

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

**Теоретический раздел
Лекция**

Растворы электролитов и ионные равновесия.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Типы электролитов Теория электролитической диссоциации

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это – раствор электролита. Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией. Основные положения теории электролитов описываются теорией электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.) и теорией сильных электролитов:

1) при растворении вещество полностью или частично распадается на ионы, что и увеличивает электропроводность растворов по сравнению с растворителем;

2) ионы в растворе образуют ионсолеваты (ионгидраты) с помощью сил различной природы – от донорно-акцепторных до вандерваальсовых; при этом концентрация свободного растворителя в растворе уменьшается;

3) сильно разбавленные растворы электролитов во многих случаях ведут себя как идеальные, их свойства определяются в основном числом частиц в растворе и не зависят от природы этих частиц;

4) в концентрированных растворах имеет место отклонение от свойств идеальных растворов из-за сильного взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые образуют сложные частицы – нейтральные и заряженные, что уменьшает количество частиц по сравнению с тем, что получилось при диссоциации.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0,3$) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых $\alpha > 30\%$, слабыми – если $\alpha < 3\%$ и средней силы – если $3\% < \alpha < 30\%$, причем все указанные значения α относятся к децимоляр-

ному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl , HBr , HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, муравьиная HCOOH , сернистая H_2SO_3 , фосфорная H_3PO_4 и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , гидроксиды многих d-элементов [$\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.], а также немногие соли [HgCl_2 , CdCl_2 , $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и др.].

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – К).

Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов K_nA_m : $\text{K}_n\text{A}_m \leftrightarrow n\text{K}^{a+} + m\text{A}^{b-}$ можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[\text{K}^{a+}]^n \cdot [\text{A}^{b-}]^m}{[\text{K}_n\text{A}_m]}$$

Константа равновесия K называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше K , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888 г.)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}.$$

Величина K зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксус-

ной кислоты и ее хлорзамещенных $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{ClCOOH} - \text{CHCl}_2\text{COOH} - \text{CCl}_3\text{COOH}$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $c = 0,1$ моль/л согласно формуле $\alpha < 3\%$, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда–Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда–Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное быть донором протонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон: $\text{HAn} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$. По определению, HAn – кислота, An^- – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание. $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$. Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведения констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным $K_k(\text{кисл})$ можно легко найти значения сопряженных K_b .

Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары: NF_3 (кислота) и акцептора электронной пары BF_3 (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи кислоты, ни основания протонов не содержат.

Эта концепция расширяет границы веществ, проявляющих кислотно-основные свойства, включая в себя протонотдающие и протонприсоединяющие системы.

В периоде сила кислородсодержащей кислоты растет с увеличением заряда и с уменьшением радиуса иона кислотообразующего элемента: $\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$

Для одного и того же элемента константа диссоциации различных кислот возрастает по мере увеличения степени окисления кислотообразующего эле-

мента примерно на пять порядков каждый раз.
 $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4, \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{SO}_4$

В пределах одной группы элементов сила кислоты уменьшается по мере увеличения радиуса кислотообразующего элемента:
 $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$

Для многоосновных кислот способность к депротонизации уменьшается по мере увеличения отрицательного заряда аниона: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$

При этом константа диссоциации каждой последующей ступени уменьшается примерно на пять порядков: $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

2. Ионные реакции

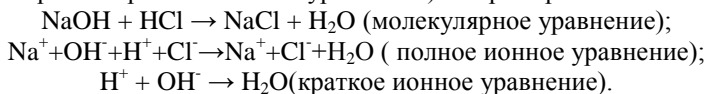
Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы.

Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул.
Правила составления ионных уравнений реакций:

1. Диссоциацию простых веществ, оксидов, нерастворимых кислот, оснований и солей, а также слабых электролитов не учитывают, записывая вещества в молекулярной форме.

2. Если в реакции участвует малорастворимое вещество, то в реакцию оно вступает в виде ионов и записывается в диссоциированном виде, а в качестве продукта реакции малорастворимое вещество считается осадком и записывается в молекулярной форме.

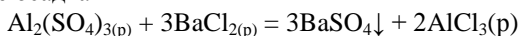
3. Сумма зарядов ионов в левой и правой частях уравнения должны быть равны (проверить в кратком ионном уравнении). Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Условия протекания ионных уравнений реакций практически до конца:

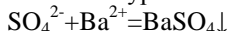
1. Выпадение осадка



Полное ионное уравнение реакции:



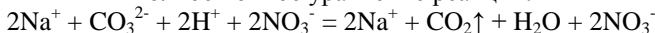
Сокращенно ионное уравнение реакции:



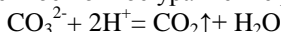
2. Выделение газа.



Полное ионное уравнение реакции:

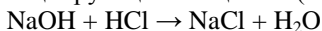


Сокращенное ионное уравнение реакции:

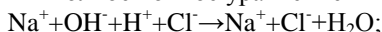


О протекании данной реакции до конца свидетельствуют два признака: выделение воды и газа – оксида углерода(IV).

3. Образование малодиссоциирующего вещества (например, воды).



Полное ионное уравнение



Сокращенное ионное уравнение реакции:



Если ни одно из этих условий не выполняется, то ионная реакция в растворе считается обратимой, все ионы в ней находятся в равновесии.

3. Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH)

Вода является слабым электролитом и диссоциирует по уравнению



Применение закона действия масс к процессу диссоциации воды дает возможность записать константу электролитической диссоциации:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,82 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды равна $1000/56 = 55,56$ моль/л.

Преобразив уравнение, получаем $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,82 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$.

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксидов называется ионным произведением воды: $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$. В воде и разбавленных водных растворах при определенной температуре ионное произведение воды является величиной постоянной. При 25°C $K_w = 10^{-14}$. Пользуясь ионным произведением воды, можно дать характеристику среды раствора, т. е. определить, какую реакцию имеет раствор: кислую, нейтральную или щелочную. В кислых средах – $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в нейтральных – $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, в щелочных – $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$. Для количественной характеристики среды растворов чаще всего пользуются концентрацией водородных ионов: кислый раствор – $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л; нейтральный – $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л; щелочной – $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л. Зная

концентрацию ионов водорода, всегда можно вычислить концентрацию гидроксильных ионов по формуле ионного произведения воды.

На практике для удобства характеристики реакции растворов обычно пользуются водородным показателем рН, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $pH = -\lg [H^+]$. Тогда рН различных растворов будут иметь следующие значения:

рН < 7 – среда кислая; рН = 7 – среда нейтральная; рН > 7 – среда щелочная.

Для характеристики кислотности используется водородный показатель (рН), рассчитываемый по уравнениям: $pH = -\lg [H^+]$ – для слабых электролитов; $pH = -\lg a(H^+)$ – для сильных электролитов

Реже для характеристики реакции среды раствора используется гидроксильный показатель рОН, равный: $pOH = -\lg [OH^-]$ – для слабых электролитов; $pOH = -\lg a(OH^-)$ – для сильных электролитов

Существуют различные методы определения водородного показателя растворов. Наибольшее распространение получили колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных ионов. Индикаторами называют вещества, имеющие различную окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Они представляют собой слабые органические кислоты или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют другую окраску, чем образуемые ими ионы. Например, недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветные, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет (табл 8.1.. Изменение окраски различных индикаторов происходит при определенных для каждого из них значениях рН. Окраска лакмуса (красный-синий) изменяется при рН=7, метилоранжа (красный-желтый) – при рН=4, фенолфталеина (бесцветный-малиновый) – при рН=9. Используя набор различных индикаторов, можно достаточно точно определить рН раствора. При электрометрическом методе определения рН применяют лабораторные рН-метры, или иономеры.

Т а б л и ц а 8.1 – Свойства некоторых кислотно-основных индикаторов

Индикатор	Интервал рН перехода окраски	Окраска	
		В кислой среде	В щелочной среде
Метилловый фиолетовый	0-3	Желто-зеленая	Фиолетово-голубая
Метилловый оранжевый	3,1-4,4	Красная	Желтая
Лакмус	5-8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3-10,0	Бесцветная	Красная
Индиго карминовый	12-14	Голубая	Желтая

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб.пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб.пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.– М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
5. Ким, А.М. Органическая химия: Учеб.пособие/ А. М. Ким. – 3-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
6. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смартыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
7. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
8. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
9. ХИМИЯ. Неорганическая химия:Учебно-методический комплекс: О. В. Поддубная, И.В. Ковалева. – Горки: БГСХА, 2010. – 169 с.
10. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
11. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб.пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Дополнительная:

1. Алешин, В.А. Практикум по неорганической химии/ В.А. Алешин[и др.] –М.: Издат. Центр”академия”, 2004. – 384 с.
2. Волков А.И.Метод молекулярных орбиталей: Учеб.пособие / А.И. Волков. – Минск : Новое знание, 2006. – 133 с.
3. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб.пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
4. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
5. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб.пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
6. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия: Учеб.пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
8. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
9. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
10. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.

Составители
Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна