

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

Тема: Властивості розчинів електролітів.

Викладач: Волобуєв Максим Миколайович
vmn2007@ukr.net

Кафедра загальної та неорганічної хімії,
НТУ «ХПІ»
Харків 2017

1 Вступ

Розчини електролітів: вступ

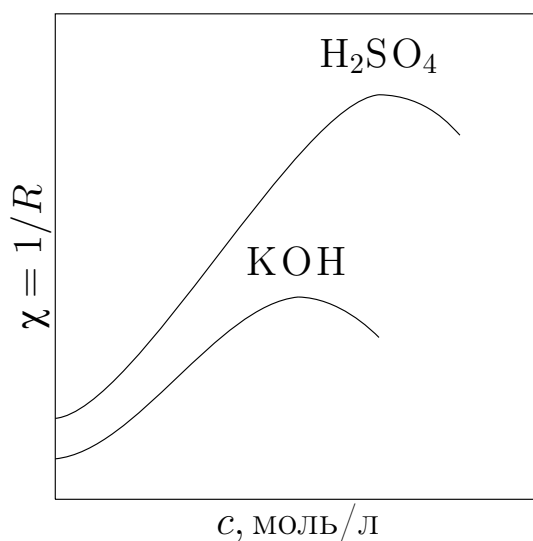
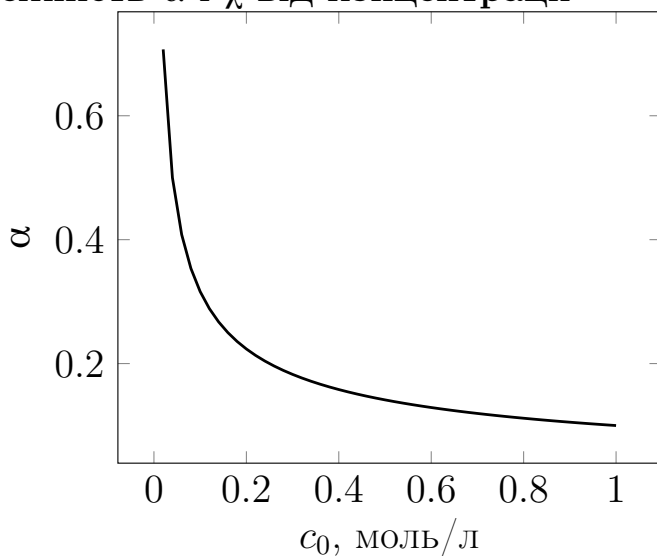
- Дві стадії утворення розчину речовини АВ у розчиннику S:
 - $AB + S_n \rightleftharpoons ABS_n$ (розчинення)
 - $ABS_n \rightleftharpoons AS_m^{p+} + BS_l^{p-}, m + l = n$ (дисоціація)
- *Електролітична дисоціація* – розклад на іони
 - число частинок у розчині збільшується
 - з'являються заряджені частинки – взаємодія більш складна, ніж в ідеальному розчині
- Корисні загальні правила
 - подібне розчиняється у подібному
 - у присутності домішок розчинність речовин зменшується (висолювання)

2 Загальні характеристики

Ступінь дисоціації

- Ступінь дисоціації (іонізації): $\alpha = \frac{n_i}{n_0} = \frac{c_i}{c_0}$,
 c_i – концентрація дисоційованих частинок, c_0 – вихідна концентрація
- За значенням α класифікують електроліти
 - $\alpha < 3\%$ – слабкий електроліт
 - $3 < \alpha < 30\%$ – електроліт середньої сили
 - $\alpha > 30\%$ – сильний електроліт
- Проблема: α залежить від концентрації
 - чим більше у розчині іонів, тим сильніше вони взаємодіють
 - з підвищенням концентрації α зменшується

Залежність α і χ від концентрації



α з підвищенням концентрації монотонно зменшується. Провідність χ зростає, а потім зменшується.

Причина в обох випадках одна – об'єднання іонів, але вид залежності різний:

- α – відносна величина,
- χ – абсолютна.

Константа дисоціації

- Константа дисоціації не залежить від концентрації
 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$, $K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$
- Константа дисоціації – дріб. Її чисельник – добуток концентрацій продуктів, а знаменник – добуток концентрацій вихідних речовин.
- Приклад:
 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, $K_{\text{д1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.5 \cdot 10^{-7}$
 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, $K_{\text{д2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \cdot 10^{-11}$
- Якщо $K_{\text{д}} > 10^{-2}$ електроліт вважають сильним
- Для H_3PO_4 :
 $K_{\text{д1}} = 7.1 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{д2}} = 6.2 \cdot 10^{-8}$, $K_{\text{д3}} = 5.0 \cdot 10^{-13}$.
Висновок: кислота середньої сили лише за першим ступенем!

3 Самоіонізація розчинника

- Розклад на іони спостерігається й для розчинника
 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$

- $[H_2O] = 1000/18 = 55,5$ моль/л – константа
- $K_w = [H^+][OH^-] = K_d \cdot [H_2O]$ – іонний добуток води
 - $K_w = 10^{-14}$ при $20^\circ C$
 - значно збільшується з температурою
 - $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ моль/л
- $pH = -\lg c(H^+)$ – гідрогенний показник

Середовище	Лакмус	Метилоранж	Фенолфталеїн
$pH < 7$ Кисле	Червоний	Рожевий	Безбарвний
$pH = 7$ Нейтральне	Фіолетовий	Помаранч	Безбарвний
$pH > 7$ Лужне	Синій	Жовтий	Малиновий

- $\underbrace{\dots 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6}_{\text{кислий р-н}} \quad \underbrace{7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ 13 \ 14 \ \dots}_{\text{лужний р-н}}$

4 Реакції у розчинах електролітів

- Реакції обміну відбуваються коли
 - утворюється *осад*
 $2AgNO_3 + BaCl_2 = 2AgCl \downarrow + Ba(NO_3)_2$
 - виділяється *газ*
 $Na_2S + 2HCl = H_2S \uparrow + 2NaCl$
 - утворюється *слабкий електроліт*
 $KOH + HCl = H_2O + KCl$
- Три форми запису рівняння реакції
 - *молекулярна* форма
 $Na_2S + 2HCl = H_2S \uparrow + 2NaCl$
 - *іонно-молекулярна* форма
 $2Na^+ + S^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = H_2S \uparrow + 2Na^+ + 2Cl^-$
 - *скорочена* форма
 $S^{2-} + 2H^+ = H_2S \uparrow$

Добуток розчинності

- Рівновага у розчині малорозчинного електроліта

$$AgCl_{(осад)} \rightleftharpoons AgCl_{(розчин)} \quad K_1 = [AgCl_{(розчин)}]$$

$$AgCl_{(розчин)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad K_2 = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl_{(розчин)}]}$$

$$AgCl_{(осад)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \quad K_3 = K_1 K_2 = [Ag^+][Cl^-]$$

- Останнє рівняння є сумою двох перших, а K_3 є добутком двох констант!
- Визначення добутку розчинності у загальному вигляді
 $K_n A_m \rightleftharpoons n K^{a+} + m A^{b-}, \quad K_S \equiv \text{ДР} = [K^{a+}]^n [A^{b-}]^m$
- Використання K_S
 - $c^n(K^{a+})c^m(A^{b-}) > K_S$ – умова *випадіння* осаду
 - $c^n(K^{a+})c^m(A^{b-}) < K_S$ – умова *розчинення* осаду
 - збільшення $c(K^{a+})$ гарантує зменшення $c(A^{b-})$
 - $K_S(\text{HgS}) = 1,6 \cdot 10^{-52}$. Щоб $c(\text{Hg}^{2+}) = 10^{-10}$ М треба досягнути $c(\text{S}^{2-}) > 1,6 \cdot 10^{-42}$ М

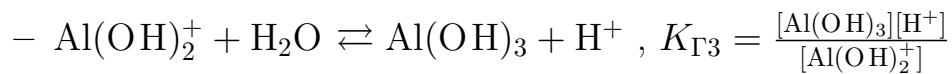
5 Гідроліз

- *Гідроліз* – обмін між іоном електроліта і H_2O
- Причина: утворення більш слабкого, ніж H_2O , електроліта
 - $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
 - $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$
- Гідроліз відбувається за іоном, якому відповідає слабкий електроліт (основа чи кислота)

	Na_2S	$\rightarrow$	2Na^+	$+$	S^{2-}
Електроліт	NaOH				H_2S
	сильний				слабкий
Рівняння	$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NaOH} + \text{H}^+$		
	$\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HS}^- + \text{OH}^-$		
- Зміна pH середовища
 - гідроліз за катіоном – $pH < 7$
 - гідроліз за аніоном – $pH > 7$

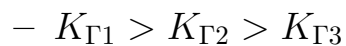
Гідролітичні рівноваги

- Гідроліз може бути ступінчатим:
 - $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+, \quad K_{\Gamma 1} = \frac{[\text{AlOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]}$
 - $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+, \quad K_{\Gamma 2} = \frac{[\text{Al(OH)}_2^+][\text{H}^+]}{[\text{Al(OH)}^{2+}]}$



- Рівноваги гідролізу описуються константою K_{Γ}

- Властивості констант гідролізу



- З підвищенням T K_{Γ} збільшуються (як K_{W} !)

- Визначення K_{Γ}

