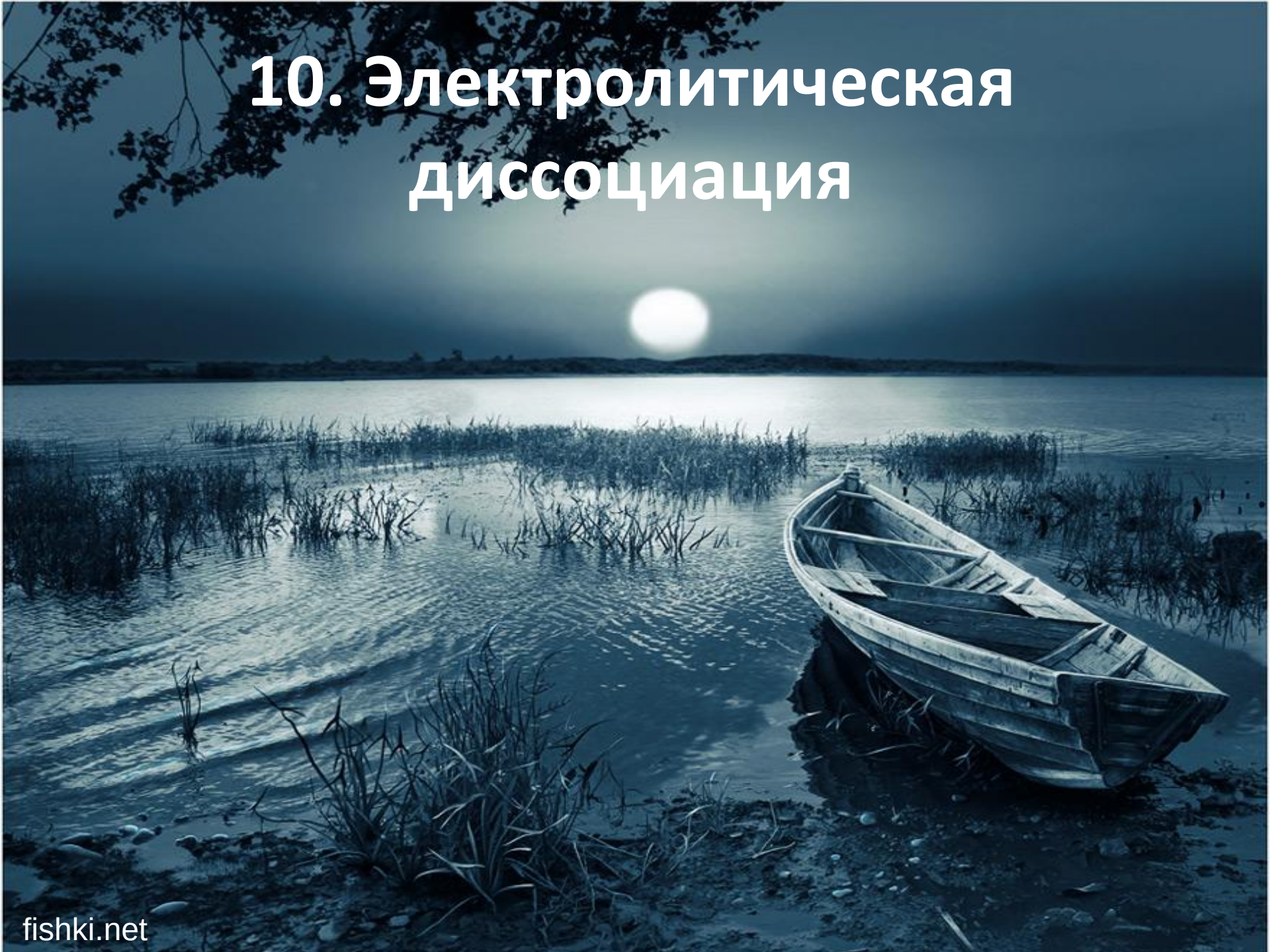


10. Электролитическая диссоциация



Задача о тяжелобольном

Среднее осмотическое давление крови при $25^{\circ}\text{C} = 7,7$ атм.

- *1) Рассчитать молярную концентрацию раствора глюкозы.*

$$C = \frac{P}{RT} = \frac{7,7}{0,082 \cdot 298} = 0,31 \text{ моль/л}$$

- *2) Рассчитать молярную концентрацию физиологического раствора NaCl.*

аптечный раствор 0,9%

$\Rightarrow C = 0,155 \text{ моль/л}$



Экспериментальные факты

1) Измерение $T_{\text{зам}}$, $T_{\text{кип}}$, осмотического давления растворов некоторых веществ: результат превосходит ожидание!

- $\text{NaCl} \rightarrow T_{\text{зам.}} = -21^{\circ}\text{C}$
- $\text{CaCl}_2 \rightarrow T_{\text{зам.}} = -40-50^{\circ}\text{C}$

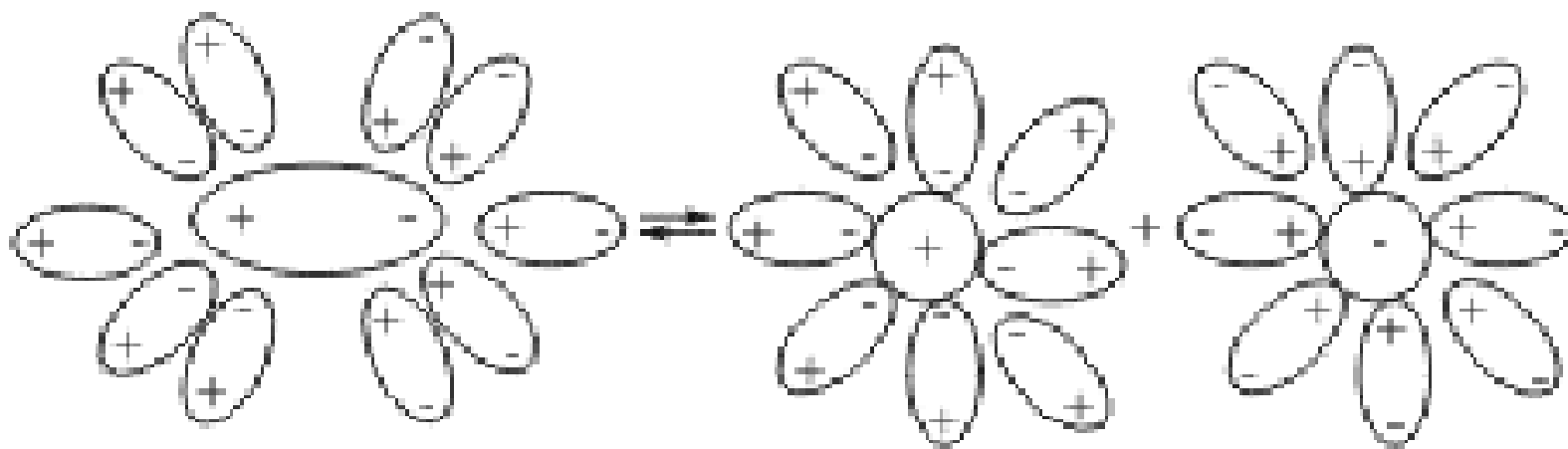
2) Электропроводность растворов некоторых веществ:

- H_2O не проводит ток
- NaCl не проводит ток
- Раствор NaCl в H_2O проводит ток!



Электролитическая диссоциация

– распад вещества в растворе или расплаве на ионы (катионы и анионы).



электролиты
 NaCl , HCl , H_2S

вещества

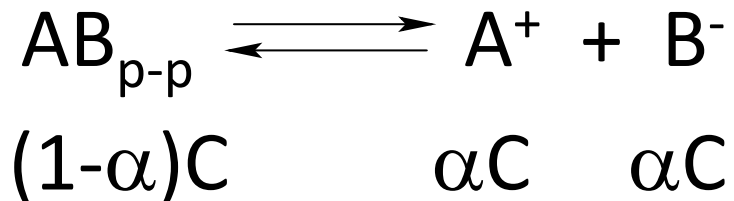
неэлектролиты
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, I_2 , CCl_4

Степень диссоциации

– доля молекул, распавшихся на ионы:

$$\alpha = \frac{n_{\text{продиссоциировавших}}}{n_{\text{общее}}}$$

- С моль АВ в 1 л воды



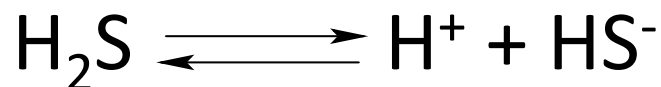
- Константа диссоциации $K = \frac{[\text{A}]^+ [\text{B}]^-}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \text{C}$
- $\alpha \rightarrow 100\%$ (**сильные** электролиты) $K \rightarrow \infty$
- $\alpha \rightarrow 0$ (**слабые** электролиты) $K \rightarrow \alpha^2 \text{C}$

Электролиты

- **Сильные** ($0,3 \leq \alpha \leq 1$) – все соли, сильные кислоты, сильные основания (щелочи)

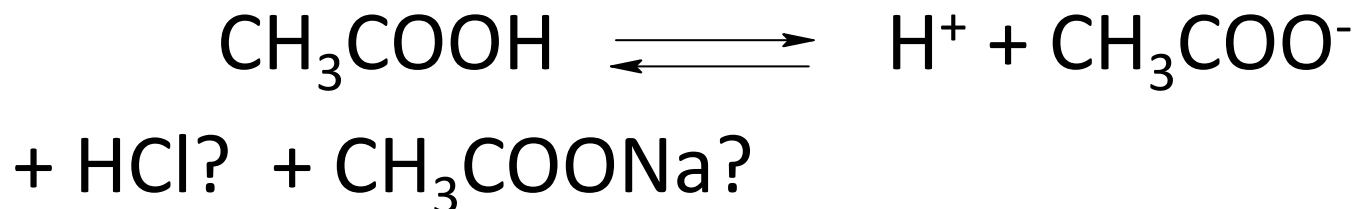


- Средние ($0,03 \leq \alpha \leq 0,3$) – H_3PO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$...
- **Слабые** ($0 \leq \alpha \leq 0,03$) – слабые кислоты, слабые основания

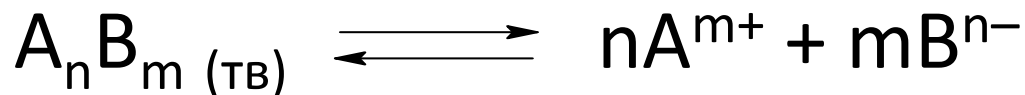


От чего зависит α

- Природа электролита
- Природа растворителя 
- Концентрация растворенного вещества: 
закон разведения Оствальда $K = \alpha^2 C$
- Температура
- Одноименные ионы



Произведение растворимости



$$K = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]_{\text{тв}}} \quad [A_n B_m] = \text{const} \Rightarrow$$

$$[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m = \text{const} = \text{ПР}(A_n B_m)$$

$$[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m > \text{ПР} \Rightarrow \text{выпадает осадок}$$

$$[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m < \text{ПР} \Rightarrow \text{ненасыщенный раствор}$$

x моль $A_n B_m$ в 1 л $\rightarrow nx$ моль/л A^{m+} и mx моль/л B^{n-}

$$s(A_n B_m) = [A^{m+}]/n = [B^{n-}]/m \neq \text{ПР!}$$

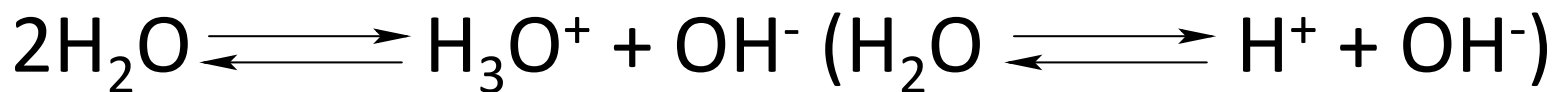


задача



растворение осадка

Ионное произведение



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ M}$$

$$K^W = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14}$$

- Нейтральный раствор: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$
- Кислый раствор: $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M} > [\text{OH}^-]$



$$K^{\text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-33} \text{ (при } -50^\circ\text{C)}$$

- При росте T растёт K^W

pH

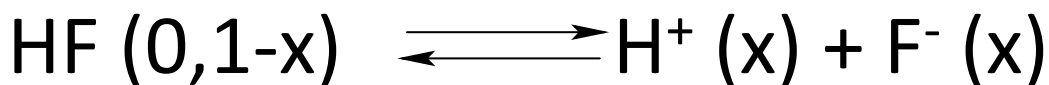
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

- Нейтральный раствор: $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} = 7$
- Кислый раствор: $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ M}$, $\text{pH} < 7$
- При $T = 0^\circ\text{C}$ $K^W = 10^{-15}$. $\text{pH} = ?$

pH раствора сильной кислоты (0,1 M HCl)

$$[\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ M}, \text{pH} = 1.$$

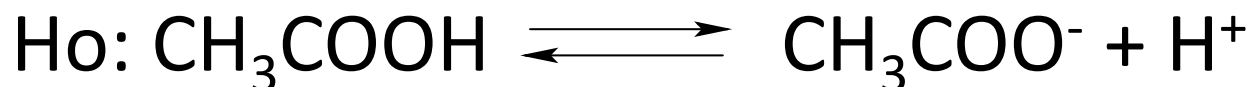
pH раствора слабой кислоты (0,1 M HF)



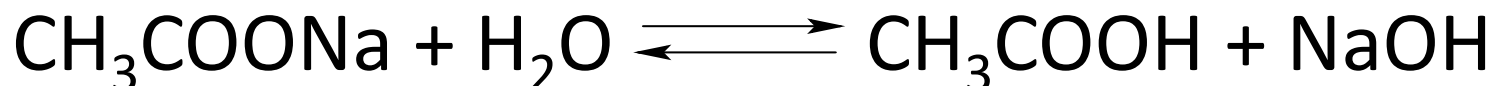
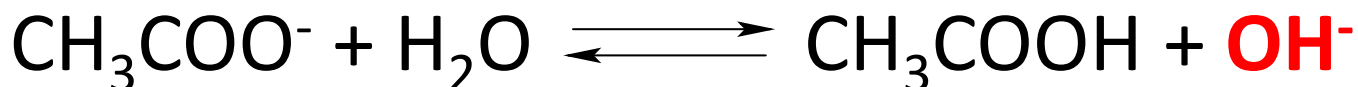
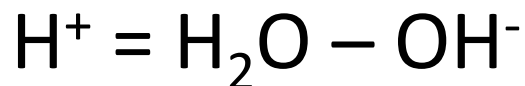
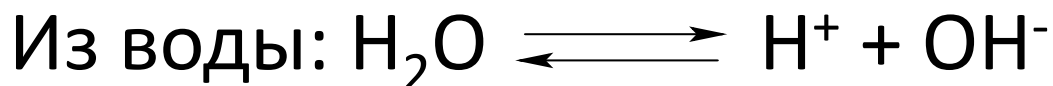
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{x^2}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,1} = 6,6 \cdot 10^{-4}, x = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Гидролиз (по аниону)

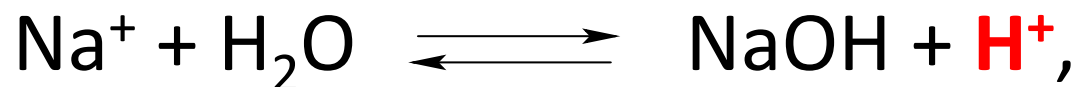
Раствор ацетата натрия:



Откуда взять H^+ ?



Но, может быть, следуя той же логике:



и в итоге все нейтрально?

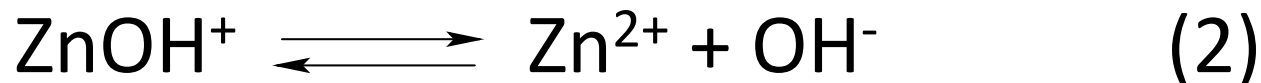
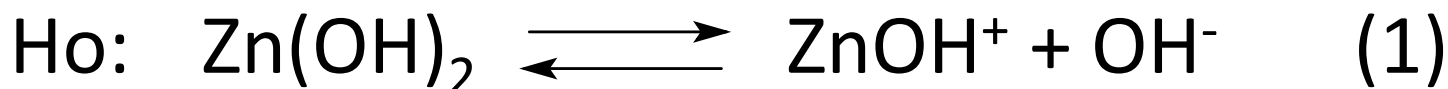
Нет!

NaOH – **сильное** основание, в растворе он диссоциирует нацело, и никакого **равновесия не существует:**



Гидролиз (по катиону)

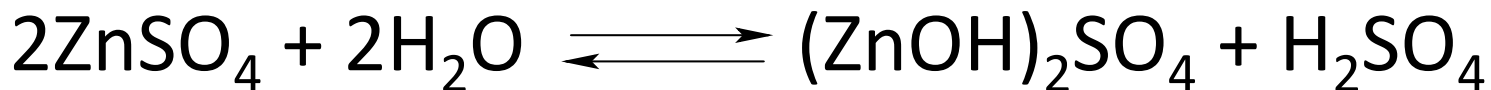
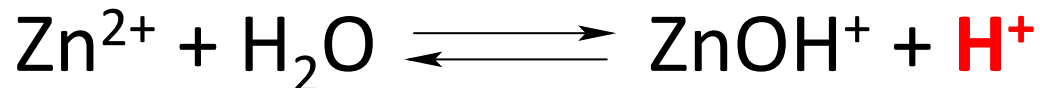
Раствор сульфата цинка:



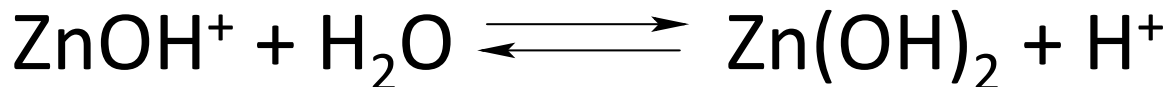
(1) или (2)?



Откуда взять OH^- ? $\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$



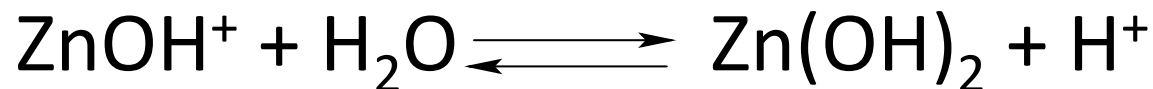
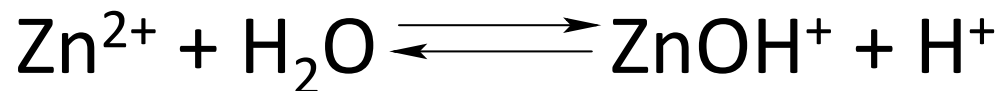
2-я ступень?



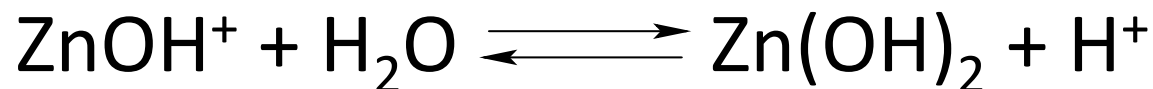
Как протекает гидролиз?

1. Обратимо
2. Максимум на 5-15% (если не происходит параллельных процессов)
3. Только по 1-й ступени (если не происходит параллельных процессов)

Раствор ZnCl_2 :



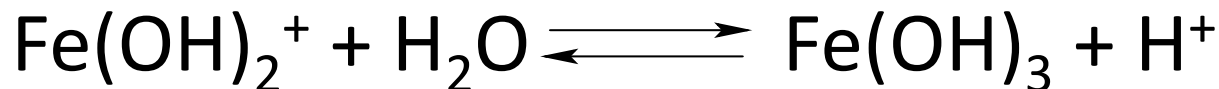
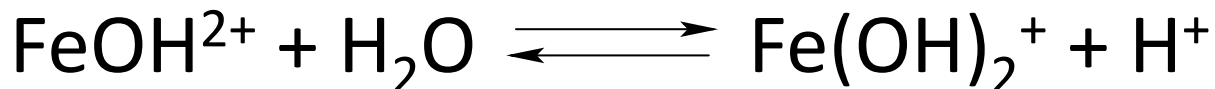
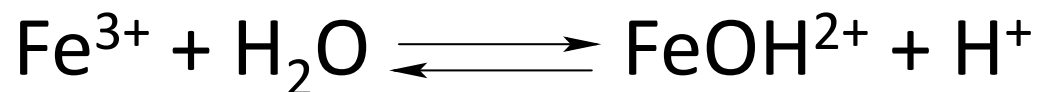
Раствор ZnOHCl :



Как усилить гидролиз?

1. Нагреть
2. Разбавить раствор

При нагревании воды, содержащей Fe^{3+} ,
выпадает бурый осадок:



Степень гидролиза тем выше, чем :

1. Заряд иона больше
2. Радиус иона меньше

Условия гидролиза:

1. Соль растворима
2. Наличие катиона или аниона слабой кислоты или основания.

Соль образована сильной кислотой и слабым основанием → **кислая** среда

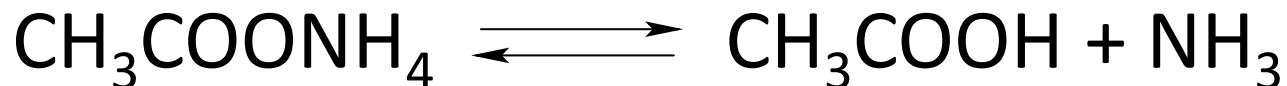
Соль образована слабой кислотой и сильным основанием → **щелочная** среда

(Что сильнее, то и пересиливает!)

Соль образована сильной кислотой и сильным основанием →
нейтральная среда

Что происходит, если соль образована слабой кислотой и слабым основанием?

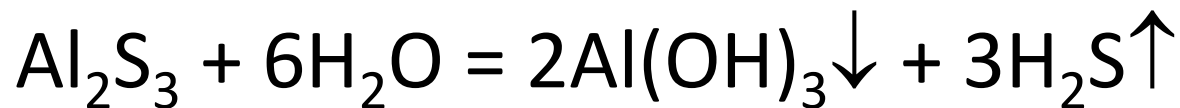
1) Продукты гидролиза растворимы:



Характер среды определяется соотношением констант диссоциации кислоты и основания:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}, K(\text{NH}_3) = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

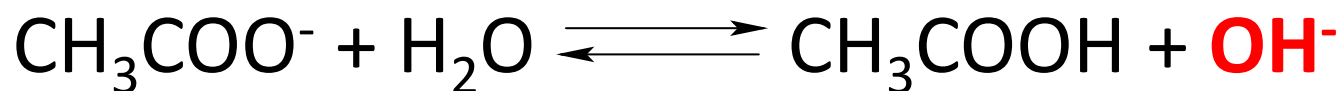
2) Оба продукта гидролиза малорастворимы:



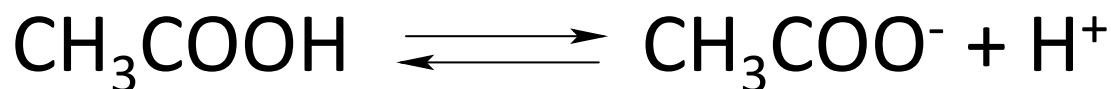
Прочерк в таблице растворимости.

рН гидролиза CH_3COONa

Гидролиз ацетат-иона:



Сопряженный процесс – диссоциация CH_3COOH :



Связь между K сопряженных процессов:

$$K_{\text{гидр}} \cdot K_{\text{дисс.}} = K^W = 10^{-14}$$

$$K_{\text{гидр}} = K^W / K_{\text{дисс}} = 10^{-14} / 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

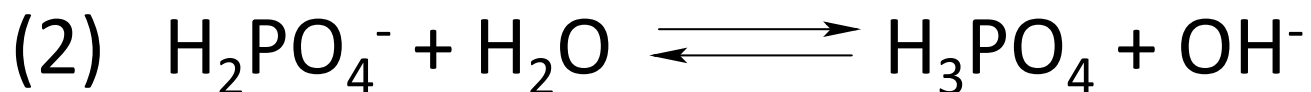
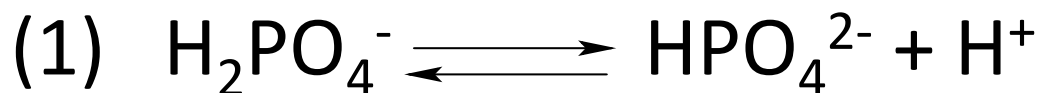
$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = x^2 / C_{\text{соли}}$$

$$[\text{OH}^-] = x = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{соли}}} \quad \text{pH} = \dots$$

рН кислой (или основной) соли



Конкурирующие процессы:



Что пойдет?

$$K_1 = K_{\text{II}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_2 = K^{\text{W}}/K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 10^{-14}/7,1 \cdot 10^{-3} = 1,4 \cdot 10^{-10}$$

(Сопряженный процесс: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$)

$K_1 > K_2 \Rightarrow$ идет процесс (1), т.е. диссоциация

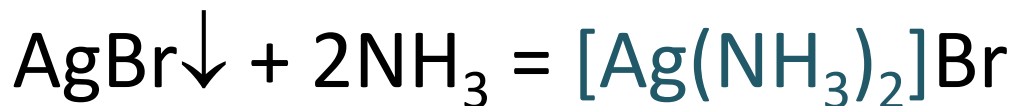
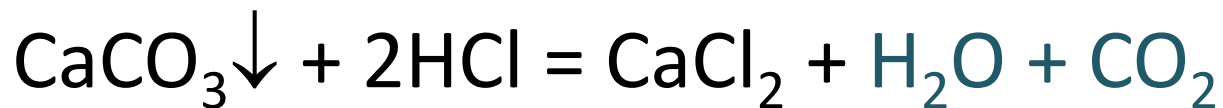
...



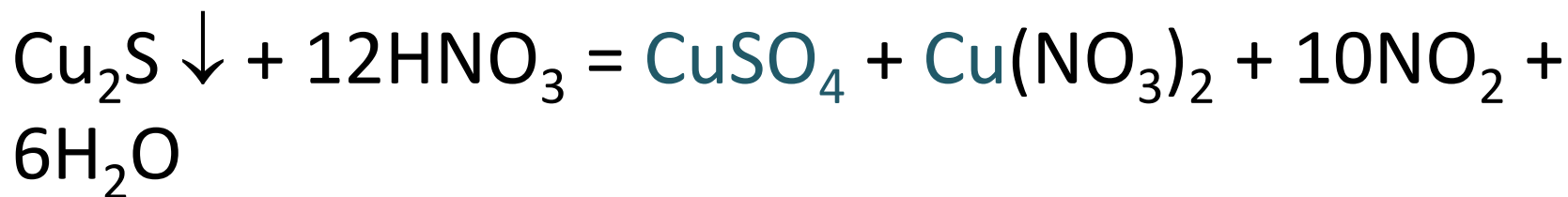
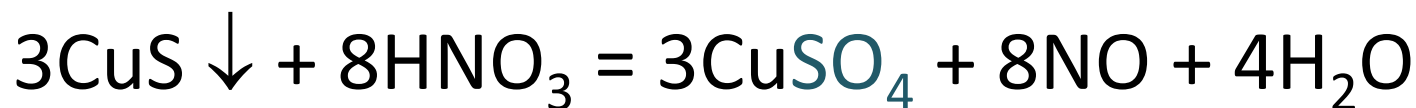
Растворение осадка



- Ионы связываются в слабый электролит



- Ионы окисляются



Задача



Какова растворимость MgF_2 (ПР $6,4 \cdot 10^{-9}$):

- а) в водном растворе?
- б) в 0,1 М растворе NaF?
- в) в 0,1 М растворе $Mg(NO_3)_2$?

А) $s = [Mg^{2+}] = [F^-]/2,$

$$ПР = [Mg^{2+}][F^-]^2 = s \cdot (2s)^2 = 6,4 \cdot 10^{-9}, s = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Б) $[F^-] = 0,1 \text{ М}, s = [Mg^{2+}],$

$$ПР = s \cdot 0,1^2 = 6,4 \cdot 10^{-9}, s = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

В) $[Mg^{2+}] = 0,1 \text{ М}, s = [F^-]/2 \Rightarrow [F^-] = 2s,$

$$ПР = 0,1 \cdot (2s)^2 = 6,4 \cdot 10^{-9}, s = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Диэлектрическая проницаемость

- величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме.

воздух	вода	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	керосин
1,0006	81	32	24	2



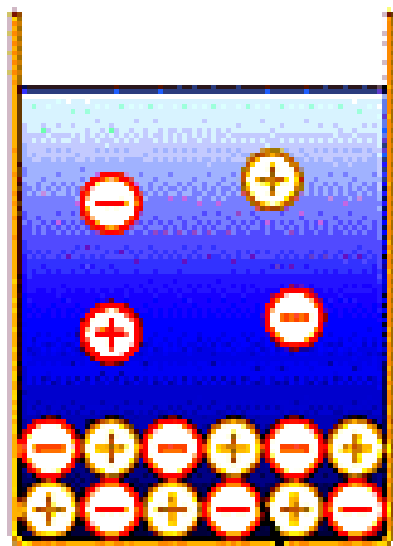


Растворы электролитов

- Влияние природы и концентрации на α

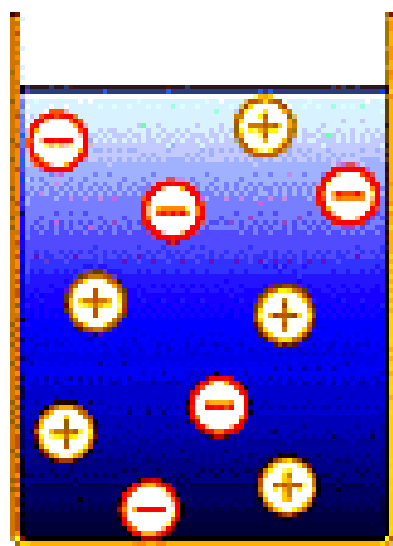
Сильные электролиты

Слабый электролит

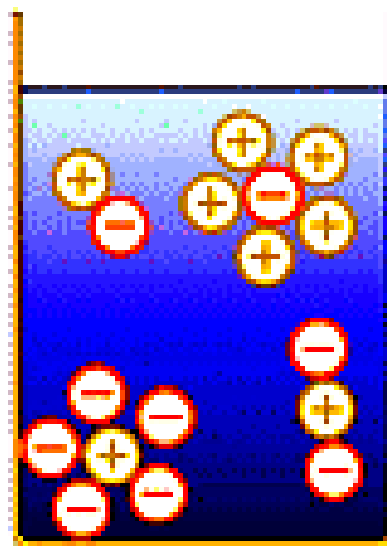


А

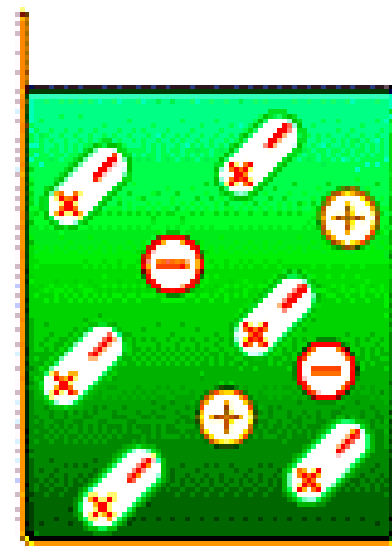
Осадок



Б



В



Г

Малорастворимый
электролит

Хорошо растворимый
электролит
(разбавленный раствор)

Хорошо растворимый
электролит
(концентриров. раствор)