

Электролиты – вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток.

В водном растворе электролиты диссоциируют на катионы (+) и (–) заряженные ионы. Процесс распада электролита на ионы в водных растворах и расплавах называется *электролитической диссоциацией* (теория электролитической диссоциации Аррениуса, 1887 г.).

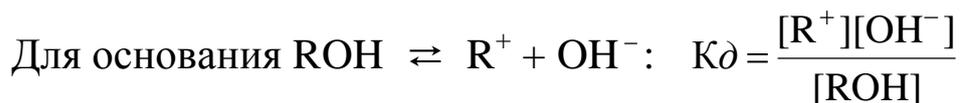
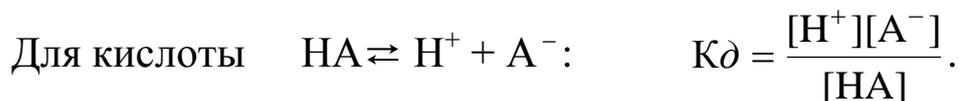
Степень диссоциации является количественной характеристикой электролитической диссоциации. Она показывает долю распавшихся молекул от общего числа молекул:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}}$$

Измеряется в долях единицы или в %.

Степень диссоциации зависит от концентрации электролита и температуры. Чем меньше концентрация и выше температура, тем больше α .

Константа диссоциации характеризует обратимость диссоциации в растворах слабых электролитов.



Закон разбавления Оствальда: степень диссоциации обратно пропорциональна концентрации слабого электролита.

$$K_{\text{д}} \approx \alpha^2 C \quad \text{и} \quad \alpha \approx \sqrt{K_{\text{д}}/C_{\text{М}}};$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{М}}(\text{сл. к-ты.});$$

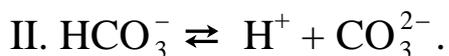
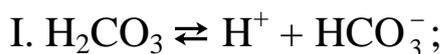
$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_{\text{М}}(\text{сл. осн.}).$$

С точки зрения электролитической диссоциации *кислоты* – это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы водорода (H^+) и анионы кислотных остатков. Число H^+ определяет *основность* кислот.

Одноосновные кислоты диссоциируют в одну стадию:



Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



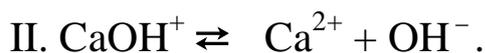
По первой ступени кислоты диссоциируют в большой степени.

Основания – это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на анионы гидроксогрупп (OH^-) и катионы основных остатков.

Число OH^- определяет *кислотность* оснований. Однокислотные основания диссоциируют в одну стадию:



Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



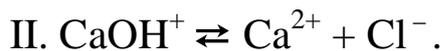
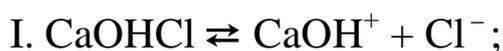
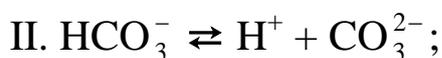
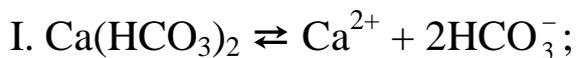
Соли – это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют на катионы основных и анионы кислотных остатков:



Средние соли диссоциируют в одну стадию:



Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:



Электролиты подразделяются на *сильные* ($\alpha > 0,3$ (30%)) и *слабые* электролиты ($\alpha < 0,3$ (30%)).

Примеры сильных электролитов: галогенводородные кислоты (HCl, HBr, HI), H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (щелочи), почти все соли и т.д.

Слабые электролиты – H₂S, H₂CO₃, H₂SiO₃, HF, CH₃COOH, фенол, нерастворимые основания и т.д.

Ионное произведение воды, водородный показатель

Вода – очень слабый электролит:



Для простоты: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-.$

Экспериментально-расчетными методами установлено:

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

$$\text{В 1 л воды: } [\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Следовательно: } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56,$$

отсюда, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ – *ионное произведение воды* K_w , т.е. $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$.

В нейтральных растворах:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, для нейтральной среды $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$,

для кислой среды $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$,

для щелочной $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л.

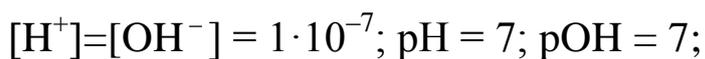
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \text{ или } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^]}.$$

Водородный показатель pH: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$

Гидроксильный показатель pOH: $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$

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

В нейтральной среде



в кислой среде $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$, $\text{pH} < 7$;

в щелочной среде $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7}$, $\text{pH} > 7$.

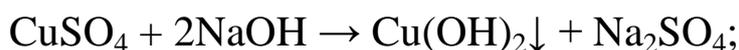
Реакции ионного обмена

Реакциями ионного обмена называются реакции, в результате которых выпадает осадок, выделяется газ или образуется малодиссоциирующее вещество. Обменные реакции протекают без изменения степени окисления элементов.

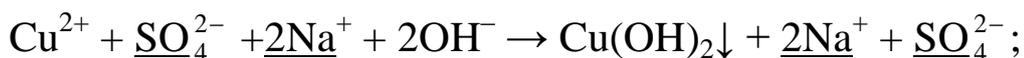
Уравнения реакций ионного обмена записываются в молекулярной, полной ионной и сокращенной ионной формах. Формулы сильных электролитов записываются в виде ионов, а формулы остальных веществ (нерастворимых, газообразных или малодиссоциируемых) записываются в виде молекул.

Например, для реакции взаимодействия растворов сульфата меди (II) и гидроксида натрия:

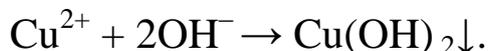
молекулярное уравнение



полное ионное уравнение



сокращенное ионное уравнение

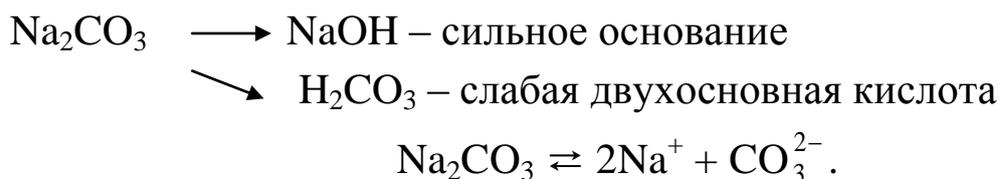


Частным случаем реакций ионного обмена являются реакции гидролиза солей.

Гидролизом солей называется обменная реакция ионов соли с водой с образованием слабого электролита.

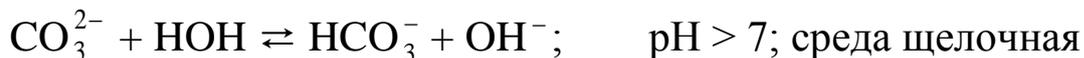
Характер протекания гидролиза зависит от природы солей.

Гидролиз по аниону в растворах солей *сильного основания и слабой кислоты*. Количество стадий определяется основностью кислоты.



I стадия:

ионно-молекулярное уравнение



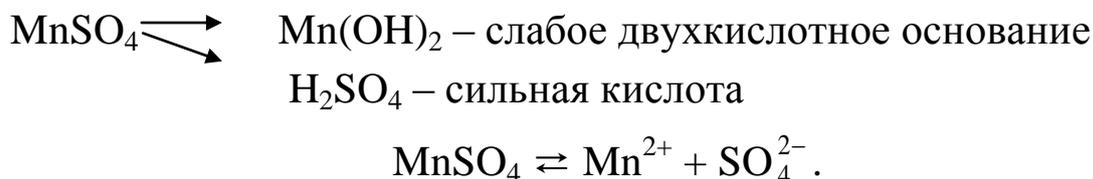
молекулярное уравнение



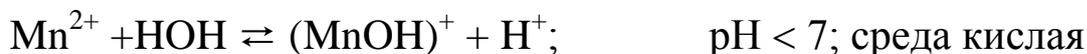
II стадия:



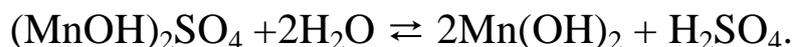
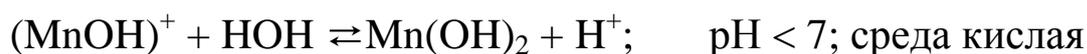
Гидролиз по катиону в растворах солей *слабого основания* и *сильной кислоты*. Количество стадий определяется кислотностью основания.



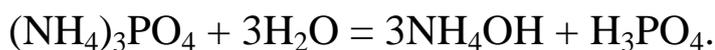
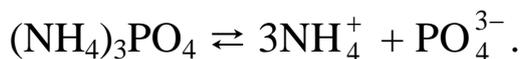
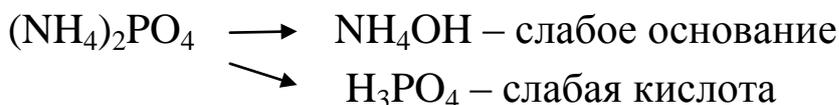
I стадия:



II стадия:



Гидролиз по катиону и аниону в растворах солей *слабого основания* и *слабой кислоты* протекает необратимо в одну стадию, независимо от основности кислоты и кислотности основания.



В зависимости от соотношения констант диссоциации кислоты и основания, которыми образована данная соль, растворы солей такого типа могут иметь *слабокислую* или *слабощелочную* среду. В общем случае в растворе $\text{pH} \approx 7$.

Соль *сильного основания* и *сильной кислоты* гидролизу при обычных условиях не подвергается. Образующиеся ионы H^+ и OH^- взаимно нейтрализуются, в растворе $\text{pH} \approx 7$.

Совместный гидролиз двух солей:



Согласно принципу Ле-Шателье, **гидролиз усиливается:**

1) при повышении температуры, поскольку гидролиз – эндотермический процесс;

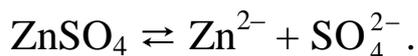
2) при разбавлении раствора соли, т.к. при этом повышается степень гидролиза;

3) при гидролизе солей по катиону добавление некоторого объема щелочи смещает равновесие в сторону продуктов гидролиза; при гидролизе солей по аниону наоборот – прибавление кислоты усиливает гидролиз;

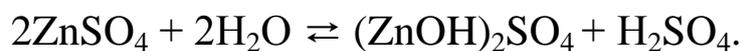
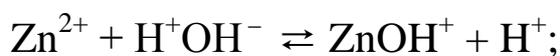
4) при проведении совместного гидролиза двух солей.

Задача 1. Напишите уравнение реакции гидролиза сульфата цинка в ионной и молекулярной формах. Укажите реакцию среды.

Решение. Сульфат цинка образован слабым двухкислотным основанием $Zn(OH)_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Если слабый электролит, образующий соль, подвергается ступенчатой диссоциации, то гидролиз идет ступенчато. В данном случае – 2 ступени гидролиза по катиону Zn^{2+} .

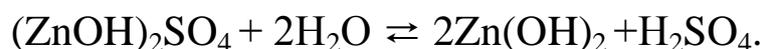
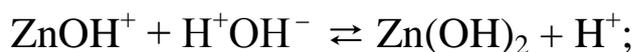


I ступень



Образуется основная соль – гидроксосульфат цинка.

II ступень



Среда кислая, так как идет накопление катионов водорода.

Преимущественно соли гидролизуются по I ступени.

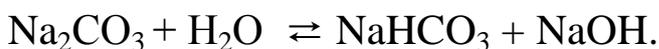
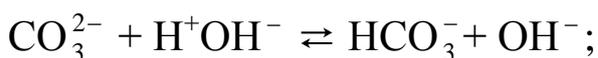
Задача 2. Какая из приведенных солей – Na_2CO_3 , $AlCl_3$, K_2SO_4 – при гидролизе по I ступени образует кислую соль?

Решение. В состав кислой соли входит катион водорода (H^+) в кислотном остатке. Следовательно, необходимо выбрать соль, образованную слабой двухосновной кислотой. Именно в этом случае гидролиз идет по аниону, который отщепляет H^+ из молекул воды, и на первой ступени гидролиза образуется кислая соль.

Из указанных солей только карбонат натрия образован слабой двухосновной кислотой H_2CO_3 . Запишем уравнения реакции гидролиза по первой ступени:



I ступень



кислая соль
(гидрокарбонат натрия)

Среда щелочная.

Задача 3. Какая из приведенных солей подвергается полному гидролизу AlCl_3 , Na_2S или Al_2S_3 ? Можно ли получить водный раствор этой соли?

Решение. Полному гидролизу подвергаются соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой. Такая соль – сульфид алюминия Al_2S_3 . Гидролиз идет в одну ступень и до конца, с образованием осадка и газа:



Водные растворы солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, получить нельзя, так как они разлагаются водой.

Задачи для самостоятельного решения

1. Составьте схему ступенчатой диссоциации соединений: H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, KHCO_3 .

2. Рассчитайте концентрацию ионов $[\text{H}^+]$ и pH в растворах, если концентрация ионов $[\text{OH}^-]$ (моль/л) составляет: а) $3,45 \cdot 10^{-7}$; б) $4,67 \cdot 10^{-3}$; в) 10^{-11} .

3. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу и как протекает этот процесс в каждом отдельном случае: а) сульфид аммония; б) хлорид меди (II); в) сульфат магния; г) фосфат лития; д) бромид алюминия; е) сульфат натрия.

4. Какая из приведенных ниже солей обладает большей степенью гидролиза: а) цианид аммония или ацетат аммония; б) сульфат железа(II) или сульфат железа (III)? Приведите мотивированный ответ и уравнения гидролиза указанных солей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы. 4-е изд., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2002. – 480с. – ISBN 5-7864-0142-1.
2. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков А.В. Химия. Для школьников старших классов и поступающих в вузы: Учеб. пособ. – М.: МГУ, ЛКИ, 2015. – 472с. – ISBN 978-5-19-010989-4.
3. Хомченко Г.П., Хомченко И.Г. Задачи по химии для поступающих в вузы. 4-е изд., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2002. – 272с. – ISBN 5-7864-0143-X, 5-94368-004-7.
4. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560. – ISBN 5-7107-2553-6.
5. Шиманович И.Е., Павлович М.Л. и др. Общая химия в формулах, определениях, схемах. – Минск: «Полымя», 1996. – 528с.
6. Егоров А.С. и др. Химия. Пособие-репетитор. 29-е изд. – Ростов-н/Д: Феникс, 2010. – 762с.
7. Слета Л.А. Химия: Справочник для студентов и абитуриентов. – Харьков: Фолио, 2000. – 496с. – ISBN 966-03-0769-1; ISBN 5-17000016-2.
8. Пенина В.И., Афанасьева О.Ю., Лаврентьева О.В. Общая химия для поступающих в вузы: Учеб. пособ. – Самара: СамГТУ, 2015. – 116с.
9. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособ. для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича и Х.М. Рубиной. – 24-е стереотипное – М.: Интеграл-Пресс, 2009. – 240 с.
10. Романцева Л.М. и др. Сборник задач по общей химии. – М.: Высш. шк., 1997.
11. Самоучитель решения задач по общей химии: учеб. пособ. / О.В. Лаврентьева, И.К. Гаркушин, И.Б. Костылева, Л.А. Медовщикова. – Самара: СамГТУ, 2010. – 260 с.
12. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 404 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1495-8.
13. Химия для технических вузов: учеб. пособие. В 2-х частях / И.К. Гаркушин, Н.И. Лисов, О.В. Лаврентьева, А.В. Немков; 3-е изд., перераб. и доп. Ч. 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 234 с.: ил. – ISBN 978-5-7964-1479-2.