

При растворении в воде, как в одном из полярных растворителей, вещества претерпевают значительные изменения, в ряде случаев это проявляется в электрической проводимости.

Вещества придают раствору электропроводимость, если они состоят из ионов или из молекул, способных при растворении распадаться на ионы. Такие соединения называются *электролитами*.

Электролитами являются растворы большинства неорганических соединений (солей, кислот, оснований).

Вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, называются *неэлектролитами*.

К неэлектролитам относятся: химически чистая вода, водные растворы большинства органических соединений (спиртов, альдегидов, кетонов, углеводов)

Процесс распада вещества на ионы называют *электролитической диссоциацией*.

В результате диссоциации образуются *катионы* (положительно заряженные ионы) и *анионы* (отрицательно заряженные ионы), суммарный заряд которых равен нулю.

Каждый ион в водном растворе окружён гидратной оболочкой, состоящей из молекул воды, чтобы показать её наличие в уравнение вводят аq:



Для удобства в уравнении воду можно не указывать:



В растворах электролитов наблюдается отклонение от законов Рауля и Вант Гоффа.

Был введен поправочный коэффициент , который называется изотоническим коэффициентом (i). Он характеризует отклонение от законов идеальных растворов в следствии электролитической диссоциации.

$$i = 1 + (n - 1) \alpha,$$

где n – число ионов,

α – степень диссоциации.

$$p = i \cdot p_0 \cdot n / (n + N)$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot C_m$$

$$\Delta t_{\text{крист.}} = i \cdot K \cdot C_m$$

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_m \cdot R \cdot T$$

Сила электролита, его способность распадаться на ионы, может быть охарактеризована при помощи **степени диссоциации (α)**.

Степень диссоциации показывает отношение молярной концентрации продиссоциировавших молекул (C_D) к исходной молярной концентрации растворённых молекул (C_0).

$$\alpha = C_D / C_0 \quad (1)$$

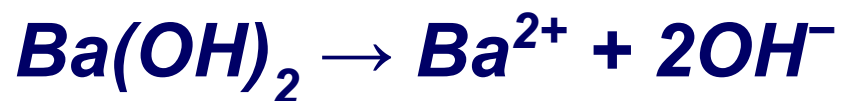
Степень диссоциации может быть выражена в долях или процентах.

Степень диссоциации сильных электролитов

принимает значения от 100% до 33%

К сильным электролитам относятся растворимые основания, кроме гидроксида аммония, соли, некоторые кислоты (например, HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_4 , HClO_3 , HMnO_4 , H_2SeO_4 и т.д.).

Сильные электролиты диссоциируют полностью и в растворе находятся в виде ионов. Процесс диссоциации сильного электролита принято считать необратимым.



При $\alpha < 3\%$ электролиты – слабые,
при значениях α от 3% до 33% - средней силы.

Слабыми электролитами являются трудно растворимые основания, NH_4OH , некоторые кислоты (например, H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SiO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HOCl , HF , HCN и т.д.).

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 является средним по степени диссоциации электролитом.

В растворах слабых и средних по силе электролитов устанавливается равновесие между образующимися ионами и недиссоциировавшими молекулами.



Равновесие реакции диссоциации слабых электролитов характеризуется константой равновесия – **константой диссоциации (K_D)**:

$$K_D = \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{NO}_2^-]$ – равновесные концентрации ионов, моль/л;

$[\text{HNO}_2]$ – равновесная концентрация недиссоциировавших молекул, моль/л.

**Электролит считается сильным при $K_D > 10^{-2}$.
Значение константы диссоциации не зависит от концентрации электролита, а зависит от его природы и температуры.**

Закон разбавления Оствальда

степень диссоциации слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

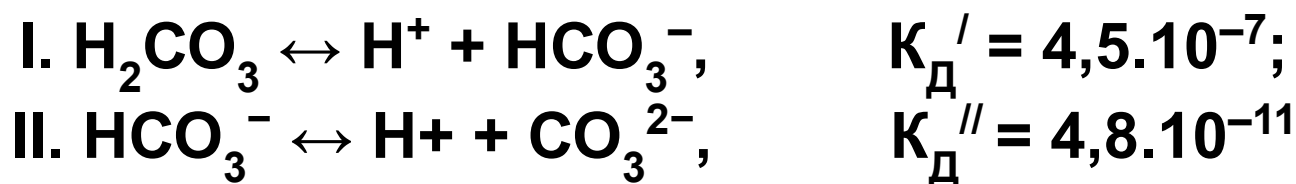
$$K_d = \alpha^2 C_0 / (1 - \alpha)$$

где C_0 – молярная концентрация раствора.

Если $\alpha < 0,01$, то для расчётов можно использовать приближённое соотношение:

$$K_d = \alpha^2 C_0$$

В случае наличия в молекуле двух или более связей, которые ионизируются с последующей диссоциацией, процесс распада на ионы протекает ступенчато и для каждой ступени определяется значение константы диссоциации, например,



При этом константа диссоциации для каждой последующей стадии всегда меньше, чем для предыдущей, т.к. увеличение заряда диссоциирующей частицы затрудняет выход из неё иона с противоположным зарядом.

РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Реакции, заключающиеся в обмене ионами между различными электролитами, называются реакциями ионного обмена, например,

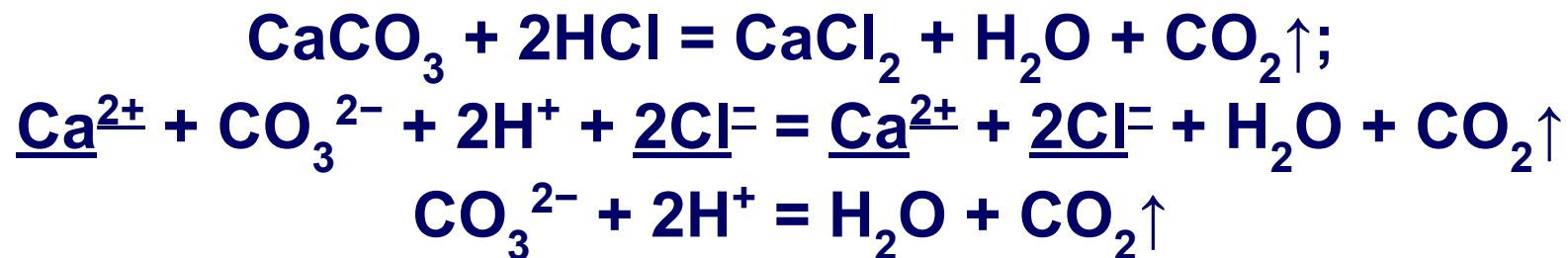


Отличительной чертой обменных реакций является сохранение элементами всех веществ степеней окисления. Эти реакции протекают с высокими скоростями.

При обменных взаимодействиях в растворах электролитов равновесие смещается в сторону образования трудно растворимых, газообразных или малодиссоциирующих веществ. Такие реакции протекают практически до конца.

Сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их в форме ионно-молекулярных уравнений.

В таких уравнениях слабые электролиты, мало растворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а находящиеся в растворе сильные электролиты – в виде составляющих их ионов.



Тщательно очищенная от посторонних примесей вода обладает незначительной электрической проводимостью. Это может быть объяснено тем, что молекулы воды частично распадаются на ионы, т.е. H_2O является слабым электролитом.



или упрощенно



Применяя закон действия масс к процессу диссоциации воды, имеем:

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

где $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации (величина табличная).

Обозначая $K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ через $K_{\text{в}}$, получаем:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

где $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды.

Ионное произведение воды (K_w) показывает, чему равно произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде.

Значение K_w зависит только от температуры. Установлено, что при 22°C ионное произведение воды $K_w = 10^{-14}$.

Так как в соответствии с уравнением диссоциации концентрации ионов H^+ и OH^- в воде одинаковы, то их можно определить

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы H^+ являются носителями кислотных свойств, а ионы OH^- - носителями основных свойств.

Раствор нейтральный, если $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л;
кислотный, если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л;
щелочной, если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л.

При изменении кислотности раствора ионное произведение воды остается постоянным:

при подкислении раствора повышается концентрация ионов водорода, но во столько же раз уменьшается концентрация гидроксил-ионов;

при подщелачивании раствора возрастает концентрация гидроксильных ионов, но соответственно уменьшается концентрация ионов водорода.

Оперировать числами с отрицательным показателем степени неудобно, поэтому введена особая единица измерения концентрации ионов водорода, называемая водородным показателем и обозначаемая рН.

Водородным показателем рН называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе.

$$pH = - \lg [H^+]$$

Водородный показатель определяет характер реакции раствора.

При 22⁰С в нейтральной среде рН = 7,
в кислой среде рН < 7 и в щелочной среде рН > 7.

Отрицательный десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов называется гидроксильным показателем и обозначается рОН.

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

При 22⁰С в нейтральной среде рОН = 7,
в кислой среде рОН > 7 и в щелочной среде рОН < 7.

Из выше сказанного следует, что с увеличением кислотности раствора значение рН уменьшается, значение рОН возрастает, а их сумма всегда равна 14.

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

ПРИМЕР: *Рассчитать рН раствора и определить характер среды, если $[OH^-] = 10^{-8}$.*

РЕШЕНИЕ:

1) $pOH = - \lg [OH^-] = - \lg [10^{-8}] = 8$

2) $pH + pOH = 14$, отсюда $pH = 14 - pOH = 14 - 8 = 6$.

Так как $pH < 7$, следовательно, раствор имеет кислую среду.

ОТВЕТ: $pH = 6$, среда кислая.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

При растворении некоторых солей в воде нарушается равновесие процесса диссоциации воды и, соответственно, изменяется рН среды. Это объясняется тем, что соли реагируют с водой.

Гидролиз солей – химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых солей или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением рН среды.

1) Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 и др.).

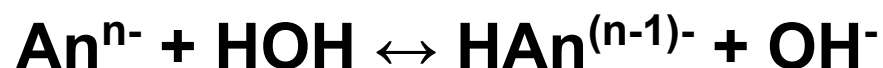


Как видно, в растворе нет избыточных ионов H^+ или OH^- по сравнению с их содержанием в воде. Кроме того, никаких других слабодиссоциирующих или труднорастворимых соединений не образуется.

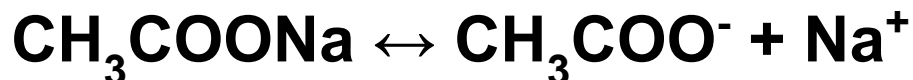
Вывод: соли, образованные сильными кислотами и основаниями гидролизу не подвергаются, а реакция растворов этих солей такая же, как и в воде, нейтральная ($\text{pH}=7$).

2) Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием (Na_2CO_3 , K_2S , CH_3COONa и др.)

Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием гидролизуются по аниону (An^{n-}). При этом анионы соли связывают ионы H^+ , а в растворе накапливаются ионы OH^- , что обуславливает щелочную среду ($\text{pH} > 7$):



(при $n=1$ образуется HAn – слабая кислота).



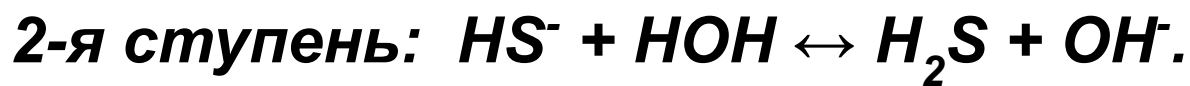
где Na^+ -катион сильного основания, CH_3COO^- - анион слабой кислоты.



- **Гидролиз солей, образованных двух- и трехосновными слабыми кислотами и сильными основаниями, протекает ступенчато.**



K^+ - катион сильного основания, S^{2-} - анион слабой кислоты.



Образующиеся по первой ступени гидролиза ионы OH^- значительно снижают вероятность гидролиза по следующей ступени.

3) Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl и др.)

Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием гидролизуются по катиону (Kat^{n+}). При этом катионы соли связывают ионы OH^- , а в растворе накапливаются ионы H^+ , что обуславливает кислую среду раствора ($\text{pH} < 7$):



(при $n=1$ образуется KatOH – слабое основание).



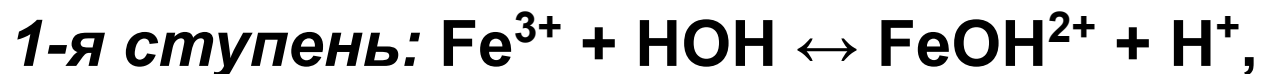
- Cl^- - анион сильной кислоты, NH_4^+ - катион слабого основания.**



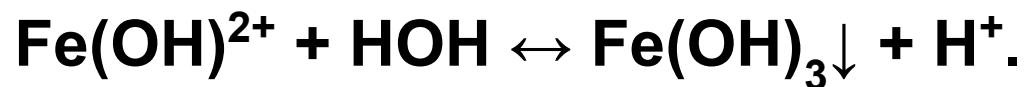
Гидролиз солей, образованных слабыми двух- и трехкислотными основаниями и сильными кислотами протекает ступенчато.



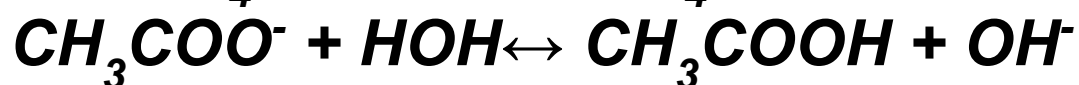
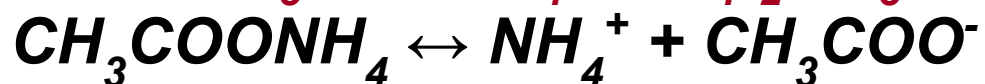
- Fe^{3+} - катион слабого основания, Cl^- - анион сильной кислоты.



Третья стадия – реакция полного гидролиза хлорида железа (III) – протекает только при кипячении раствора:



4) Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Al_2S_3 и др.)



Оба процесса усиливают друг друга за счет практически необратимого связывания ионов H^+ и OH^- ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$); одновременно протекает гидролиз и по катиону, и по аниону:



Если константы диссоциации основания и кислоты близки по значению, то реакция раствора остается практически нейтральной, если же они различаются на несколько порядков, то среда может быть слабокислой или слабощелочной – в зависимости от силы кислоты и основания.

Гидролиз солей можно усилить, то есть сместить химическое равновесие процесса гидролиза вправо (используя принцип Ле-Шателье) :

- 1) разбавлением раствора соли (увеличением концентрации молекул воды);**
- 2) нагреванием раствора, т.к. сам процесс гидролиза является эндотермическим;**
- 3) уменьшением концентрации продукта гидролиза;**
- 4) связыванием одного из продуктов гидролиза в труднорастворимое соединение или удалением одного из продуктов гидролиза (например, в виде газа).**

- **ПРИМЕР** Опишите поведение в воде соли $Al(NO_3)_3$, рассмотрите равновесие в ее растворе при добавлении следующих веществ: а) HNO_3 , б) $NaOH$, в) K_2SO_3 .



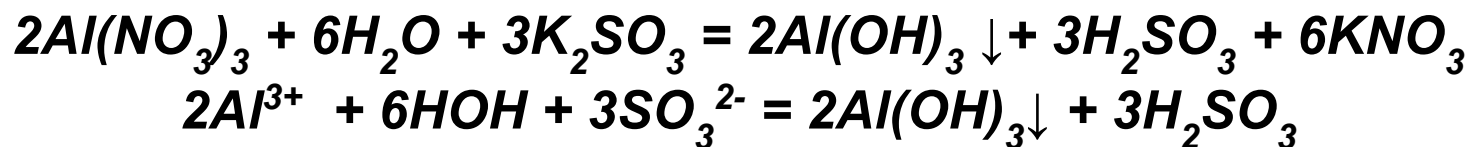
Рассмотрим равновесие в растворе данной соли при добавлении:

а) HNO_3 . При этом $[H^+]$ в избытке - гидролиз соли подавляется.

б) $NaOH$. При этом ($H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$) гидролиз усиливается.

в) K_2SO_3 . При этом, вследствие гидролиза этой соли по аниону: $SO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HSO_3^- + OH^-$ в растворе накапливаются ионы OH^- , ($H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$) - гидролиз усиливается.

В этом случае наблюдается случай совместного гидролиза, с образованием конечных продуктов гидролиза обеих солей:



Количественная оценка процесса гидролиза

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза.

Степенью гидролиза β называется отношение концентрации гидролизованных молекул $C_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита C_0 .

$$\beta = C_{\text{гидр}} / C_0$$

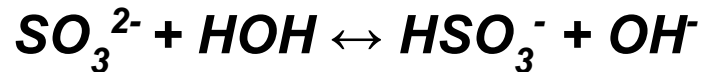
Степень гидролиза можно увеличить:

- 1) разбавлением раствора, что объясняется принципом Ле - Шателье;**
- 2) нагреванием, т.к. при этом возрастает доля молекул, подвергшихся гидролизу.**

КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Константа равновесия K_c показывает отношение произведения равновесных концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степени, равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции гидролиза.

Например, напишем выражение константы равновесия для реакции гидролиза сульфита калия K_2SO_3 по первой ступени:



$$K_c = [HSO_3^-][OH^-] / [SO_3^{2-}][H_2O]$$

$$\text{или } K_c [H_2O] = [HSO_3^-][OH^-] / [SO_3^{2-}]$$

Обозначая $K_c [H_2O]$ через K_g , получаем

$$K_g = [HSO_3^-][OH^-] / [SO_3^{2-}],$$

где K_g – константа гидролиза.

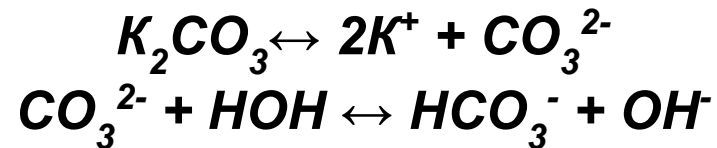
Константа гидролиза K_z показывает отношение ионного произведения воды к константе того слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания), по иону которого протекает гидролиз.

$$K_z = K_B / K_D \quad (1),$$

где K_B – ионное произведение воды;

K_D - константа диссоциации слабого электролита, образующего соль, взятая по последней ступени (см. приложение).

ПРИМЕР Рассчитать константу гидролиза карбоната калия по первой ступени. Написать уравнение гидролиза этой соли по первой ступени.



Константу гидролиза рассчитаем по формуле (1), зная, что $K_B = 10^{-14}$, а $K_D''(H_2CO_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$ (см. приложение).

- $K_z = 10^{-14} / 4,8 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-4}$.
- **ОТВЕТ:** $K_z = 2 \cdot 10^{-4}$.

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot C_0 / 1 - \beta$$

где C_0 – молярная концентрация раствора (моль/л).

когда $\beta \ll 1$: $K_{\Gamma} \approx \beta^2 \cdot C_0$, отсюда $\beta = \sqrt{K_{\Gamma}/C_0}$

ПРИМЕР *Рассчитать степень гидролиза в 0,1М растворе хлорида аммония.*

РЕШЕНИЕ. Найдем константу гидролиза по формуле (1), зная, что $K_{\text{В}} = 10^{-14}$, а $K_{\text{д}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$ (см. приложение).

1) $K_{\Gamma} = K_{\text{В}} / K_{\text{д}} = 10^{-14} / 1,79 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}$.

2) $\beta = \sqrt{K_{\Gamma}/C_0} = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-10}/0,1} = 7,4 \cdot 10^{-5}$

ОТВЕТ: $\beta = 7,4 \cdot 10^{-5}$ или $= 7,4 \cdot 10^{-3} \%$.