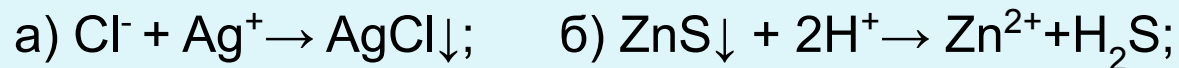
Нейтральная среда: $\text{pH} = 7$.

Кислая среда: $\text{pH} < 7$.

Щелочная среда: $\text{pH} > 7$.

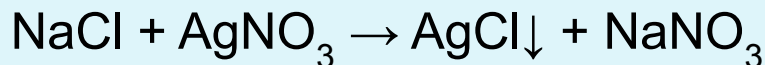
Кислотно-основные индикаторы- это вещества, меняющие окраску при изменении рН раствора. Индикаторами могут быть слабые органические кислоты или основания, молекулы и ионы которых имеют разную окраску.

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

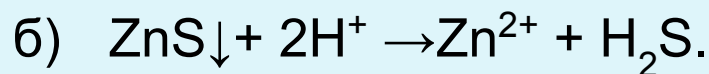


Решение. а) $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}\downarrow$.

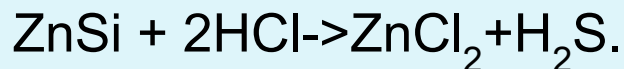
Если в сокращенном ионном уравнении присутствуют ионы, значит, этот ион входил в состав сильного растворимого в воде электролита (например, Cl^- - в состав HCl ; NaCl , но не PbCl_2). Выбирая электролиты таким образом, можно составить одно из возможных молекулярных уравнений; например:



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.



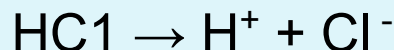
Кислота - сильный электролит, должна образовывать с ионом цинка растворимую соль (например, ZnCl_2):



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:

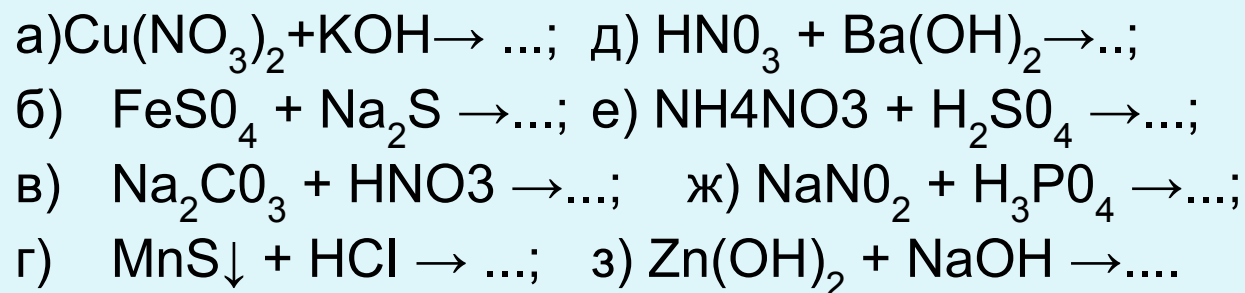
$$\begin{aligned} C_{\text{H}^+} &= C_M(\text{HCl}) = 0,1 \text{ М}; \\ \text{pH} &= -\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-1}) = 1. \end{aligned}$$

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

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

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

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



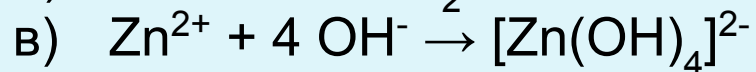
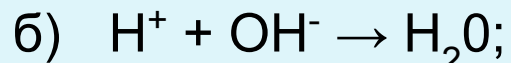
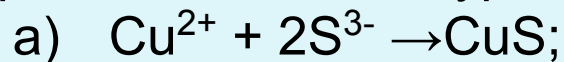
2. Можно ли приготовить растворы, содержащие одновременно следующие вещества:

- 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:



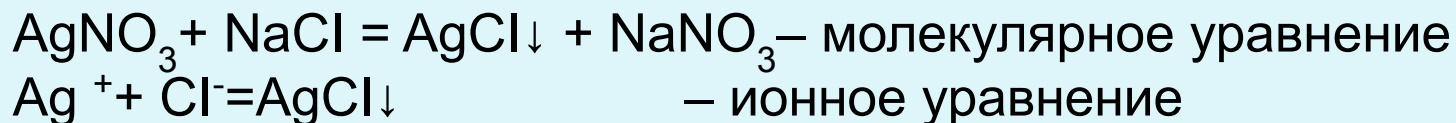
Известно, что равновесие в ионно-обменных реакциях в растворах смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений. Направление реакций ионного обмена между двумя электролитами в растворе определяется возможностью образования между их ионами малорастворимого, малодиссоциированного, а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

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

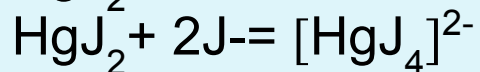
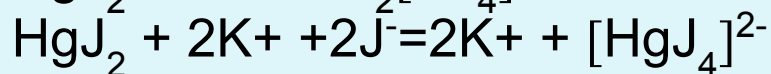
а) сильные электролиты следует писать в виде отдельных составляющих их ионов, либо именно в таком состоянии они находятся в растворе;

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:

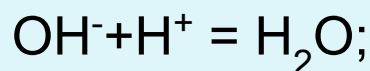
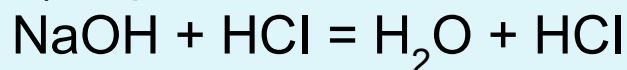


Образование комплексного иона:

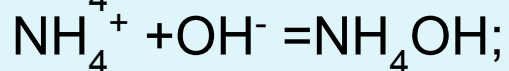
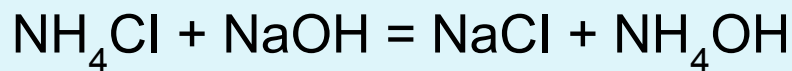


Образование слабых электролитов:

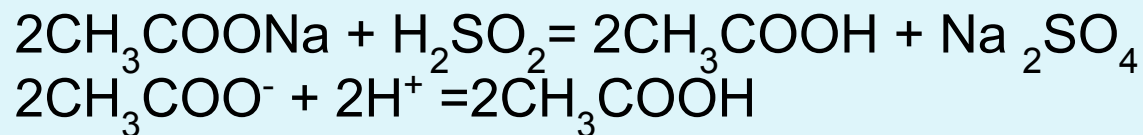
а) образование воды



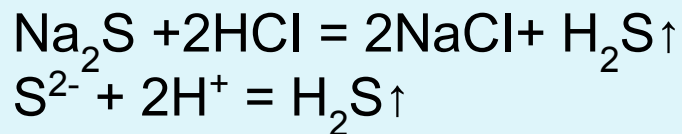
б) Образование слабого основания:



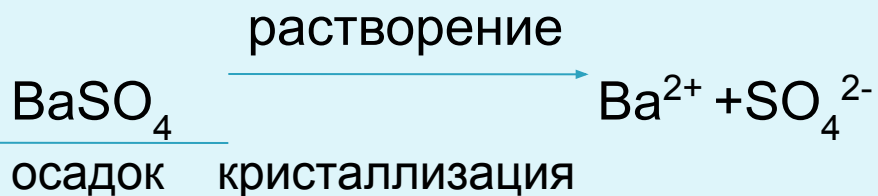
в) Образование слабой кислоты:



г) Образование газов:



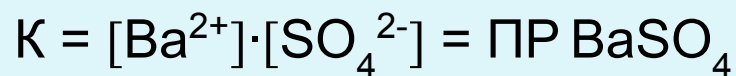
Абсолютно нерастворимых веществ нет. В насыщенном растворе малорастворимого электролита, например BaSO_4 , находящегося в соприкосновении с твердой фазой, непрерывно протекают два противоположных процесса. В состоянии равновесия, когда оба процесса протекают с одинаковой скоростью, образовавшаяся гетерогенная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



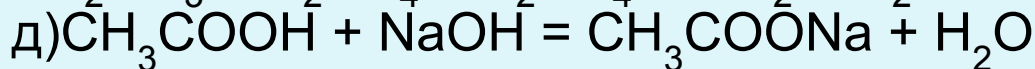
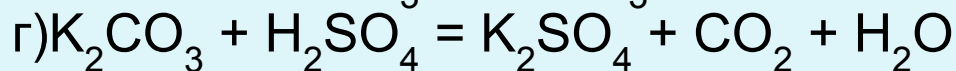
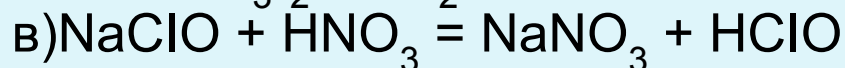
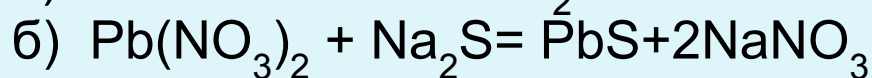
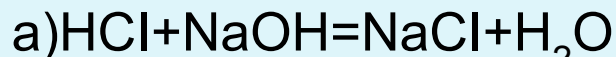
и составляет $1,1 \cdot 10^{-10}$ при 25°C . Чем больше величина ПР, тем больше растворимость.

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.

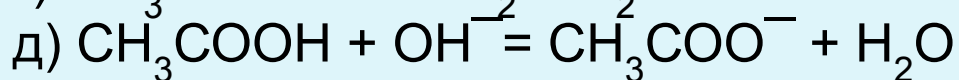
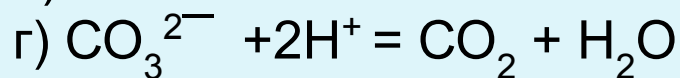
Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ:
а) HCl и NaOH; б) $Pb(NO_3)_2$ и Na_2S ; в) NaClO и HNO_3 ; г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и NaOH.

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:

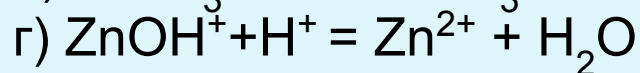
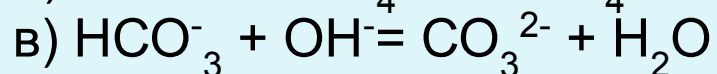
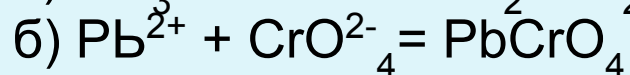
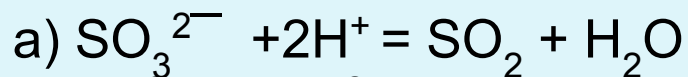


Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, ибо в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H_2O , HClO), осадка (PbS), газа (CO_2).

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:

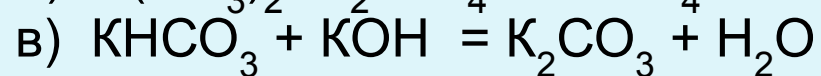
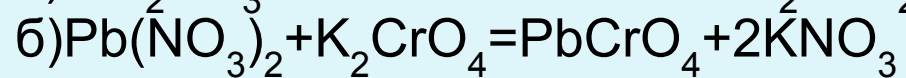
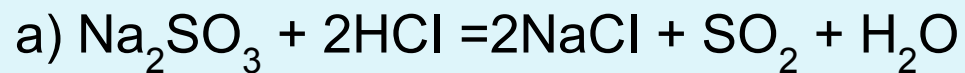


Пример 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



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.

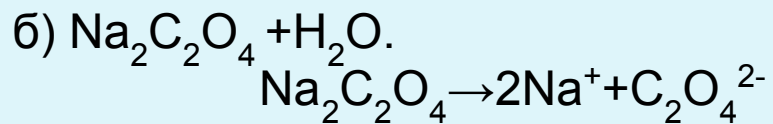
а) $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

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



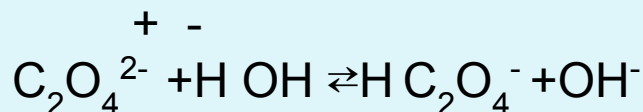
В составе соли нет ионов-остатков слабых кислот или слабых оснований. Гидролиз такой соли не идет, реакция среды не изменяется $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \neq$.

Среда нейтральная, $\text{pH}=7$.



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

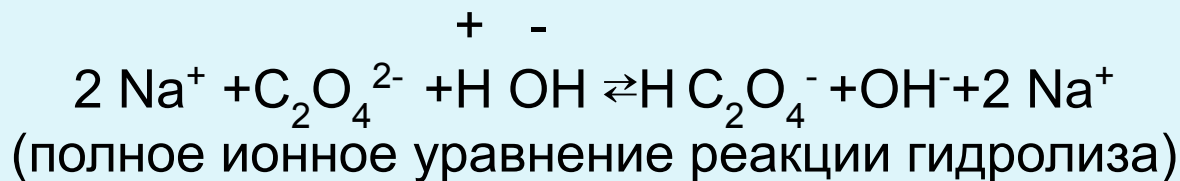
В гидролизе участвует анион слабой кислоты, который реагирует с одной молекулой, присоединяя один ион водорода.



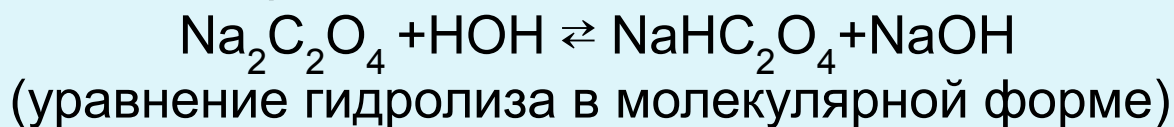
(уравнение реакции гидролиза в сокращенной ионной форме)

(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:

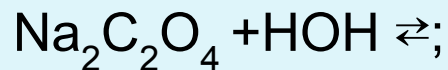


Для того чтобы записать уравнение реакции гидролиза в молекулярной форме, объединим ионы в молекулы в соответствии с их зарядами:

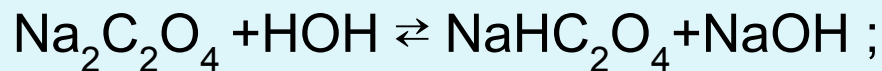
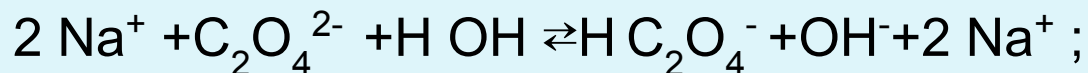
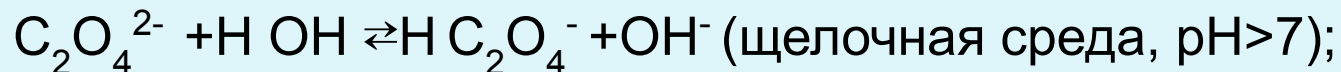


Из сокращенного ионного уравнения гидролиза видно, что в растворе накапливаются ионы OH^- , т.е. среда щелочная, $\text{pH} > 7$.

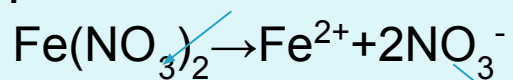
Если опустить все рассуждения, уравнение реакции гидролиза $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно записать следующим образом:



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



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



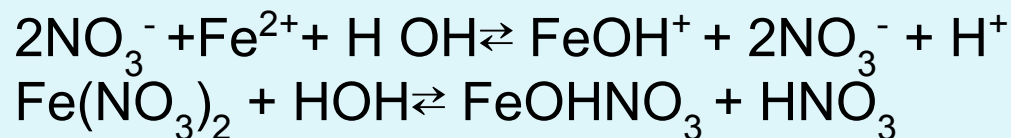
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	HNO_3
слабое	сильная
основание	кислота

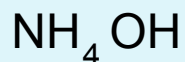
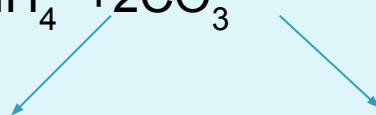
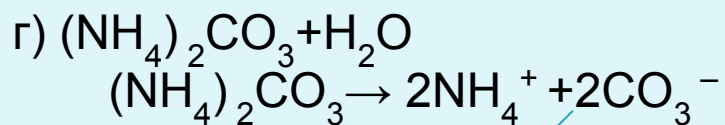
В гидролизе принимает участие ион Fe^{2+} , который связывает ион OH^- из воды;

+ -

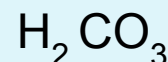
гидролиз по катиону: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$ (кислая среда, $\text{pH} < 7$);

+ -



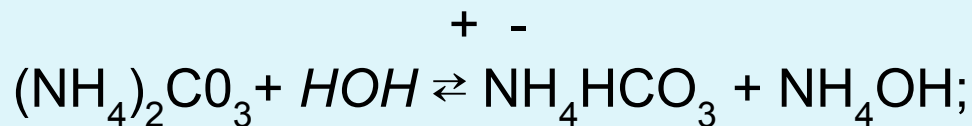
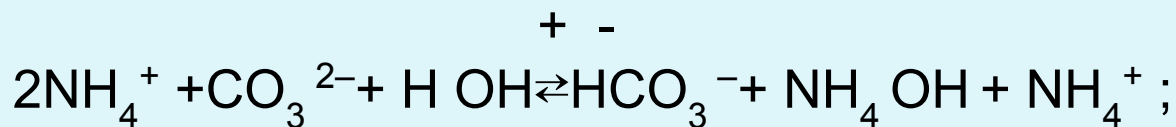


слабое
основание



слабая
кислота

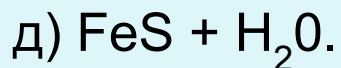
Гидролиз такой соли идет одновременно и по катиону, и по аниону:



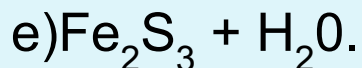
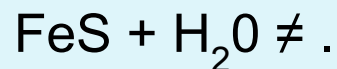
(Так как в молекуле воды только один ион OH^- , то на первой ступени гидролиза связывается только один ион NH_4^+)

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

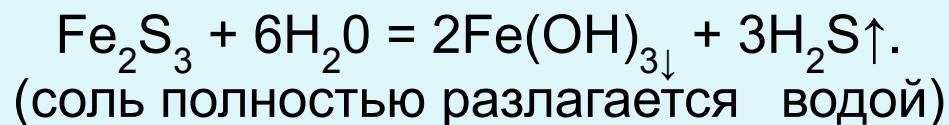
Так как в процессе гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не образуется свободных ионов H^+ и OH^- , а только молекулы или ионы слабых кислот и оснований (в данном случае - NH_4OH и HCO_3^-), то реакция среды близка к нейтральной и определяется более точно силой образовавшихся кислоты и основания.



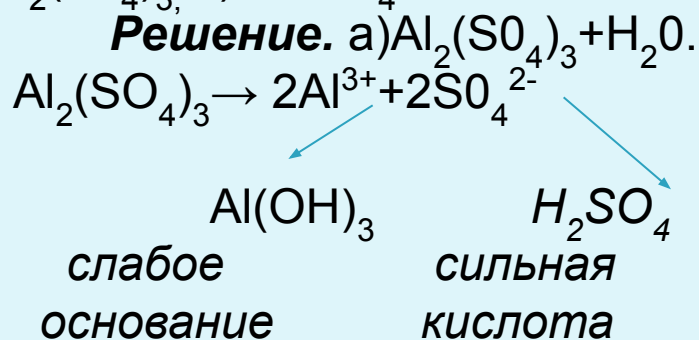
Так как FeS в воде нерастворима, гидролиз ее не идет.



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:

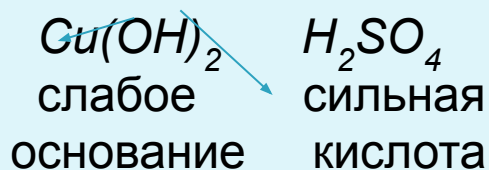
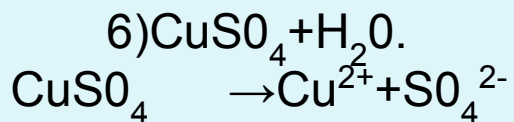
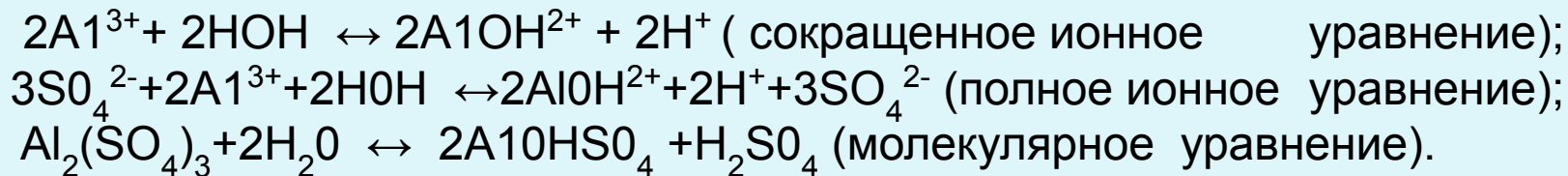


Пример. Запишите уравнения реакций гидролиза следующих солей:
а) $Al_2(SO_4)_3$; б) $CuSO_4$

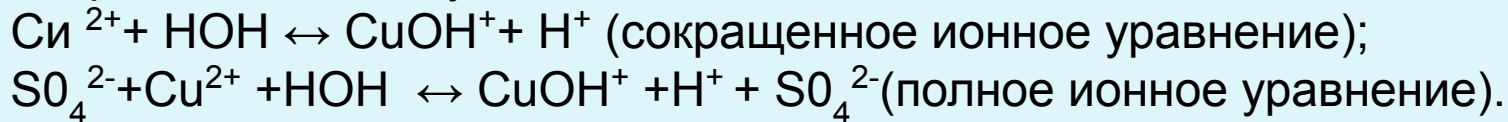


Гидролиз соли идет по катиону: $Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+$

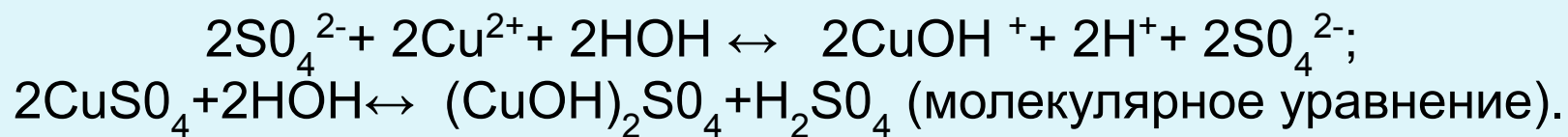
Так как в состав молекулы сульфата алюминия входят два иона Al , а сокращенное ионное уравнение записано для одного иона, то при составлении полного ионного уравнения сокращенное ионное уравнение надо удвоить (умножить на 2).



Гидролиз по катиону:

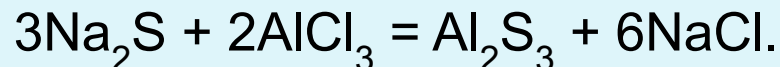


В правой части полного ионного уравнения присутствуют 2 катиона (CuOH^+ и H^+) и только один анион (SO_4^{2-}). Объединить их в одну молекулу невозможно, так как в состав одной молекулы не могут входить одновременно ионы H^+ и OH^- . Для того чтобы составить молекулярное уравнение гидролиза сульфата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

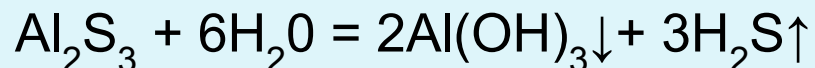


Пример. Запишите уравнения реакций, которые происходят при смешивании водных растворов Na_2S и AlCl_3 .

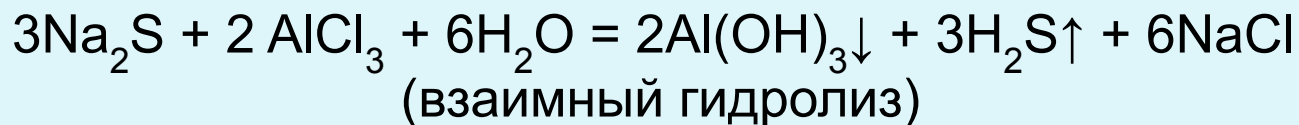
Решение. При смешивании водных растворов сульфида натрия и хлорида алюминия идет реакция обмена:



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:



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 ступени 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., Троценко А.Т. Органическая химия М.: Высш. Шк., 1981

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