

Теория электролитической диссоциации

Электролиты - вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

➤ **Кислоты**

➤ **Основания**

➤ **Соли**

➤ **Оксиды металлов (расплавы)**

Для электролитов характерны *ионные или ковалентные полярные связи.*

Неэлектролиты - вещества, которые не проводят электрический ток.

➤ Большинство органических веществ (спирт, ацетон, бензин, сахар, масло и другие).

➤ Некоторые неорганические вещества (дистиллированная вода, углекислый газ, кислород).

Для неэлектролитов характерны ковалентные неполярные или малополярные химические связи.

Электролитическая диссоциация (ЭД) – процесс распада молекул электролита на ионы в растворе (под действием молекул воды – полярного растворителя) или расплаве.

Теория электролитической диссоциации 1887 г.



*Аррениус Сванте
(1859–1927)*

Основные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций.

На основании своих исследований (1882–1883) высказал идею об электролитической диссоциации.

Основные положения ТЭД

1. Электролиты (соли, кислоты, основания) – это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.
2. Электролиты в водных растворах диссоциируют (распадаются) на катионы (положительно заряженные ионы) и анионы (отрицательно заряженные ионы).

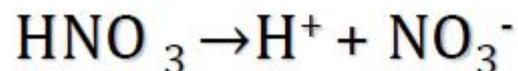
Основные положения ТЭД

3. Причиной диссоциации электролитов является их взаимодействие с молекулами воды (гидратация) и образование гидратированных ионов.

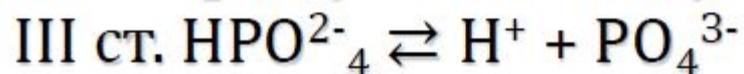
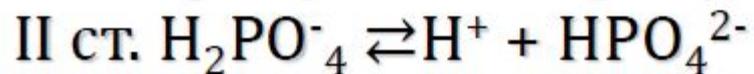
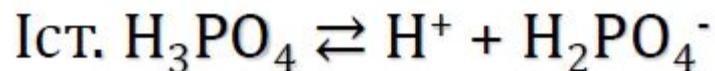
4. Электролиты делятся на сильные и слабые.

5. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: катионы – к катоду, анионы – к аноду.

Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве катионов только ионы водорода.

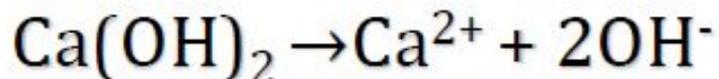


Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

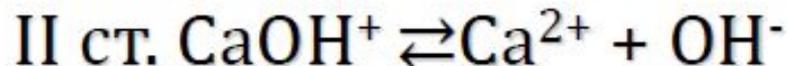
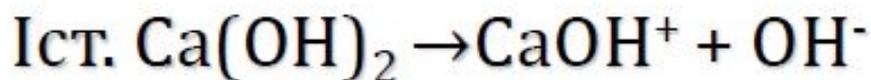


Диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по первой ступени, в меньшей степени по второй и лишь в незначительной степени – по третьей.

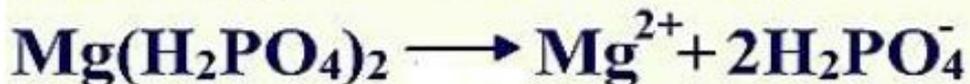
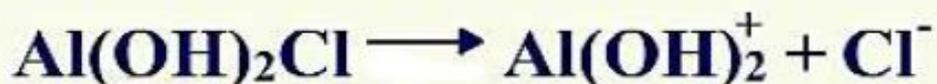
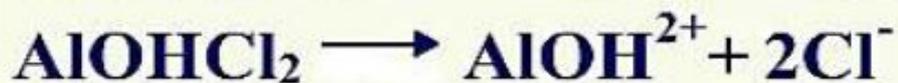
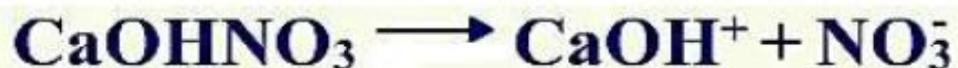
Основания – это электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы OH^- .



Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:

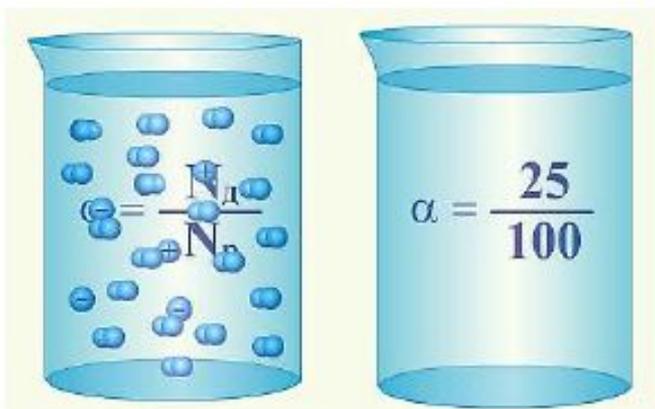


Соли– это электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков.



**Сильные и слабые
электролиты.
Степень и константа
диссоциации.**

Степень электролитической диссоциации α – это отношение числа распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу растворенных молекул (N).



$$\alpha = \frac{n_{\text{расп.}}}{N_{\text{общ.}}}$$

n – число диссоциированных молекул

N – общее число молекул, введенных в раствор

Электролиты (по α)



Сильные

$\alpha > 30\%$

Средние

$30\% > \alpha > 3\%$

Слабые

$\alpha < 3\%$

Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы.

Поэтому в уравнениях диссоциации сильных электролитов ставят знак равенства (\rightarrow или $=$).

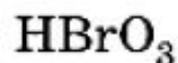
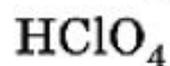
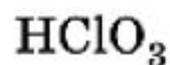
К сильным электролитам относятся:

- почти все растворимые соли;
- многие неорганические кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI ; HClO_4
- основания, образованные щелочными металлами (LiOH , NaOH , KOH и т.д.) и щелочно-земельными металлами (Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2).

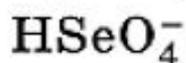
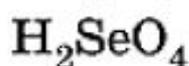
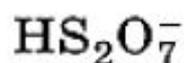
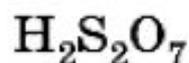
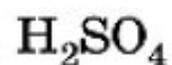
Сильные кислоты

Кислородсодержащие кислоты

VIIA



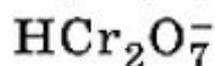
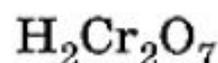
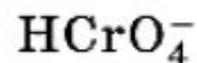
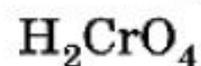
VIA



VIA



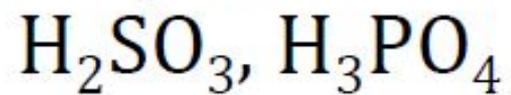
Б-группы



Бескислородные кислоты



Электролиты средней силы (\rightleftharpoons)



Слабые электролиты в водных растворах лишь частично (обратимо) диссоциируют на ионы.

Поэтому в уравнениях диссоциации слабых электролитов ставят знак обратимости (\rightleftharpoons).

К слабым электролитам относятся:

- почти все органические кислоты;
- вода;
- некоторые неорганические кислоты: H_2S , HF , H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SiO_3 и др.;
- нерастворимые гидроксиды металлов: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Слабые кислоты

Кислородсодержащие кислоты

| IVA | VA | VIA | VIIA |
|----------------------------------|----------------------------|---|-----------------|
| H_2CO_3 | HNO_2 | $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | HClO |
| HCO_3^- | H_3PO_4 | HSO_3^- | HClO_2 |
| HCOOH | H_2PO_4^- | H_2SeO_3 | HBrO |
| CH_3COOH | HPO_4^{2-} | HSeO_3^- | |
| $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | H_3AsO_4 | H_2TeO_3 | |
| HC_2O_4^- | H_2AsO_4^- | HTeO_3^- | |
| H_2SiO_3 | HAsO_4^{2-} | | |

Бескислородные кислоты

| | | | |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| H_2S | H_2Se | H_2Te | HF |
| HS^- | HSe^- | HTe^- | HCN |

Константа диссоциации слабых электролитов



$$K_{\text{д}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

Чем больше $K_{\text{д}}$, тем больше ионов в растворе, тем сильнее электролит

Факторы, влияющие на степень диссоциации. α зависит:

- 1. От температуры раствора.** С увеличением t увеличивается α (т.к. диссоциации - процесс эндотермический, нагревание смещает равновесие вправо, в сторону продуктов диссоциации).
- 2. От природы растворителя.** Более полярный растворитель способствует усилению диссоциации.

Факторы, влияющие на степень диссоциации. α зависит:

3. От концентрации электролита. При уменьшении концентрации (т.е. при разбавлении) степень диссоциации слабых электролитов также увеличивается.

4. От влияния одноименного иона (по принципу Ле Шателье).

Может ли быть малорастворимое вещество сильным электролитом?

Сульфат бария - сильный электролит (хотя и малорастворимый), т.к. в растворе над осадком есть ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} , и практически нет недиссоциированных молекул BaSO_4 .

**Ионное произведение воды.
Понятие о рН раствора.**

Понятие об амфотерности

Амфотерные соединения - реагируют одновременно и с кислотами и щелочами.

Неорганические: амфотерные оксиды (оксиды металлов со с.о.+3, +4; ZnO , BeO , SnO , PbO) и амфотерные гидроксиды.

Органические: аминокислоты.

Вода - слабый амфотерный электролит



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Ионное произведение воды

Величина, равная произведению концентраций протонов и гидроксид-ионов, называется ионным произведением воды.

При 25 °C

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{в}} = 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Водородный показатель (рН)- это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

При 25 °С (стандартных условиях)

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Среда раствора

Нейтральная среда: $\text{pH} = 7$, $[\text{H}^+] = 10^{-7}$

Кислотная среда: $\text{pH} < 7$, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$
 $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$

Щелочная среда: $\text{pH} > 7$, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$
 $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

Понятие об индикаторах

Кислотно-основные индикаторы — органические соединения, способные изменять цвет в растворе при изменении кислотности (рН).

Таблица 18. Важнейшие индикаторы и интервал рН перехода их окраски в растворе

| Индикаторы | Интервал рН перехода окраски | Окраска индикатора | | |
|--------------|------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | в кислой среде | в щелочной среде | в нейтральной среде |
| Лакмус | 5–8 | Красная (рН < 5) | Синяя (рН > 8) | Фиолетовая |
| Метилоранж | 3,2–4,4 | Красная (рН < 3,1) | Желтая (рН > 4,4) | Желтая |
| Фенолфталеин | 8,3–10 | Бесцветная (рН < 8) | Малиновая (рН > 10) | Бесцветная |

Гидролиз неорганических и органических соединений

1. Гидролиз неорганических соединений

Гидролиз – реакция обменного взаимодействия химического вещества с молекулами воды.

Слово «**гидролиз**» означает разложение водой («гидро» вода, «лизис» - разложении).

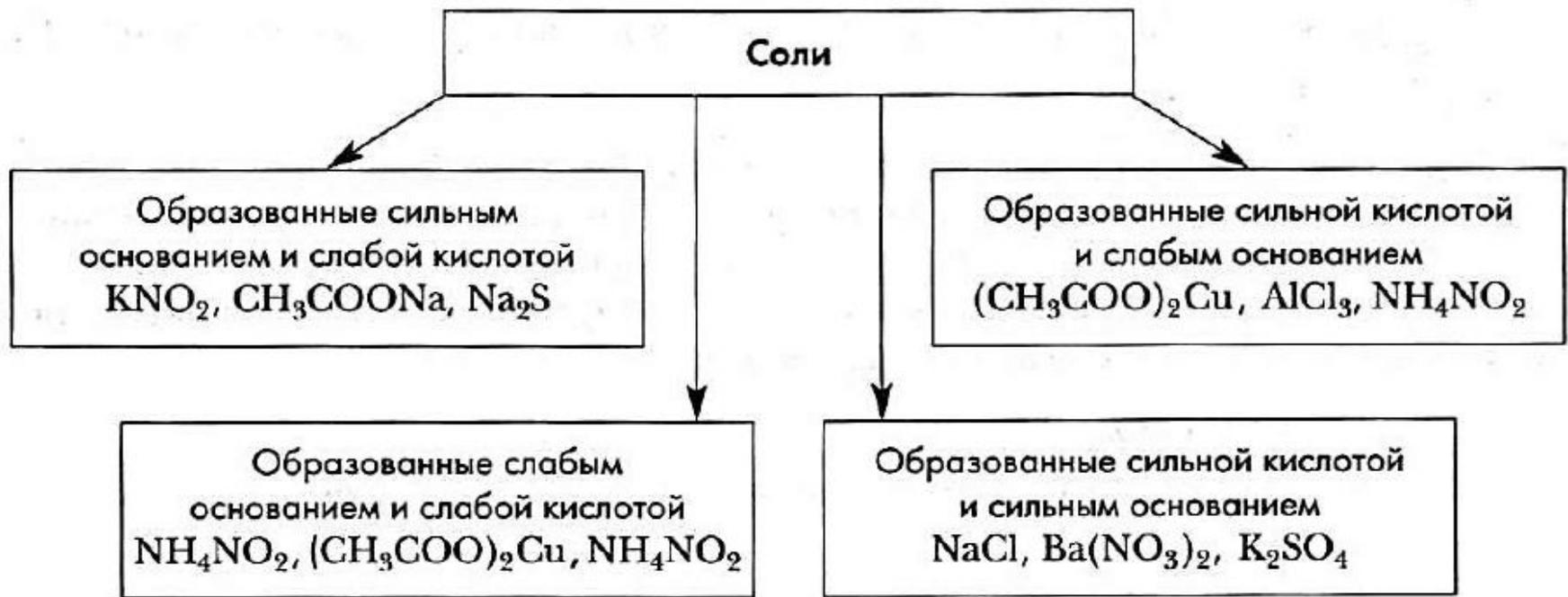
Гидролиз солей – процесс взаимодействия ионов соли с молекулами воды, приводящий к образованию слабого электролита.



NaOH –основание

H₂CO₃ –кислота

Типы солей

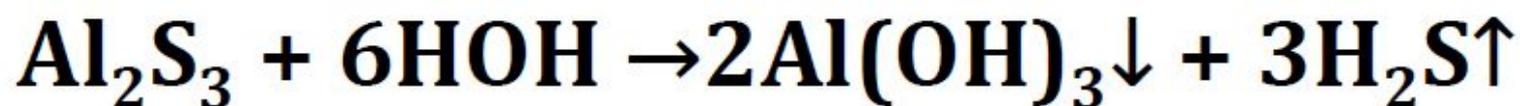


Гидролизу подвергаются:

I. Растворимые соли, в состав которых входит хотя бы один слабый ион (обратимый гидролиз):

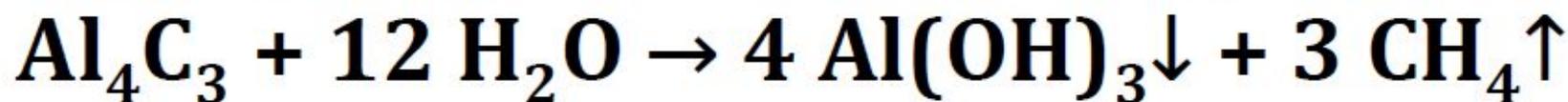
1. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой FeCl_2 , NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgSO_4 (гидролиз по катиону).
2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой Na_2CO_3 , K_2S , Na_2SO_3 (гидролиз по аниону).
3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой NH_4NO_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (гидролиз по катиону и аниону).

II. Соли, напротив которых в таблице растворимости стоит прочерк, подвергаются необратимому гидролизу :



карбид кальция

ацетилен



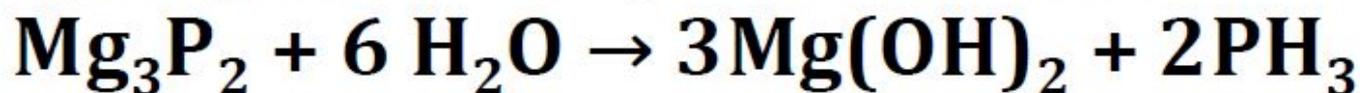
карбид алюминия

метан



хлорид кремния

кремневая кислота



фосфид магния

фосфин

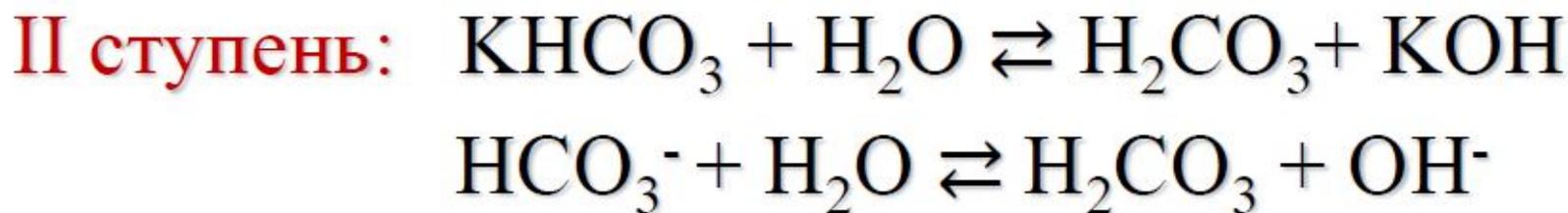
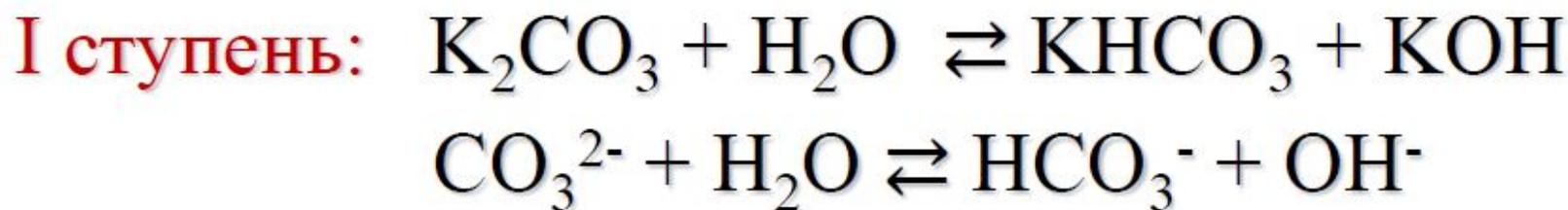
Гидролизу не подвергаются:

1. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой KBr , $NaCl$, $NaNO_3$ гидролизу не подвергаются. Среда нейтральная $pH=7$

2. Нерастворимые соли.

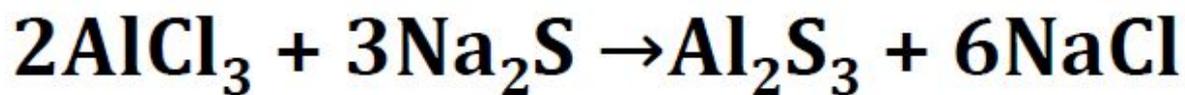
Ступенчатый гидролиз:

Если в растворе находятся ионы с зарядами 2+, 3+, 2-, 3-, то гидролиз происходит ступенчато. В обычных условиях гидролиз идет в основном по I ступени.

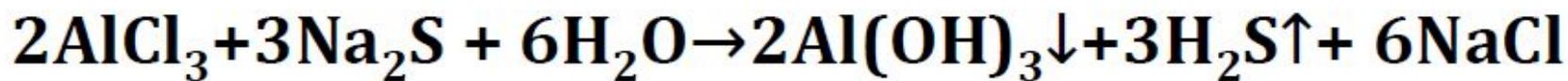


Взаимное усиление гидролиза:

При взаимодействии растворов солей, гидролизованных по катиону и солей, гидролизованных по аниону, может наступить взаимное усиление гидролиза, которое приведет к образованию слабого основания и слабой кислоты:



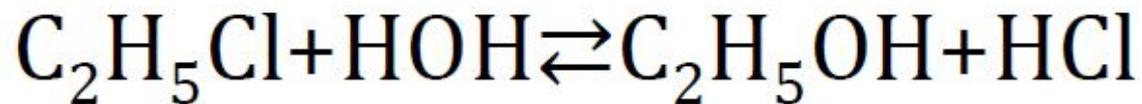
(так могло бы быть)



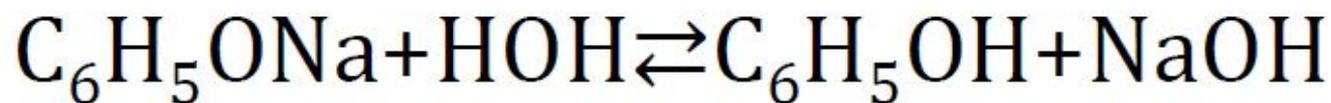
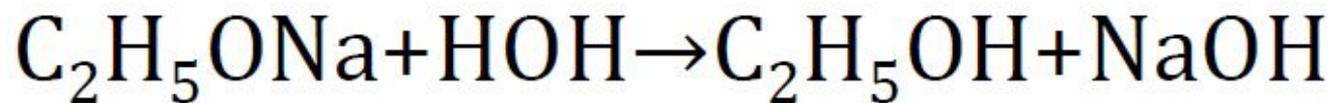
(фактически)

2. Гидролиз органических соединений

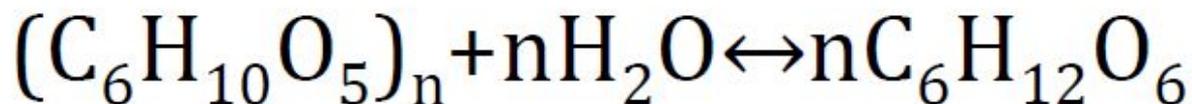
1. Гидролиз галогеналканов:



2. Гидролиз алкоголятов и фенолятов:



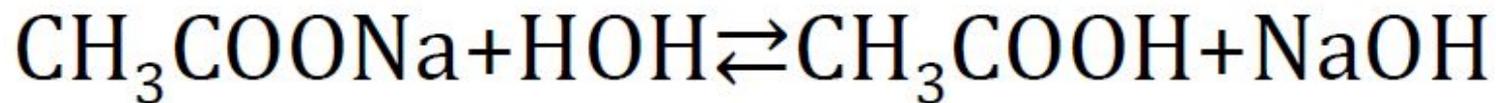
3. Гидролиз углеводов:



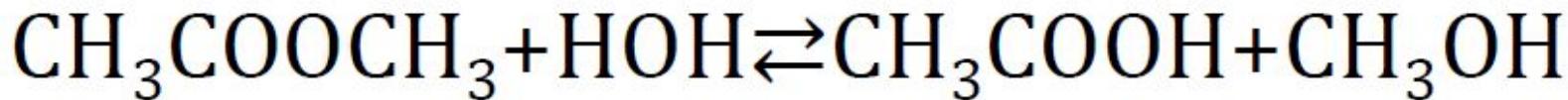
4. Гидролиз белков: до аминокислот

5. Гидролиз АТФ.

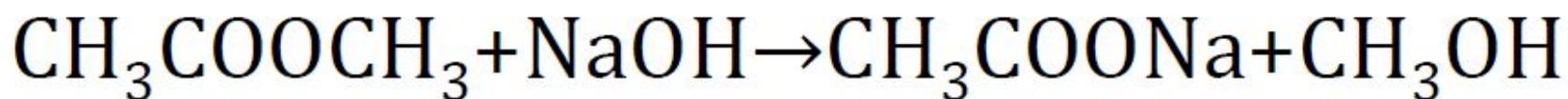
7. Гидролиз солей органических кислот



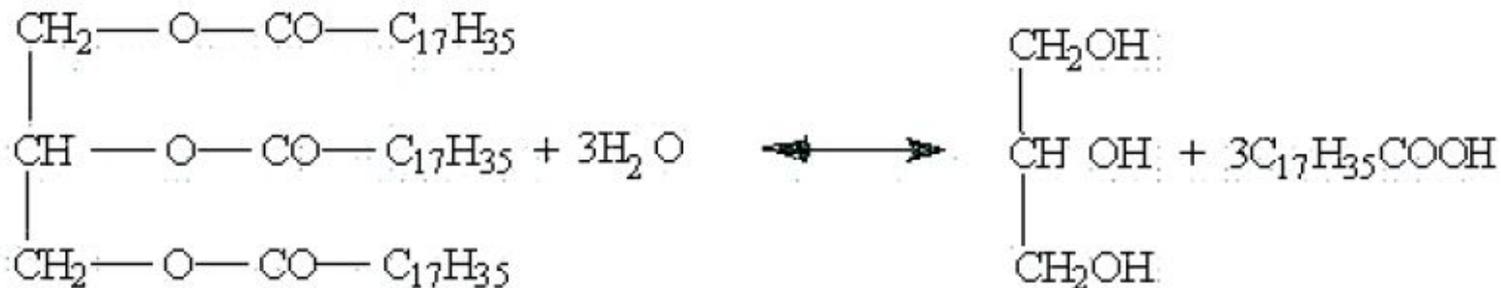
8. Гидролиз сложных эфиров



Щелочной гидролиз:



9. Гидролиз жиров



Значение гидролиза:

- Получение мыла (гидролиз жиров).
- Процессы гидролиза лежат в основе жизнедеятельности организмов.
- Производство органических веществ.

Факторы, влияющие на степень гидролиза

Гидролиз – обратимая реакция, то на состояние равновесия гидролиза влияют температура, концентрации участников реакции, добавки посторонних веществ (по принципу Ле Шателье).

Если в реакции не участвуют газообразные вещества, то давление практически не влияет.

1. Температура.

Опыт. Усиление гидролиза солей при нагревании

Т.к. реакция гидролиза эндотермическая, повышение температуры смещает равновесие в системе вправо, степень гидролиза возрастает.

2. Концентрация продуктов гидролиза.

Повышение концентрации H^+ или OH^- смещает равновесие влево, степень гидролиза уменьшается.

3. Разбавление.

При разбавлении равновесие смещается вправо, степень гидролиза возрастает.

4. Концентрация соли.

Концентрация соли уменьшает степень гидролиза. Рассмотрение этого фактора приводит к парадоксальному выводу: равновесие в системе смещается вправо, в соответствии с принципом Ле Шателье, но степень гидролиза уменьшается.

5. Добавки посторонних веществ могут влиять на положение равновесия в том случае, когда эти вещества реагируют с одним из участников реакции.

При добавлении к раствору сульфата меди



раствора гидроксида натрия, содержащиеся в нем OH^- будут взаимодействовать с ионами водорода. В результате их концентрация уменьшится, и, по принципу Ле Шателье, равновесие в системе сместится вправо, степень гидролиза возрастет.

Пример $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Соль гидролизуется по катиону. Усилить гидролиз этой соли можно, если:

- нагреть или разбавить раствор водой;
- добавит раствор щёлочи (NaOH);

Ослабить гидролиз этой соли можно, если:

- растворение вести на холоду;
- готовить как можно более концентрированный раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;
- добавить к раствору кислоту, например HCl