



Лекція Розчини

- Електролітична дисоціація
- Іонний добуток води. Водневий показник середовища
- Гідроліз солей
- Добуток розчинності
- Реакції обміну у розчинах електролітів

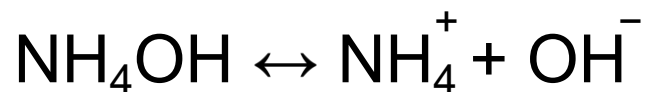


Електролітична дисоціація

- ступінь дисоціації
- константа дисоціації
- сильні і слабкі електроліти

Електролітична дисоціація

- процес розпаду молекул або кристалів на іони при розчиненні або плавленні речовини:



- Теорія створена С.Арреніусом і В. Оствальдом у 1883 р.

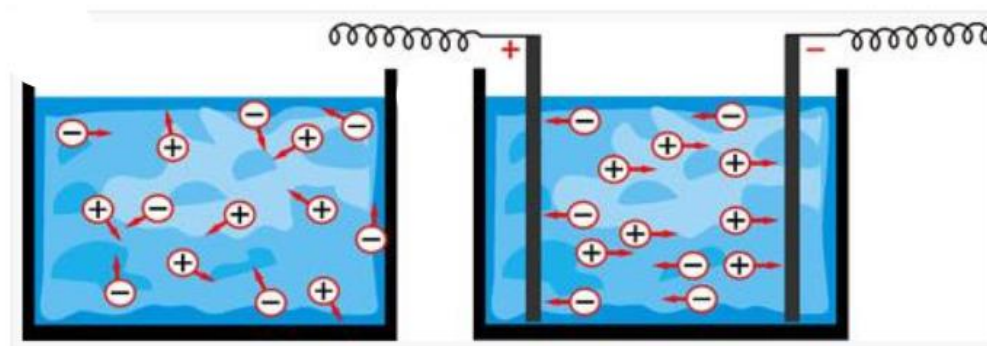


Вильгельм Фридрих Оствальд
1853 – 1932

Речовини, розчини та розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами

Це розчини:

- лугів
- солей
- неорганічних кислот у во
- розчини де-яких солей в органічних розчинниках



Електролітична дисоціація



Іван Олексійович Каблуков
(1857 – 1942)



Володимир Олександрович
Кістяковський (1865 – 1952)

- Хіміки І.О. Каблуков і В.О. Кістяковський на основі хімічної теорії розчинів Д.І. Менделєєва довели, що електроліт дисоціює в результаті взаємодії з водою.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

1. Електроліти при розчиненні у воді дисоціюють на іони

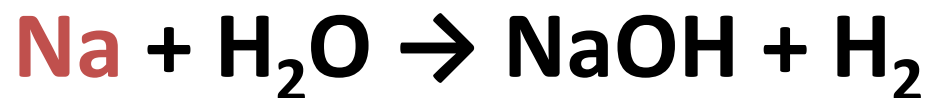


2. Іони бувають:

- прості Na^+ , Mg^{2+}
- складні NO_3^- , PO_4^{3-}
- забарвлені MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- безбарвні SO_4^{2-}



3. Властивості іонів відрізняються від властивостей простих речовин



4. Іони більш стійкі, ніж атоми

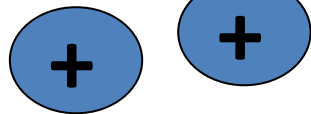


5. Розчин **електронейтральний**, оскільки сума усіх позитивних зарядів дорівнює сумі усіх негативних.

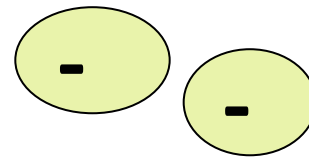
6. Під дією струму:

Катод

-



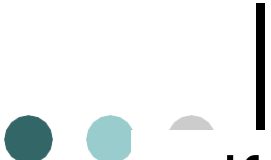
катіони



аніони

Анод

+

- 
- Класична теорія електролітичної дисоціації ґрунтується на припущенні про неповну дисоціацію розчиненої речовини, яка характеризується ступенем дисоціації α :

$$\alpha = N_i/N,$$

N і N_i – число розчинених й іонізованих молекул відповідно.

- для кількості речовини ($n = N/N_A$)

$$\alpha = n_i/n$$

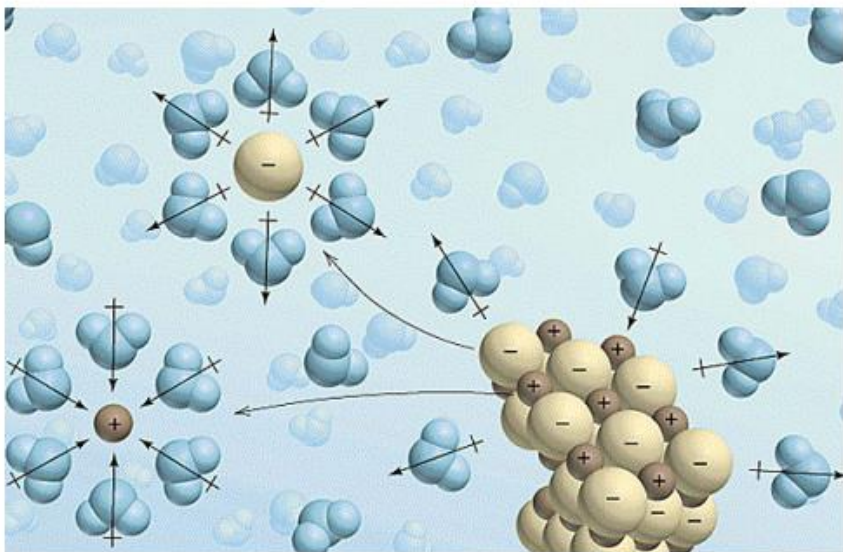
- для молярної концентрації ($c = n/V$)

$$\alpha = c_i/c$$

- Концентрацію іонів у розчині розраховують як:

$$c_i = \alpha c.$$

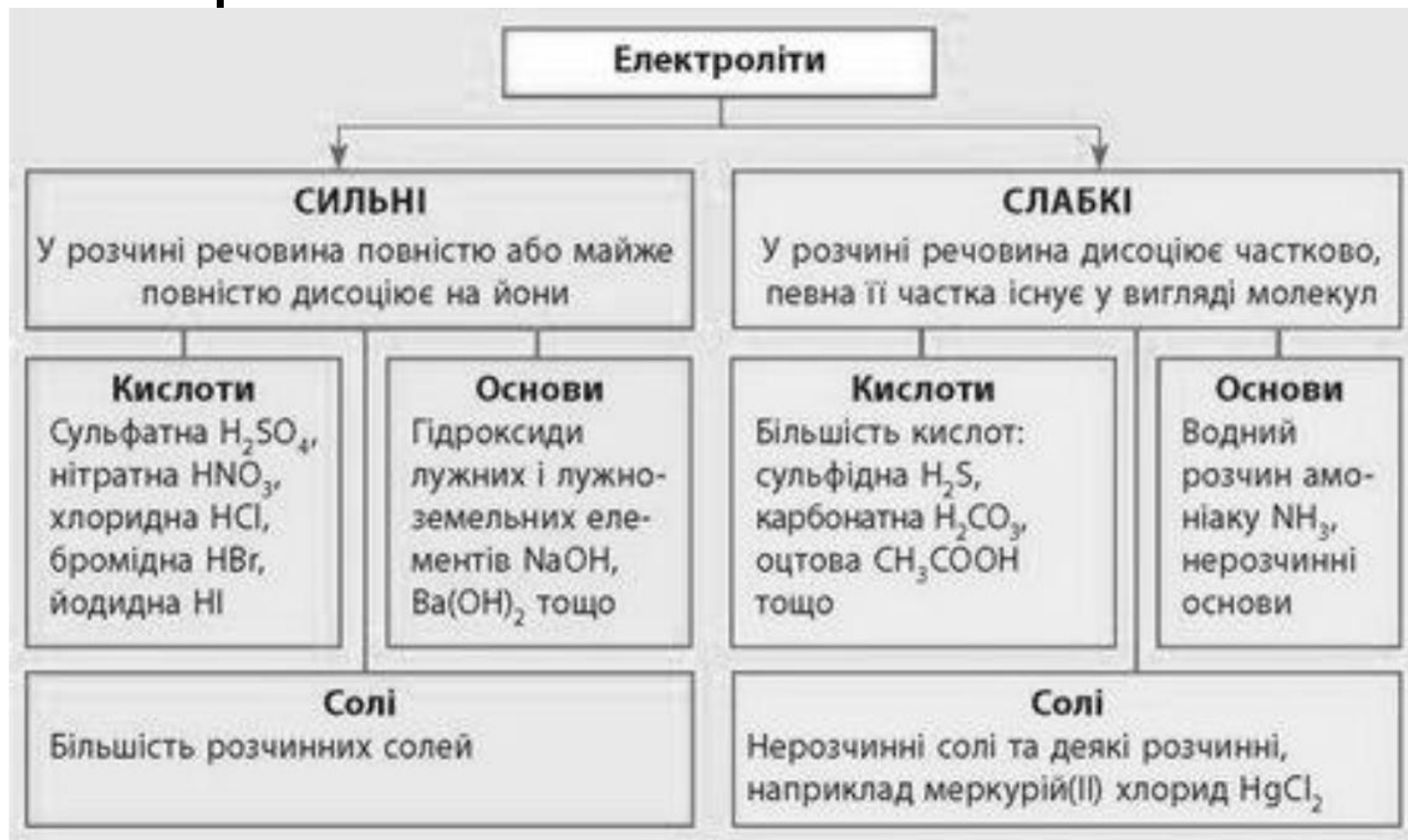
Залежність сили електроліту від ступеня дисоціації



Сильні $\alpha > 30\%$

Середні $3\% < \alpha < 30\%$

Слабкі $\alpha < 3\%$



Ступінь дисоціації

- Якщо $\alpha=1$ процес дисоціації необоротний і електроліт вважають **сильним**.
- Усі розчинні солі – **сильні електроліти**.
- Сильні кислоти й основи

Кислоти		Основи – гідроксиди	
Хлоридна	HCl	Натрію	NaOH
Бромідна	HBr	Калію	KOH
Йодідна	HI	Рубідію	RbOH
Нітратна (V)	HNO ₃	Цезію	CsOH
Хлоратна (VII)	HClO ₄	Барію	Ba(OH) ₂
Сульфатна (VI)	H ₂ SO ₄	Стронцію	Sr(OH) ₂



Оборотна дисоціація слабких електролітів

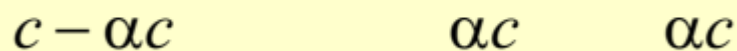
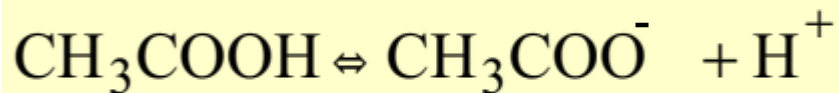
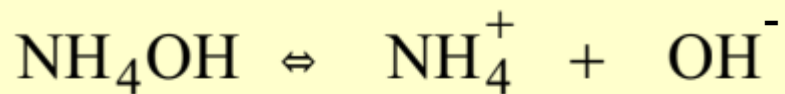


- За законом діючих мас константа рівноваги процесу дисоціації – **константа дисоціації** K_d розраховується як

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

Закон розведення Оствальда

- Встановлює зв'язок ступеня і константи дисоціації слабкого електроліту.
- Якщо концентрація розчину електроліту c , ступінь дисоціації α .



константу дисоціації розраховують як

$$K_a = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1 - \alpha)}; \text{ якщо } \alpha \ll 1, (1 - \alpha) \rightarrow 1 \text{ и } K_a \approx \alpha^2 c$$

$$\text{тоді ступінь дисоціації: } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$



Закон розведення Оствальда

Ступінь дисоціації слабкого електроліту залежить від розведення розчину ($1/c$).

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

- Ступінь дисоціації зростає зі зменшенням концентрації розчиненої речовини (розведенням розчину).

Фактори, що впливають на ступінь електролітичної дисоціації

1. Природа розчиненої речовини

Добре дисоціюють молекули з йонним зв'язком (NaCl) та полярні молекули

2. Природа розчинника

Чим полярнішим є розчинник, тим краще розпадаються молекули розчиненої речовини

3. Температура

Зі зростанням T значення α збільшується

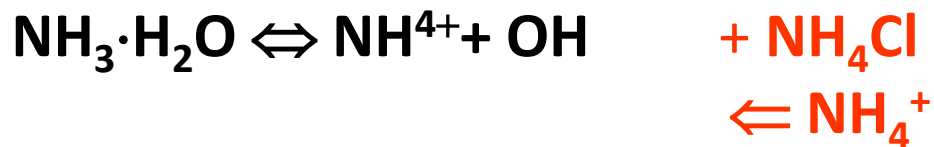


4. Концентрація розчину

При зменшенні C значення α росте (при розбавленні)

($\alpha \rightarrow 1$, коли $V \rightarrow \infty$)

5. Введення одноіменного іона у розчин пригнічує дисоціацію



6. При зв'язуванні іонів дисоціація підсилюється



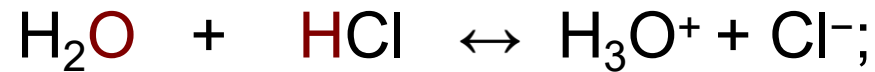
Слабкі електроліти

- Чим менше константа и ступінь дисоціації, тим слабше електроліт.

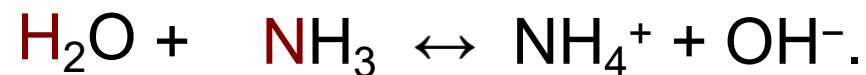
речовина	формула	K_d	$pK = -\lg K_d$
Фторидна кислота	HF	$10^{-3.2}$	3.2
Етанова кислота	CH ₃ COOH	$10^{-6.3}$	6.3
Гідрокарбонат-іон	HCO ₃ ⁻	$10^{-10.3}$	10.3
Розчин амоніаку	NH ₃ ·H ₂ O	$10^{-4.7}$	4.7

Розширення понять «кислота» і «основа»

- Речовини при розчиненні у воді виявляють **донорні** (**основні**) або **акцепторні** (**кислотні**) властивості:



донор акцептор



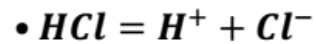
акцептор донор

- Кислота** при розчиненні підвищує концентрацію катіонів за рахунок протонування молекул розчинника.
- Основа** при розчиненні у воді підвищує концентрацію аніонів за рахунок депротонування молекул розчинника.

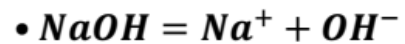


Дисоціація кислот, лугів та солей

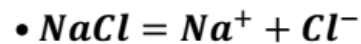
Кислоти, сполуки що дисоціюють у водних розчинах з утворенням катіона водню



Луги, сполуки що дисоціюють у водних розчинах з утворенням гідроксид-іона



Солі, сполуки що дисоціюють у водних розчинах з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку





Іонний добуток води

- Питома електрична провідність чистої води $0.055 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Умовна дисоціація води:



- Константа рівноваги K_c :
$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Рівноважну концентрацію води можна вважати сталою
 $[\text{H}_2\text{O}] = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 1000/18 = 55.5 \text{ моль/дм}^3$,

$$K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-14} (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

K_w – іонний добуток води



Іонний добуток води

- Іонний добуток води для всіх водних розчинів при даній температурі є величиною постійною.
- У розчині може змінюватися концентрація OH^- або H^+ іонів, але добуток $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ залишається незмінним.
- У **нейтральному** середовищі немає надлишку будь-якого виду іонів:
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$
- У **кислому** середовищі – надлишок H^+
- У **лужному** – надлишок OH^-

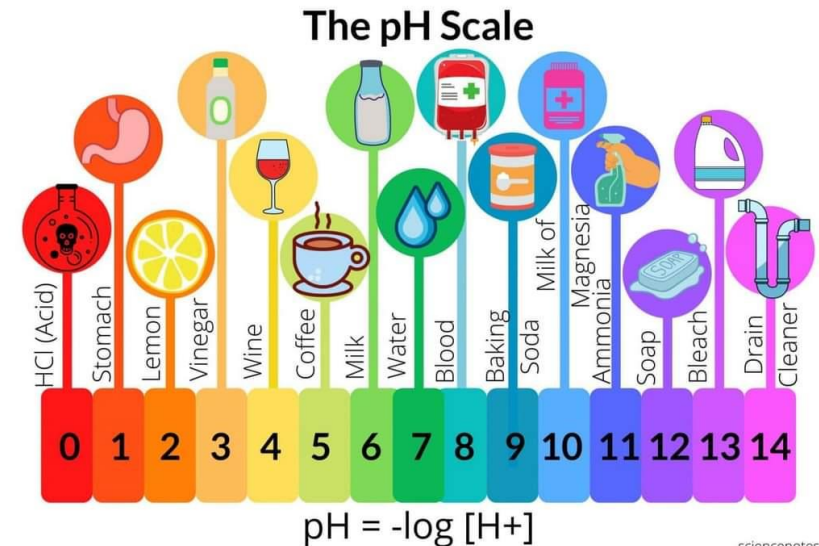
Водневий показник середовища рН

- Для характеристики середовища використовують міру активності іонів H^+ у розчині – водневий показник рН:

$$pH = -\lg c(H^+)$$



Середовище розчину



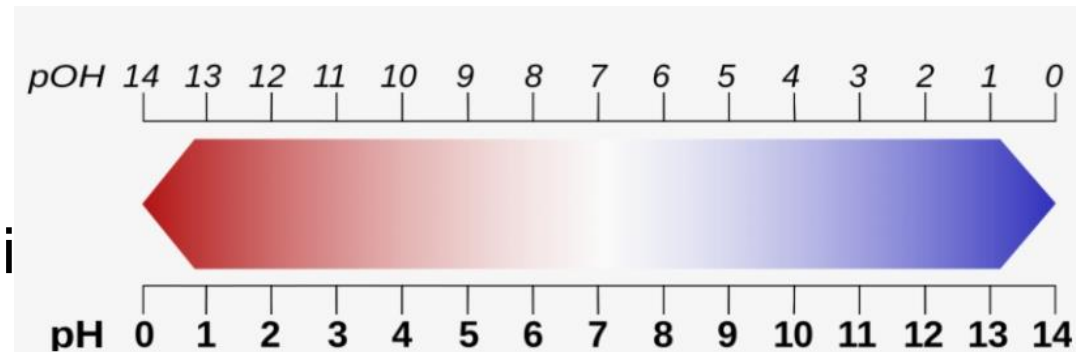
Гідроксидний показник середовища рОН

- міра активності іонів OH^- у розчині – гідроксидний показник рОН:

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

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

- У нейтральному середовищі
 $\text{pH} = \text{pOH} = 7.0$.
- У лужному $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$;
- У кислому $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$.

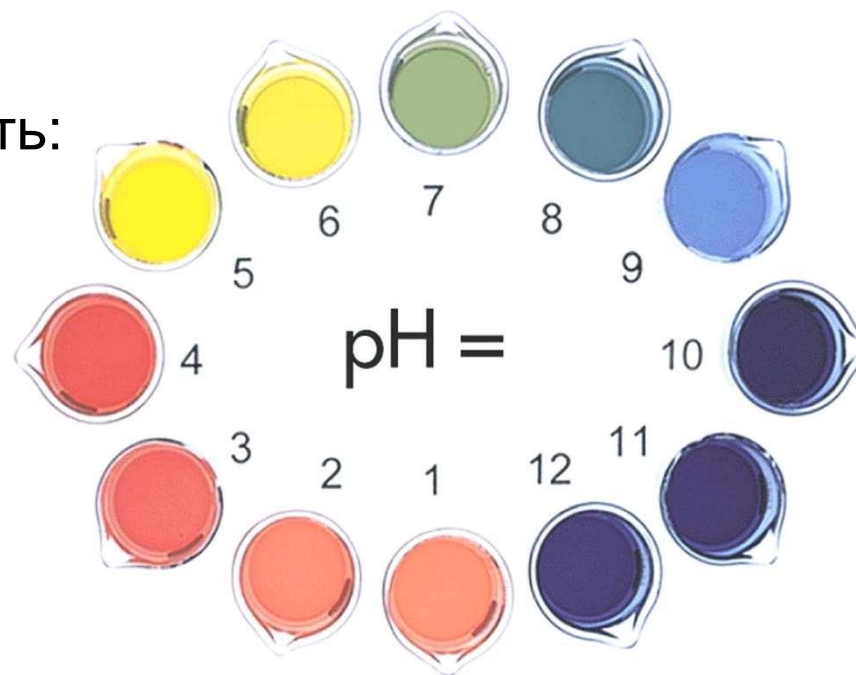


Способи контролю рН



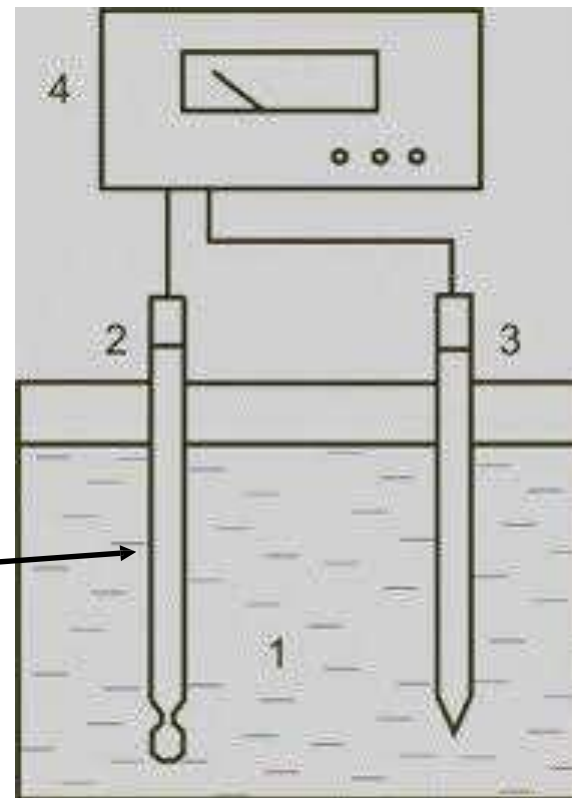
Універсальний індикатор

- До складу *універсального індикатору* (за Богеном) входять:
- фенолфталеїн – 0.2 г;
- метиловий червоний – 0.4 г;
- диметиламіназобензол – 0.6 г;
- бромтимоловий синій – 0.8 г;
- тимоловий синій – 1.0 г.



Суміш індикаторів розчиняють у 1 л спирту і додають NaOH до появи жовтого кольору.

Способи контролю рН





Реакції обміну в розчинах електrolітів

- гідроліз солей
- добуток розчинності

Хімічні реакції

без зміни
ступеня
окиснення
реакції
обмінного
типу

зі зміною
ступеня
окиснення
окисно-
відновні
реакції



- обміну



- гідроліза




- розкладу



- сполучення





Всі реакції, які протікають у водних розчинах електролітів – це реакції між іонами, тобто ІОННІ РЕАКЦІЇ



Обмінні реакції у водних розчинах протікають до кінця (**необоротно**), якщо утворюється:

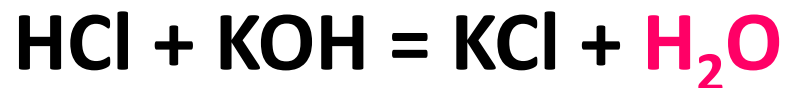
1) **осад**



2) **газ**



3) **вода (H₂O)**



4) **комплексна сполука**





При складанні **іонних рівнянь**

осади (↓)

гази (↑)

воду H_2O

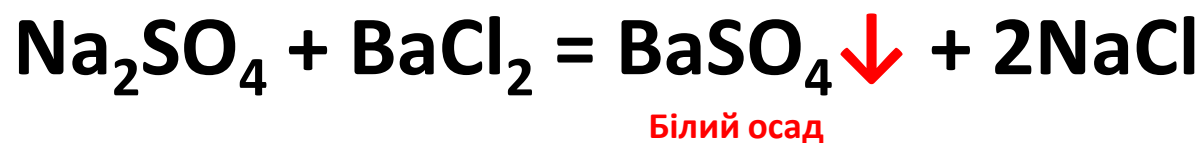
комплексну частинку $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

записуємо однією формулою.

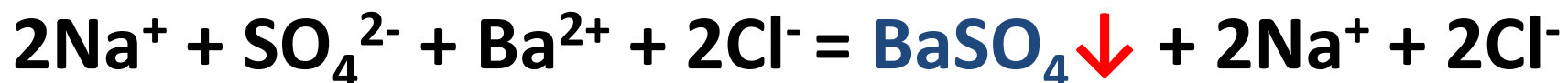


ПРИКЛАД

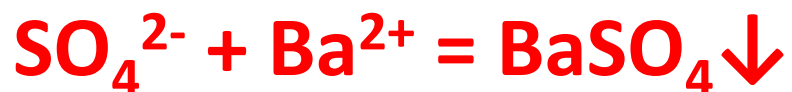
1) Молекулярне рівняння:



2) Повне іонне рівняння:

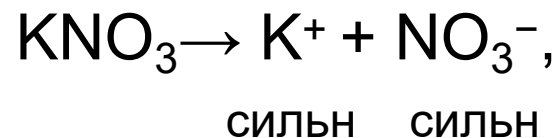


3) Скорочене іонне рівняння:



Гідроліз солей

- **Гідроліз** – оборотна хімічна реакція взаємодії солей з водою, в результаті якої змінюється рН розчину.
- Солі, утворені **катионом сильної основи** і **аніоном сильної кислоти**, гідролізу не піддаються: NaCl, KNO₃, Ba(ClO₄)₂, Cs₂SO₄



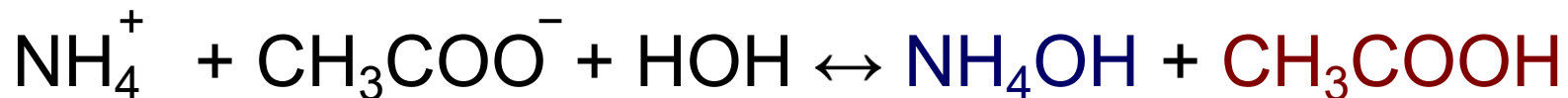
рН = 7 середовище нейтральне

- Причиною гідролізу є наявність у розчині іона **слабкого електроліту**.



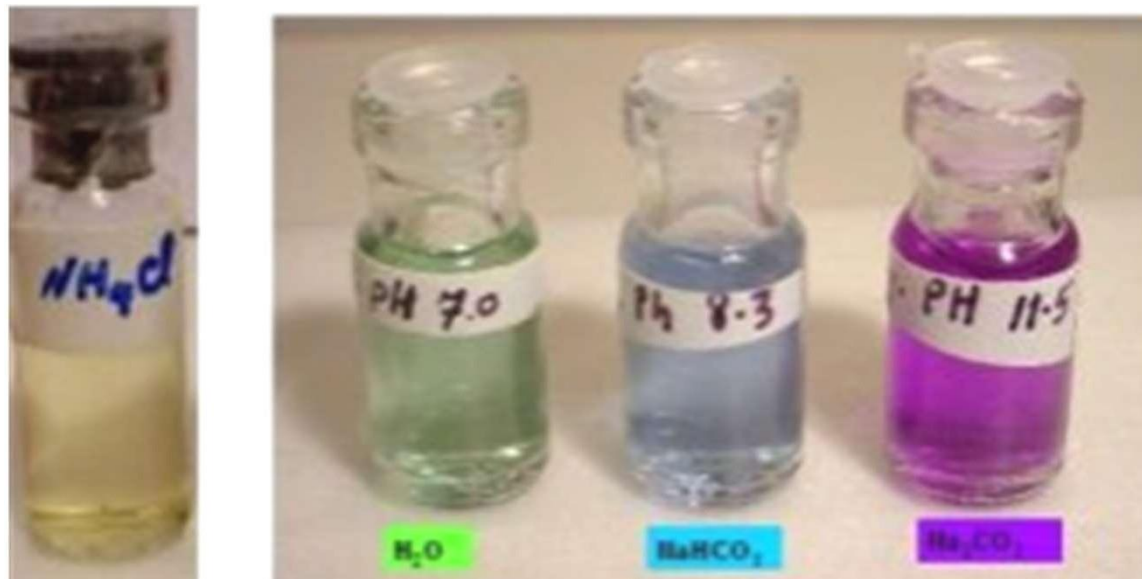
Гідроліз солей

- Соль, утворена аніоном **слабкої кислоти** і катіоном **слабкої основи** (NH_4NO_2 , CaS , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \dots$), піддаються гідролізу за катіоном і аніоном з утворенням слабких електrolітів:



$\text{pH} \approx 7$, оскільки $\text{pK}_a \approx \text{pK}_b = 1.78 \cdot 10^{-5}$

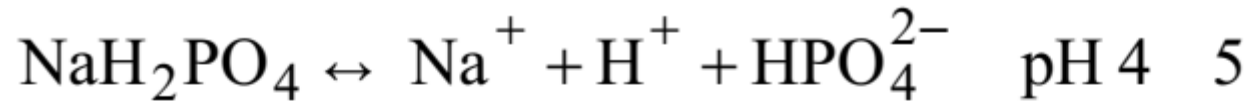
Гідроліз, як правило, відбувається за I ступенем





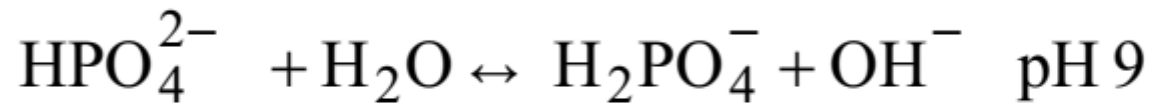
Приклади ступінчастого гідролізу

1. Дисоціація :



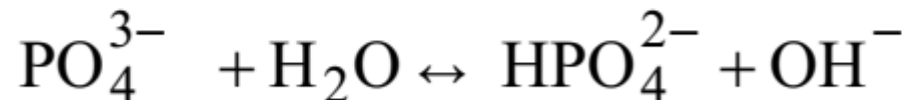
2. Дисоціація : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

I ступінь гідролізу :

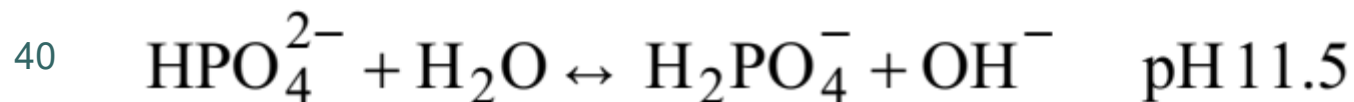


3. Дисоціація : $\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

I ступінь гідролізу :



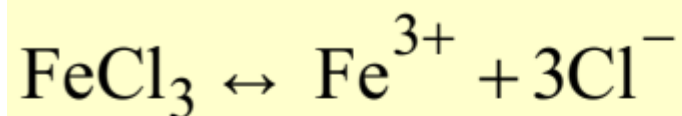
II ступінь гідролізу :



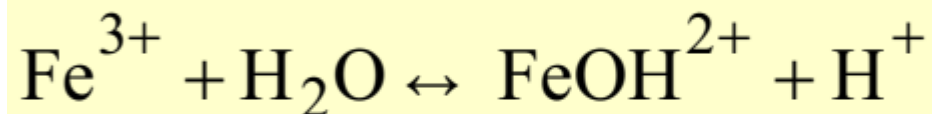


Приклади ступінчастого гідролізу

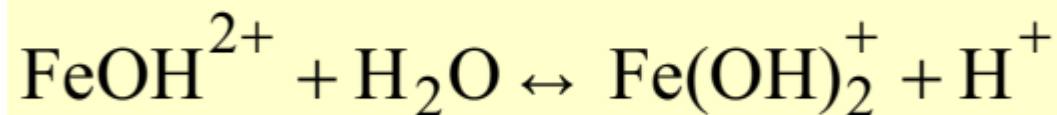
Дисоціація :



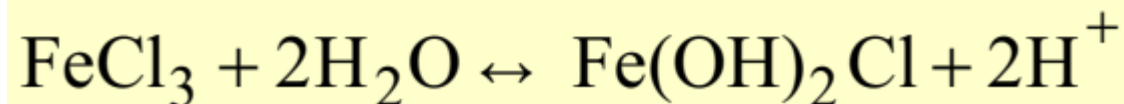
I ступінь гідролізу :




II ступінь гідролізу :



Молекулярне рівняння :



pH 2 – 3



Na₂CO₃ - сіль утворена сильною основою (NaOH) та слабкою **двоосновною** кислотою (H₂CO₃)



1^{ий} ступінь



2^{ий} ступінь




В молекулярній



формі

Рівновагу буде зміщено вліво і гідроліз йде переважно за **1^{им} ступенем**



AlCl_3 - сіль утворена сильною кислотою (HCl) та слабкою **трикислотою** основою



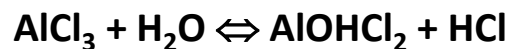
1ий ступінь



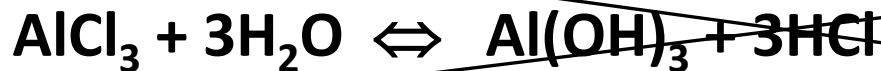
2ий ступінь



3ий ступінь



В молекулярній
формі





Сумісний (взаємний) гідроліз

Сумісний гідроліз протікає тоді, коли змішуються розчини двох солей протилежного типу.

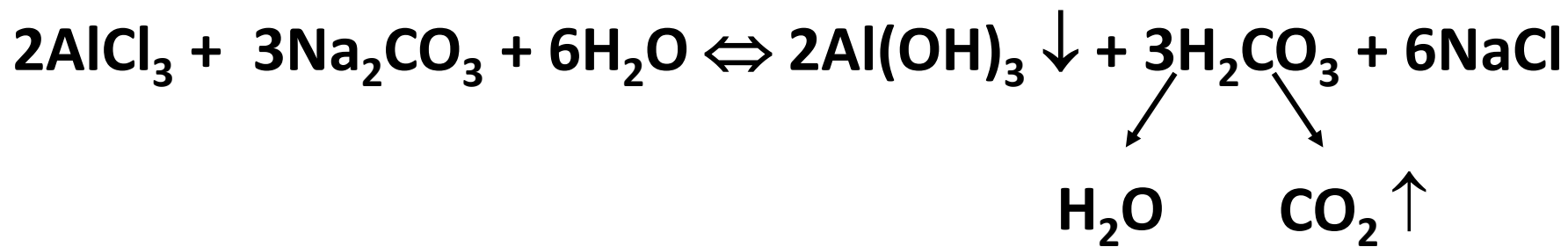
Сумісний гідроліз завжди буває повним та необоротним





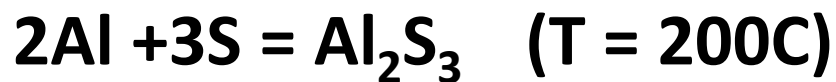
При зливанні двох розчинів іони H^+ та OH^- нейтралізуються, тому гідроліз йде за всіма ступенями та до кінця

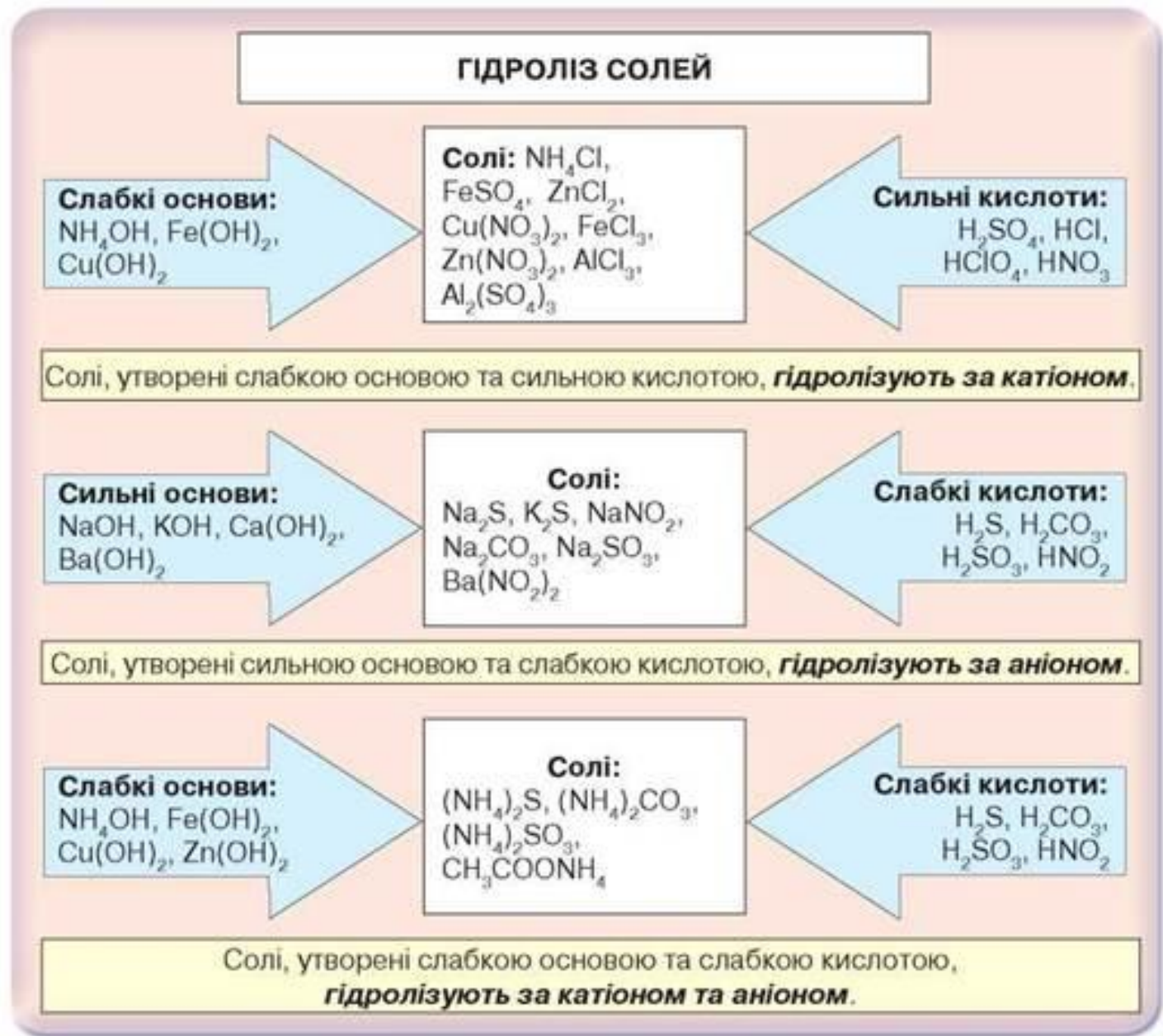




Повний та необоротний гідроліз

~~Cr_2S_3~~
 ~~$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$~~
 ~~$\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$~~
 и т.д.







Кількісні характеристики гідролізу

- Ступінь гідролізу h_r – відношення концентрації гідролізованої солі c_r до загальної концентрації у розчині c

$$h_r = (c_r/c) \cdot 100 \%$$

- Ступінь гідролізу солі тим вища, чим слабше кислота або основа, які її утворюють.
- **Константа гідролізу** K_r – константа рівноваги гідролітичної реакції.

Константа гідролізу

- Розглянемо гідроліз ацетату натрію:
 $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$
- $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
- За законом діючих мас константа рівноваги процесу гідролізу K_{Γ} :

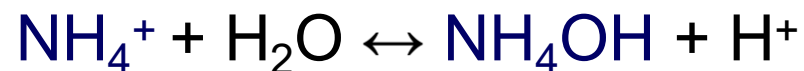
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; K_{\Gamma} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_{\text{W}}; \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{a}}$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{a}}}$$

Константа гідролізу

- Розглянемо гідроліз хлориду амонію:



- За законом діючих мас константа рівноваги процесу гідролізу K_r :

$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}; K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = K_w; \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K_b$$

$$K_r = \frac{K_w}{K_b}$$



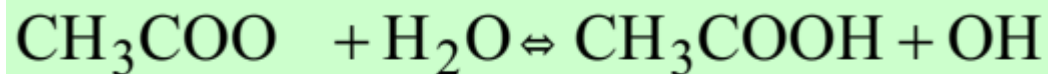
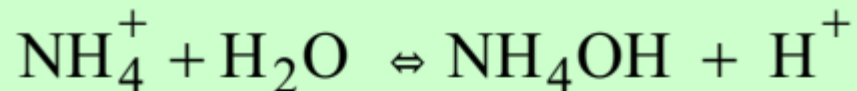
Константа гідролізу

- Для солі, утвореної аніоном слабкої кислоти і катіоном слабкої основи константа гідролізу K_{Γ}

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{a}}K_{\text{b}}}$$

Константа і ступінь гідролізу

- Якщо концентрація розчиненої солі c , ступінь гідролізу h_{Γ} .



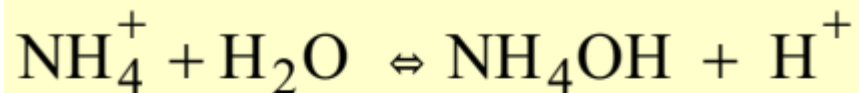
константу гідролізу розраховують як

$$K_{\Gamma} = \frac{h_{\Gamma}c \cdot h_{\Gamma}c}{c - h_{\Gamma}c} = \frac{h_{\Gamma}^2 c^2}{c(1 - h_{\Gamma})}; \text{ якщо } h_{\Gamma} \ll 1, (1 - h_{\Gamma}) \rightarrow 1 \text{ и } K_a \approx h_{\Gamma}^2 c$$

$$\text{тоді ступінь гідролізу } h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c}}$$

Розрахунок рН середовища

$$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$



концентрація іонів H^+ у розчині : $c(\text{H}^+) = h_{\Gamma} c$;

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c}}; K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_d(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.7 \cdot 10^{-10}$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{5.7 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}}} = \sqrt{5.7 \cdot 10^{-8}} = 2.39 \cdot 10^{-4}$$

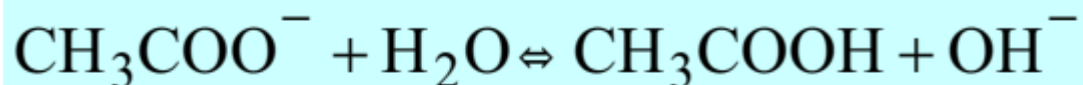
$$c(\text{H}^+) = 2.39 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 2.39 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 2.39 \cdot 10^{-6} = 6 - \lg 2.39 = 5.62$$

$\text{pH} < 7$ кисле середовище

Розрахунок рН середовища

$$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$



концентрація іонів OH^- у розчині: $c(\text{OH}^-) = h_{\Gamma} c$;

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c}}; K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-14}}{1.78 \cdot 10^{-5}} = 5.62 \cdot 10^{-10}$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{5.62 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = \sqrt{5.62 \cdot 10^{-7}} = 7.5 \cdot 10^{-4}$$

$$c(\text{OH}^-) = 7.5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} = 7.5 \cdot 10^{-6}$$

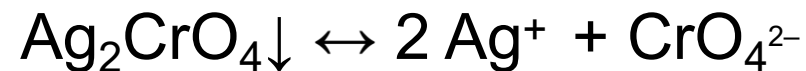
$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = \lg 7.5 \cdot 10^{-6} = 6 - \lg 7.5 = 5.12$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.88 > 7 \quad \text{лужне середовище}$$



Добуток розчинності

- При постійній температурі у насичених водних розчинах малорозчинних електролітів встановлюється рівновага між твердою фазою і іонами:



- Константа рівноваги:

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

є добутком розчинності осаду ДР.

- $\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.76 \cdot 10^{-12}$

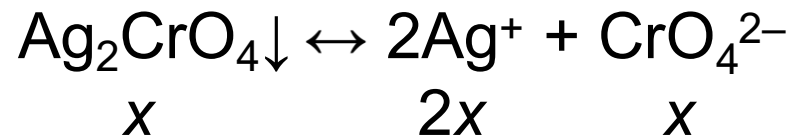


Добуток розчинності

Добуток розчинності ДР – добуток концентрацій іонів малорозчинного електроліту в його насиченому розчині при даній температурі і тиску, є сталою величиною.

○ Виходячи з ДР, можна розрахувати рівноважну молярну концентрацію іонів у розчині:

○ Якщо розчинилось x моль/дм³ солі:



$$\text{ДР} = (2x)^2 \cdot (x) = 4x^3 = 2.76 \cdot 10^{-12}; \quad x = (690 \cdot 10^{-15})^{1/3}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 8.82 \cdot 10^{-5}; \quad [\text{Ag}^+] = 1.76 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$



Добуток розчинності

- З двох однотипних солей CaSO_4 ($\text{ДР} = 2,5 \cdot 10^{-5}$) і BaSO_4 ($\text{ДР} = 1,1 \cdot 10^{-10}$) більш розчинною є CaSO_4 , ДР якого вище.
- Концентрації іонів у насиченому розчині можуть змінюватися, але ДР залишається сталим.



при додаванні $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ рівновага

зсувається у бік $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$,

тому розчинність електроліту знижується при додаванні до розчину однойменних іонів.



Умови утворення/розчинення осадів

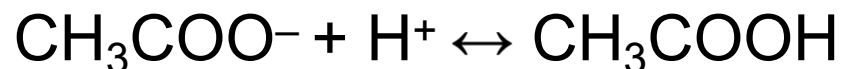
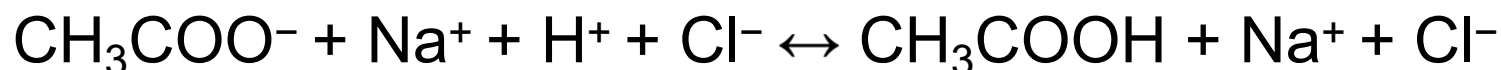
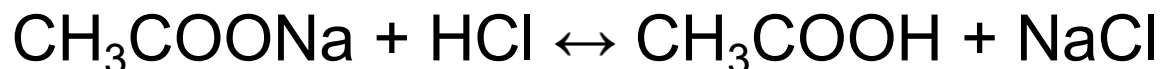
- ДК – добуток концентрацій іонів у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.
- Співставленням ДК і ДР, можна встановити, розчиняється або утворюється осад за даної температури:
- Якщо $ДК = ДР$, $\Delta G = 0$ – система знаходиться у стані рівноваги (розчин насичений).
- Якщо $ДК < ДР$, $\Delta G < 0$ – осад самочинно розчиняється.
- Якщо $ДК > ДР$, $\Delta G > 0$ – можливий лише зворотний процес – утворення осаду.



Умови перебігу реакцій обміну в розчинах електролітів

- Реакції обміну в розчинах електролітів перебігають у напрямку утворення речовин з меншою константою дисоціації або меншим добутком розчинності.

- Сильна кислота витісняє слабку з розчину її солі

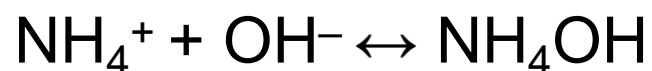
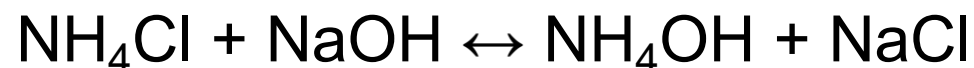


$$K_{\text{д}} = 1.78 \cdot 10^{-5}$$



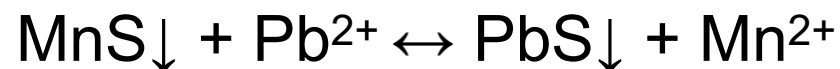
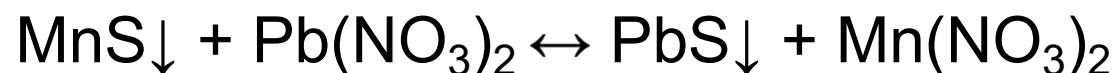
Умови перебігу реакцій обміну в розчинах електролітів

- Сильна основа витісняє слабку з розчину його солі



$$K_{\text{д}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

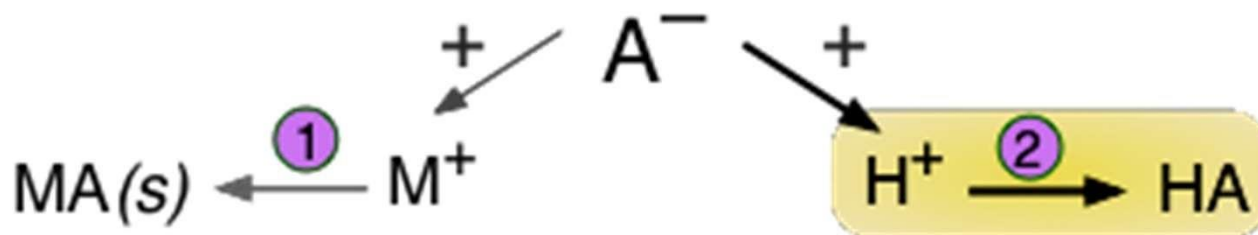
- Переосадження:



$$\text{ДР} \quad 1.1 \cdot 10^{-13} \quad > \quad 8.7 \cdot 10^{-29}$$

Конкурентне розчинення осаду

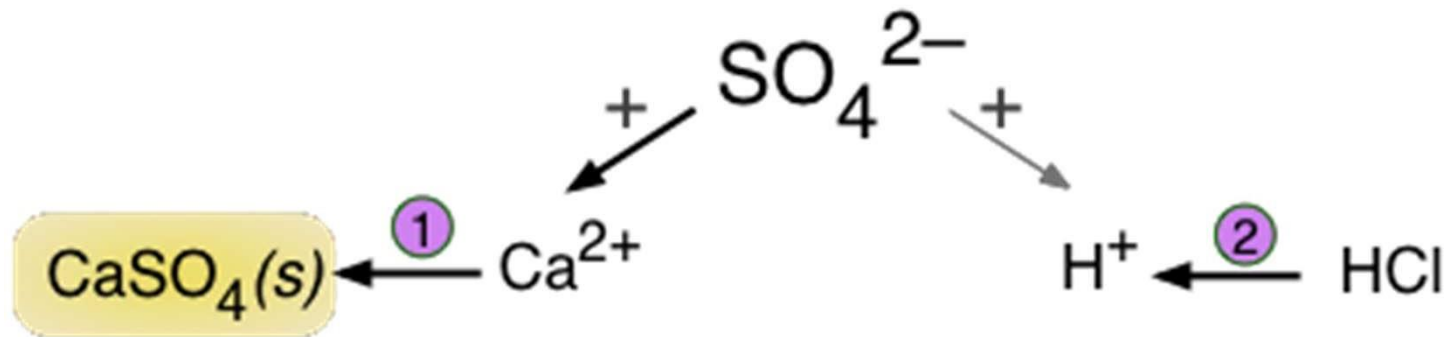
- Солі слабких кислот розчиняються у сильних кислотах
- Сіль $MA \downarrow$ утворена аніоном слабкої кислоти (BaC_2O_4 , $DP=1.7 \cdot 10^{-7}$, $K_d(H_2C_2O_4) = 5.9 \cdot 10^{-2}$). Катіони M^+ и H^+ будуть конкурувати за аніон:



При додаванні сильної кислоти буде перебігати реакція (2), тому рівновага реакції (1) зсувається у бік розчинення осаду

Конкурентні рівноваги з осадами

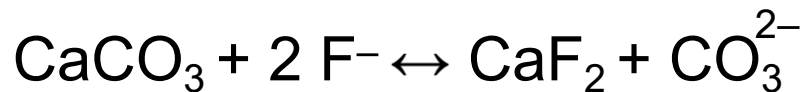
- Сильна кислота не розчиняє сіль сильної кислоти
- Наприклад, SO_4^{2-} з Ca^{2+} утворює осад CaSO_4 . Додавання сильної кислоти HCl не впливає на рівновагу, оскільки CaCl_2 – розчинна сіль, а SO_4^{2-} – аніон сильної кислоти, хоча і може частково акцептувати H^+ з утворенням HSO_4^-



Конкурентне формування осаду

- Якщо два різні аніони можуть утворювати осад з одним катіоном, то результат буде залежати від ДР і концентрації конкуруючих іонів.

- Рівновага при однаковій концентрації:



зсувається у бік осаду з меншим ДР.

