

ХИМИЯ

Хижняк Светлана Дмитриевна

доцент кафедры физической химии, кхн

Сильные и слабые электролиты

Константа и степень диссоциации

Электролитами называют вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

Переносчиками тока в растворах электролитов являются ионы, которые образуются в результате диссоциации растворенного вещества.

Электролитической диссоциацией называют распад ионных или полярных соединений на ионы под действием полярных молекул растворителя.

По способности к диссоциации все вещества делятся на две группы:

1. сильные электролиты, которые в растворе диссоциированы полностью



2. слабые электролиты - диссоциирующие частично .

В растворах **слабых электролитов** устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами:



Это равновесие количественно характеризуется константой равновесия, которая применительно к процессу диссоциации называется константой диссоциации:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Константа диссоциации электролита **не зависит** от **концентрации раствора**, но **зависит** от его **температуры**, а также от природы растворенного вещества и растворителя.

Чем меньше значение константы, тем слабее электролит.

Принципиальное отличие двух типов электролитов заключается в **необратимости** диссоциации **сильных** электролитов и **обратимости** диссоциации **слабых** электролитов.

Количественной характеристикой способности электролита распадаться на ионы является степень диссоциации – α .

Степенью диссоциации электролита называется отношение числа молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

Степень диссоциации электролита в 0,1 н. растворе принимают в качестве критерия для отнесения электролита к группе сильных или слабых электролитов:

для сильных электролитов $\alpha > 0,3$,

для слабых электролитов $\alpha \leq 0,3$.

Применительно к водным растворам
сильными электролитами являются:

сильные кислоты:

HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 ;

сильные основания:

гидроксиды щелочных и

щелочноземельных металлов:

KOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

большинство растворимых солей:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, MgCl_2 , Na_2SO_4

К слабым электролитам относятся:

слабые кислоты:

- H_2CO_3 , H_2S , CH_3COOH , H_3PO_4 ,

и большинство органических веществ;

слабые основания и гидроксиды

амфотерных металлов:

NH_4OH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также органические
основания – амины (CH_3NH_2)

- очень слабым электролитом является
вода (H_2O), $\alpha = 2 \cdot 10^{-9}$.

В случае электролита КА, диссоциирующего на ионы K^+ и A^- , константа и степень диссоциации связаны соотношением (закон разбавления Оствальда):

$$K_{\text{дис.}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha},$$

C_M - молярная концентрация электролита, моль/л.

Если степень диссоциации значительно меньше единицы, то при приближенных вычислениях можно принять, что

$$1 - \alpha \approx 1.$$

Тогда выражение закона разбавления упрощается:

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 C_M$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс}}}{C_M}}$$

При разбавлении раствора, т.е. при уменьшении концентрации электролита (C_M) степень диссоциации электролита возрастает.

Диссоциация кислот, оснований и солей

С позиций теории электролитической диссоциации к **кислотам** относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием **ионов водорода**, а к **основаниям** - вещества, которые при диссоциации дают **гидроксид-ионы**.

Наличие в молекулах кислот ионов водорода определяет важнейшие общие свойства этого класса соединений:

1. Способность взаимодействовать с основаниями с образованием **солей**.

2. Способность выделять водород при взаимодействии с активными металлами (Zn, Fe, Mg, Al и др.).
3. Изменение окраски индикаторов.
4. Кислый вкус.

Сильные кислоты полностью диссоциированы на ионы:



.

Слабые кислоты диссоциируют частично:



$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Наличие в молекулах **оснований гидроксид-ионов** обуславливают следующие общие свойства этих соединений:

1. способность взаимодействовать с кислотами с образованием солей;
2. водные растворы оснований изменяют окраску индикаторов;
3. растворы оснований имеют горький вкус и скользкие на ощупь.

Щелочи диссоциируют в водных растворах полностью:



Слабые основания диссоциируют частично:



$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Слабые основания диссоциируют ступенчато:



Соли диссоциируют с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка:



***Реакции обмена
в растворах электролитов***

Уравнения реакций обмена обычно записывают в **молекулярной** и **ионно-молекулярной** формах.

Молекулярная форма уравнения показывает, какие вещества **можно выделить из раствора** и рассчитать их количества.

Ионно-молекулярная форма уравнения позволяет определить возможность превращения и его причины, которые сводятся к образованию **малорастворимого** либо **малодиссоциированного** соединения.

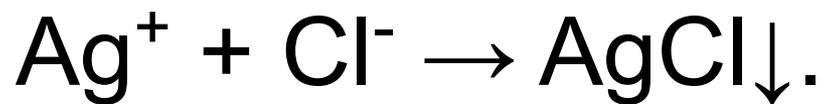
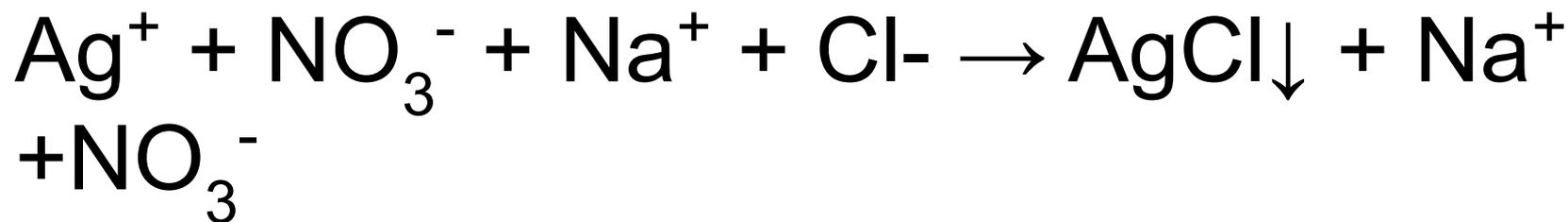
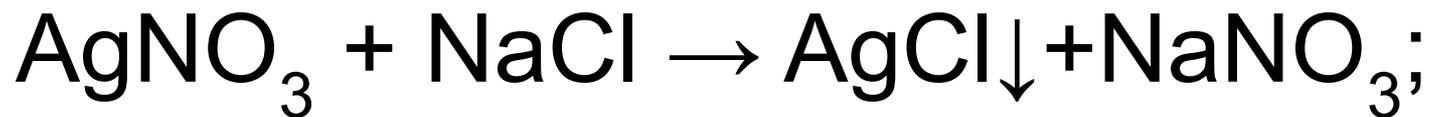
Такие уравнения позволяют предсказать принципиальную обратимость или необратимость взаимодействия.

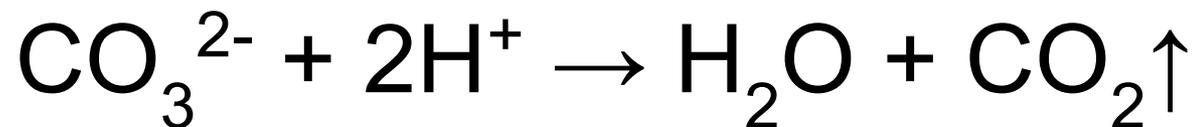
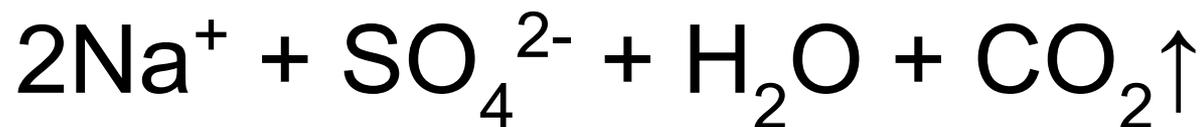
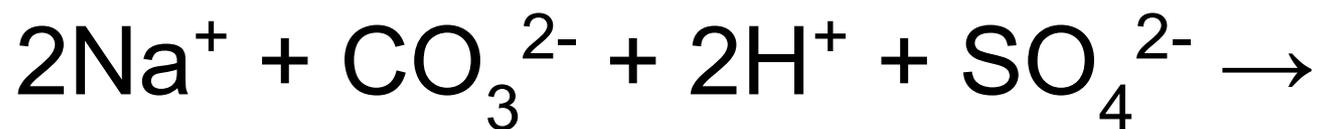
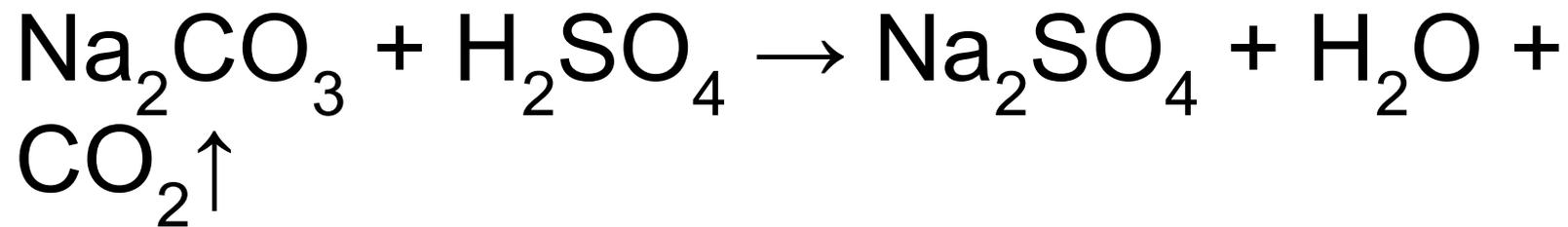
В виде ионов записывают формулы

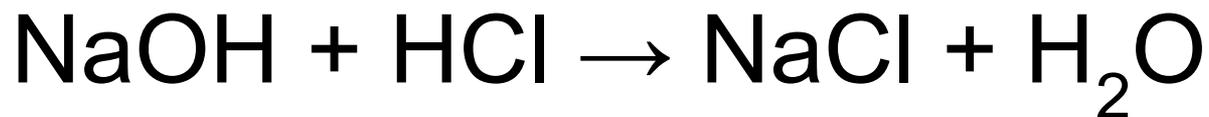
сильных электролитов.

**В виде молекул записывают
формулы**

**воды,
слабых электролитов,
малорастворимых солей (\downarrow),
газообразных веществ ,
оксидов металлов и неметаллов.**







Смещение равновесий в растворах слабых электролитов

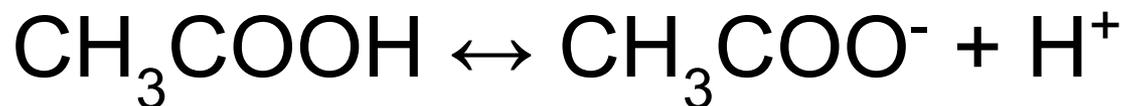
В растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и образовавшимися в результате диссоциации ионами.

Это динамическое равновесие можно сместить одним из следующих способов:

1) разбавление раствора способствует диссоциации, равновесие смещается в сторону образования дополнительного количества ионов;

2) увеличение концентрации одноименных ионов будет подавлять диссоциацию, равновесие сместится в сторону образования недиссоциированных молекул.

Например: при внесении в раствор уксусной кислоты ацетата натрия диссоциация кислоты уменьшается:

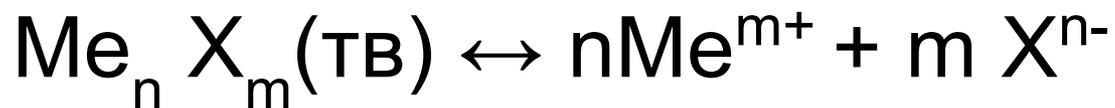


$$K_{\text{дисс.}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Величина $K_{\text{дисс}}$ при данной температуре - **постоянная**, поэтому увеличение концентрации ацетат-ионов $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ должно привести к уменьшению концентрации водородных ионов $[\text{H}^+]$ и увеличению концентрации недиссоциированных молекул кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, т.е. часть ионов H^+ и CH_3COO^- должна соединяться в молекулы CH_3COOH .

Произведение растворимости

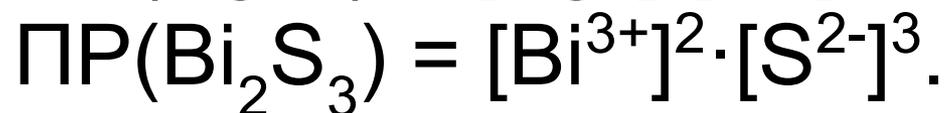
В системе, состоящей из осадка малорастворимого электролита и насыщенного раствора над ним, устанавливается динамическое равновесие:



Константа равновесия для данного случая имеет вид

$$K_{\text{равн.}} = \frac{[\text{Me}^{m+}]^n \cdot [\text{X}^{n-}]^m}{[\text{Me}_n \text{X}_m]}$$

Произведение концентраций $[Me^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m$ представляет собой постоянную величину, называемую произведением растворимости (ПР). Например:



Таким образом, в насыщенном растворе труднорастворимого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре.

Если произведение концентраций ионов такого электролита в растворе превышает величину его $ПР$, то образуется осадок.

Если произведение концентраций ионов труднорастворимого электролита в растворе меньше его $ПР$, то осадок не образуется.

В случае, когда осадок был получен ранее, а концентрации составляющих его ионов в растворе каким-либо образом уменьшили и значение $ПР$ не достигается- происходит растворение осадка.

ПР характеризует растворимость вещества: чем больше ПР, тем больше растворимость.

Соединение	ПР
AgCl	$1.78 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5.3 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8.3 \cdot 10^{-17}$
AgCN	$1.4 \cdot 10^{-16}$
BaCO ₃	$5.1 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1.1 \cdot 10^{-10}$
PbSO ₄	$1.6 \cdot 10^{-27}$
CuS	$6.3 \cdot 10^{-36}$
AlPO ₄	$5.75 \cdot 10^{-19}$

H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, обычно называют просто фосфорной кислотой.

Это твердое бесцветное кристаллическое вещество, плавится при 42°C , нелетучая, хорошо растворимая в воде.

Это трехосновная кислота, т.е. она диссоциирует по трем ступеням и образует три ряда солей.

Является слабым электролитом.



H_2PO_4^- - дигидрофосфат-ион,

NaH_2PO_4 - дигидрофосфат натрия,

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - дигидрофосфат кальция



HPO_4^{2-} - гидрофосфат-ион,

K_2HPO_4 – гидрофосфат калия,

MgHPO_4 -гидрофосфат магния



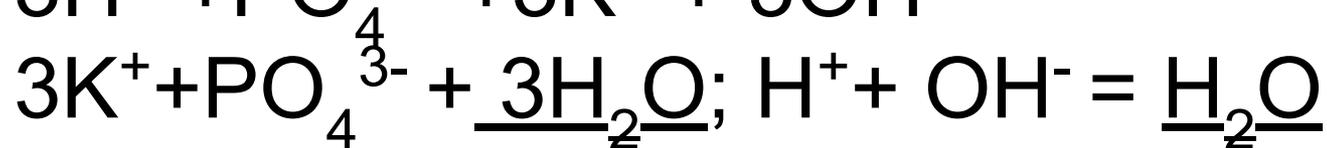
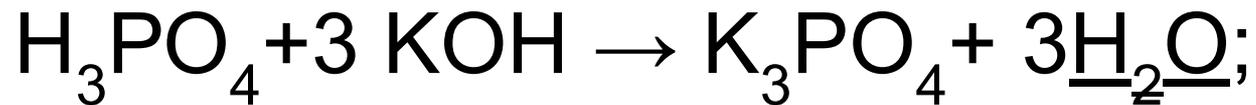
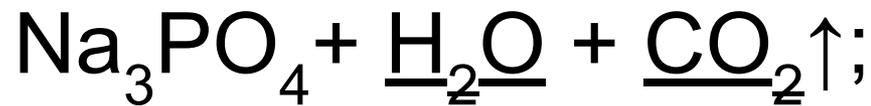
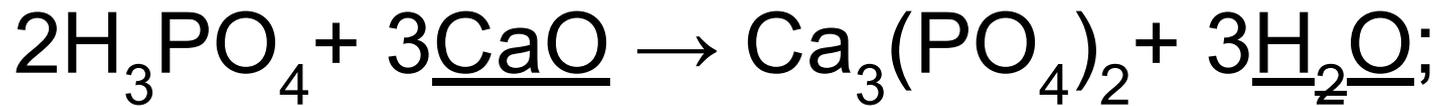
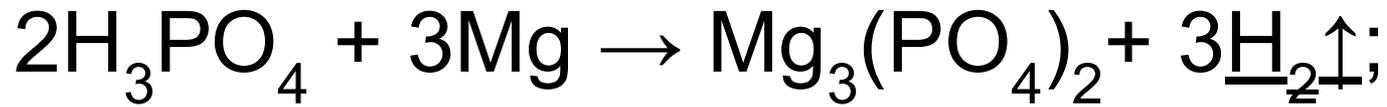
PO_4^{3-} - фосфат-ион,

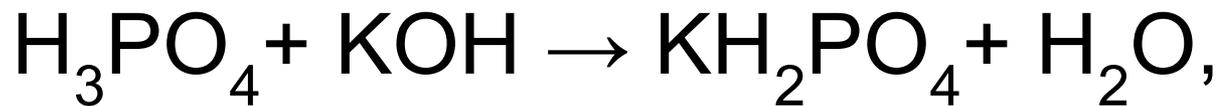
Li_3PO_4 - фосфат лития,

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – фосфат кальция.

Фосфорная кислота проявляет свойства
типичные для всех кислот, т.е.

изменяет окраску индикатора,
взаимодействует с основаниями и
основными оксидами, с солями и
металлами.



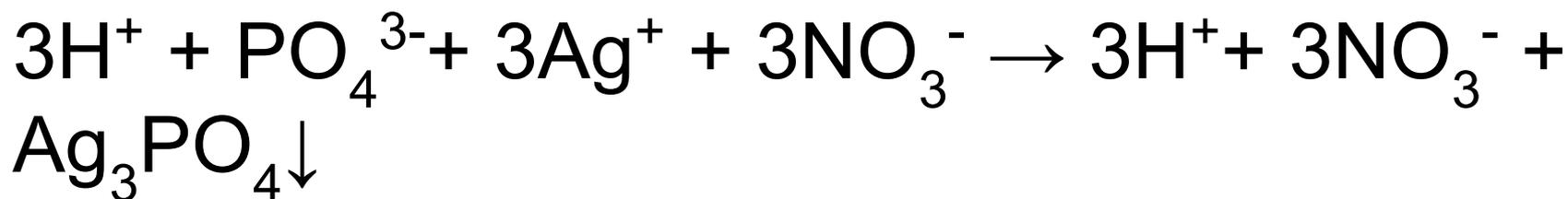
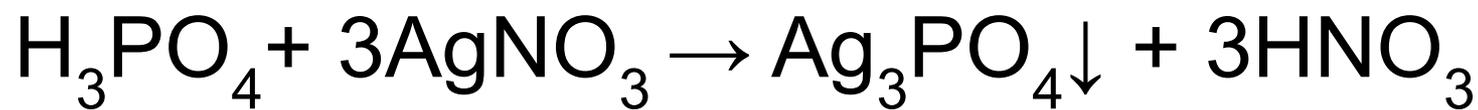


Во всех этих реакциях при избытке кислоты образуются кислые соли.

Следует отметить, что растворимость гидрофосфатов всегда больше, чем фосфатов.

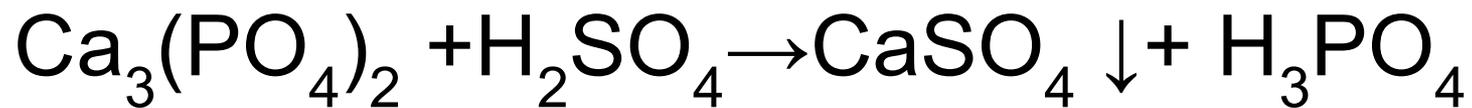
Например: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – нерастворимы, а MgHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – растворимы в воде.

Специфической реакцией иона PO_4^{3-} (т.е. кислоты и всех ее солей) является реакция с солями серебра. Ее можно использовать как качественную для определения фосфат-иона.



Получение:

обычно из природных фосфатов, обрабатывают их серной кислотой, отфильтровывают и выпаривают.



Применение:

1) Для производства удобрений:

фосфат калия (K_3PO_4),

аммофос ($(NH_4)_3PO_4$),

аммофоска ($K_3PO_4 + (NH_4)_3PO_4$),

нитрофоска ($K_3PO_4 + KNO_3$),

суперфосфат ($Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4$),

двойной суперфосфат ($Ca(H_2PO_4)_2$).