

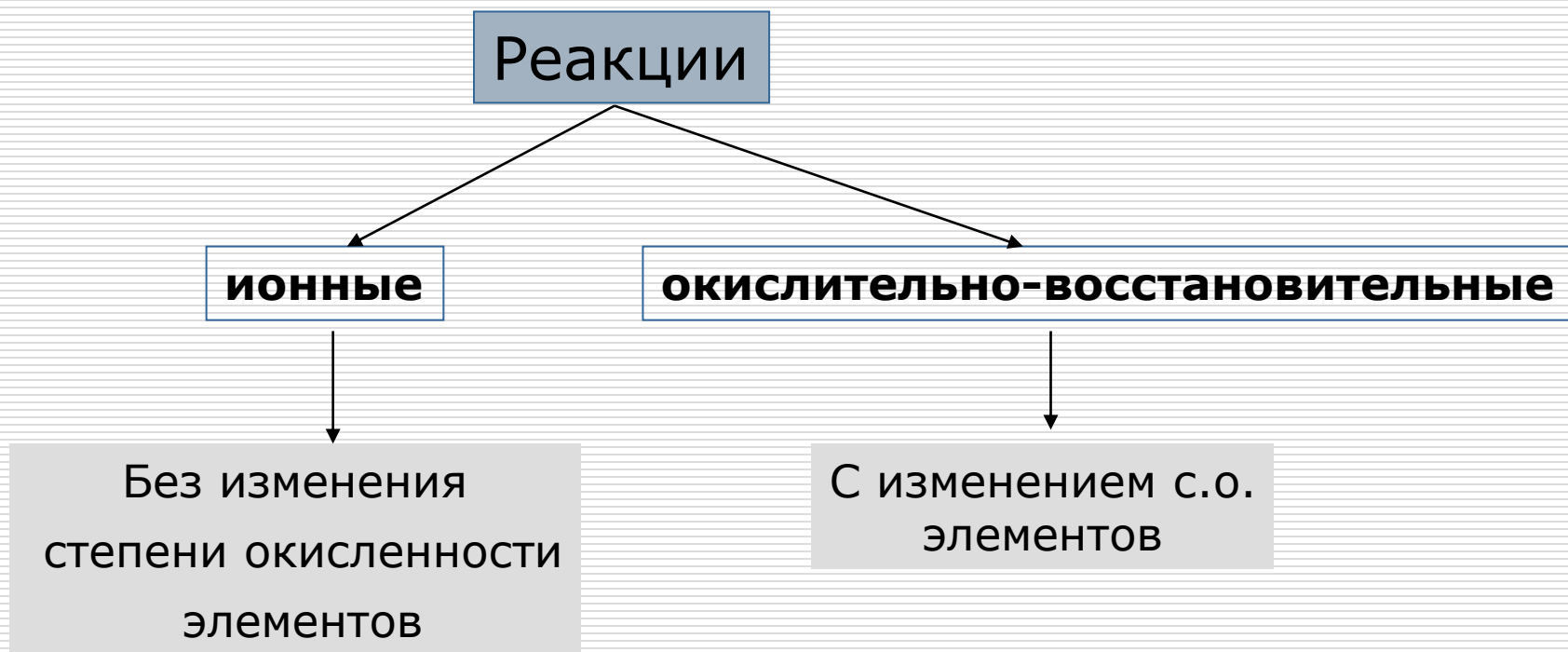
РЕАКЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электролитическая
диссоциация

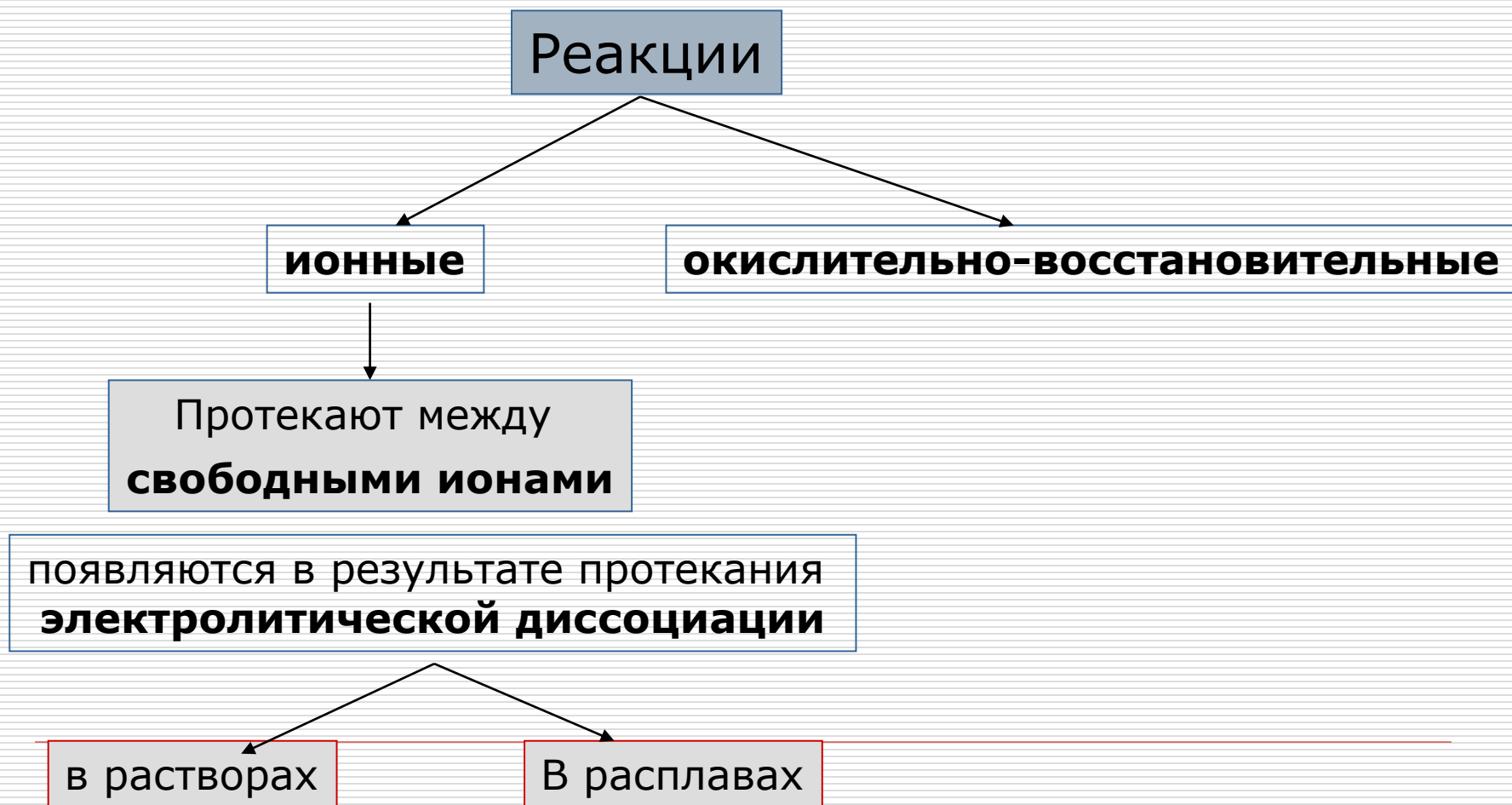
Классификация химических реакций в неорганической химии

Критерий	Реакции
агрегатное состояние реагентов	реакции газовые
	в растворе
	твёрдофазные
	между веществами в различных агрегатн. состояниях
вид реагирующих частиц	молекулярные
	ионные
	радикальные
вид переносимых частиц	окислительно-восстановительные с переносом электронов
	образования и разрушения комплексов с переносом ионов и молекул
	образования и разрушения ионных кристаллов
вид источника энергии	термохимические
	фотохимические
	электрохимические

Классификация химических реакций в неорганической химии



Классификация химических реакций в неорганической химии



Теория электролитической диссоциации

1) Определения

Электролитическая диссоциация — процесс распада электролита на ионы при его растворении или плавлении

Электролиты — проводники второго рода.

Вещества, которые в растворе (или расплаве) состоят полностью или частично из ионов и обладают ионной проводимостью

Теория электролитической диссоциации

1) Определения

Неэлектролиты –
электрический ток не проводят.
Большинство органических соединений

Электролиты — проводники второго рода.
Вещества, которые в растворе (или расплаве) состоят полностью или частично из ионов и обладают ионной проводимостью

Теория электролитической диссоциации

1) Определения

Электролит -

вещество, расплав или раствор которого проводит электрический ток вследствие диссоциации на ионы

Электролиты — проводники второго рода.

Вещества, которые в растворе (или расплаве) состоят полностью или частично из ионов и обладают ионной проводимостью

Теория электролитической диссоциации

1) Определения

Электролі́ты

```
graph TD; A[Электролі́ты] --> B[Настоящие (истинные)]; A --> C[Потенциальные]; B --> D[находятся в виде ионов уже в индивидуальном состоянии]; D --> E[все типичные соли]; E --> F[NaNO3, K2SO4]; C --> G[в индивидуальном состоянии ионы не содержат, а образуют их при переходе в раствор]; G --> H[вещества, состоящие из молекул с сильно полярными ковалентными связями]; H --> I[HCl];
```

Настоящие (истинные)

находятся в виде ионов
уже в индивидуальном
состоянии

все типичные
соли

NaNO_3 , K_2SO_4

Потенциальные

в индивидуальном состоянии
ионы не содержат, а образуют
их при переходе в раствор

вещества, состоящие из молекул с
сильно полярными ковалентными
связями

HCl

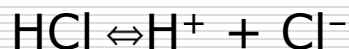
Теория электролитической диссоциации

2) Основные положения

1 - электролит распадается на ионы – катионы и анионы

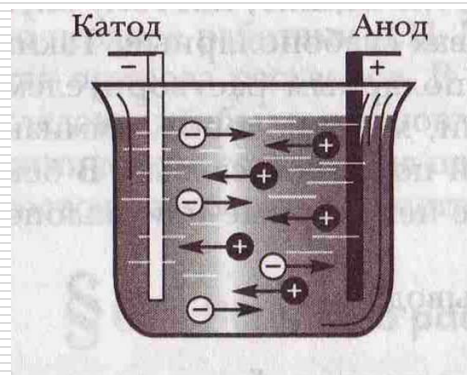


3 - процесс диссоциации изображается химическим уравнением



Диссоциация - процесс обратимый

2 – под действием эл.тока K^+ двигаются к катоду



A^- двигаются к аноду

Классическая теория электролитической диссоциации была создана С. Аррениусом и В. Оствальдом в 1887 году

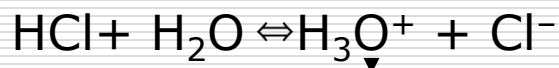
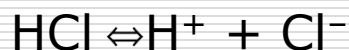
Теория электролитической диссоциации

2) Основные положения

1 - электролит распадается на ионы – катионы и анионы

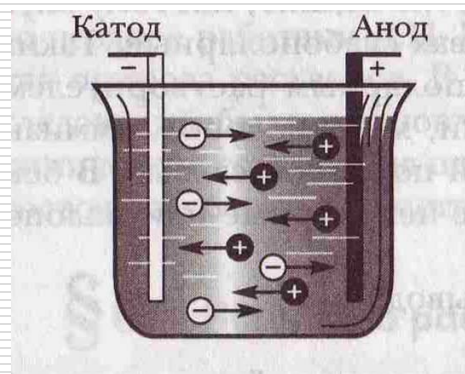


3 - процесс диссоциации изображается химическим уравнением



ион гидроксония

2 – под действием электрического тока

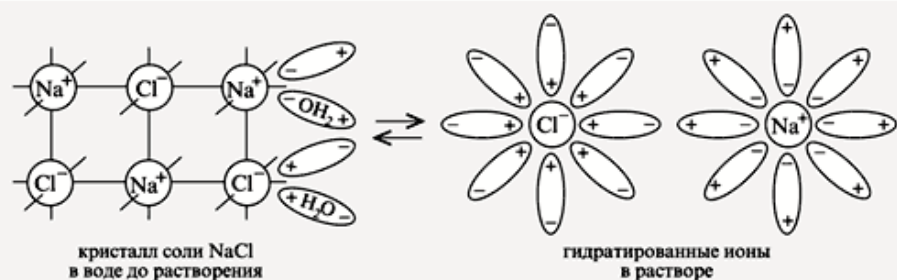


□ И. А. Каблуков, В. А. Кистяковский, Д. И. Менделеев:
при растворении электролита происходит его взаимодействие с водой

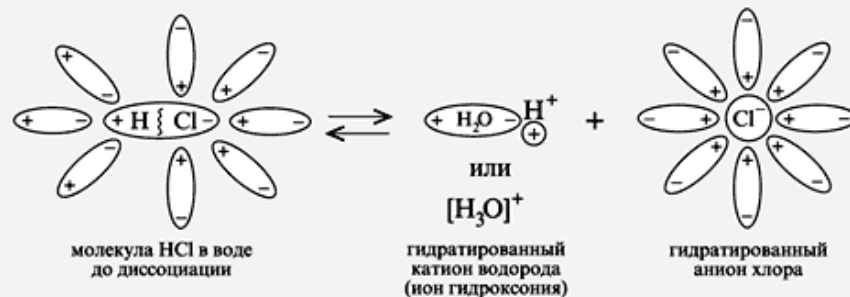
Теория электролитической диссоциации

3) Механизм (типичные случаи)

1. ЭД кристаллов
с ионной структурой



2. ЭД веществ
с полярными молекулами



Сольватация — электростатическое взаимодействие между частицами (ионами, молекулами) растворенного вещества и растворителя.

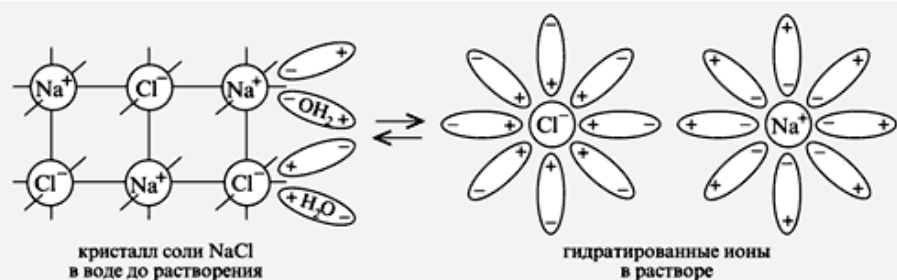
Гидратация — сольватация в водных растворах.

Образующиеся молекулярные агрегаты — **сольваты** (в воде — **гидраты**).

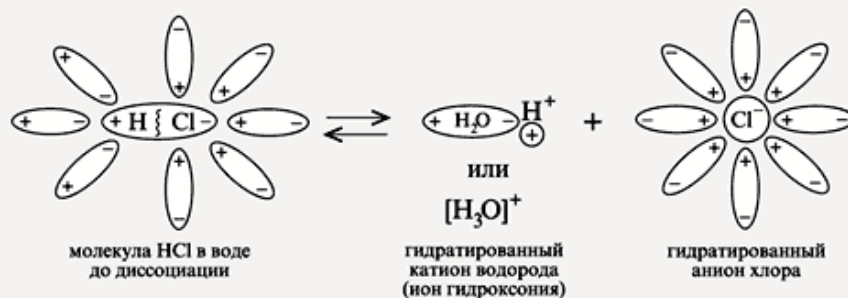
Теория электролитической диссоциации

3) Механизм (типичные случаи)

1. ЭД кристаллов
с ионной структурой



2. ЭД веществ
с полярными молекулами



Представление о сольватации ионов :
И. А. Каблуков и В. А. Кистяковский в 1889—1891

Сила электролитов

Степень диссоциации α -

отношение числа молекул, диссоциированных на ионы n , к общему числу молекул растворенного электролита N

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

или

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

$\alpha \uparrow$ - с разбавлением раствора
- с \uparrow температуры

Сила электролитов

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

или

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

$\alpha > 30\%$ - сильные электролиты

$3\% < \alpha < 30\%$ - средней силы

$\alpha < 3\%$ - слабые для децинормального
(0,1н) раствора

Сила электролитов

□ Сильные электролиты

$$\alpha = 1$$

□ Диссоциируют полностью

□ α не зависит от концентрации раствора С

- многие неорганические кислоты HNO_3 , H_2SO_4 , HMnO_4 , HClO_4 , HClO_3 , HCl , HBr , HI ,
- основания щелочных и щелочноземельных металлов (IA и IIA групп) LiOH ...
- почти все соли

□ Слабые электролиты

$$\alpha < 1$$

□ Диссоциируют не полностью

□ α уменьшается с ростом С

- кислоты H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , H_2CO_3 ; HNO_2
- основания p-, d-, и f-элементов $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$
- NH_4OH ,
- немногие соли $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, CdI_2 , CdCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ZnCl_2 , ZnI_2
- вода

Сила электролитов

□ Средней силы

- некоторые органические и неорганические кислоты:
щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
муравьиная HCOOH ,

 H_2SO_3 , H_3PO_4
- основания $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$\alpha > 30\%$ - сильные электролиты

$3\% < \alpha < 30\%$ - средней силы

$\alpha < 3\%$ - слабые для децинормального (0,1н) раствора

Слабые электролиты

Закон разбавления Оствальда

Степень диссоциации слабого электролита (α) увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации (C)

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

Константа диссоциации –
константа равновесия
обратимого процесса диссоциации

K характерна только для слабых электролитов.
Чем больше K , тем больше ионов в растворе, тем сильнее электролит.

Процесс электролитической диссоциации

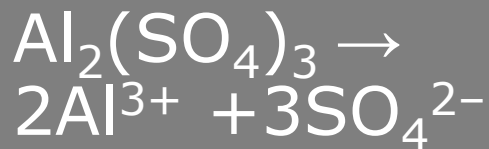
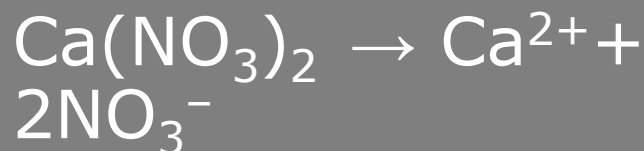
Кислот



Оснований



Средних
(нормальных) солей,
растворимых в воде



Ступенчаная электролитическая диссоциация

диссоциация по первой ступени

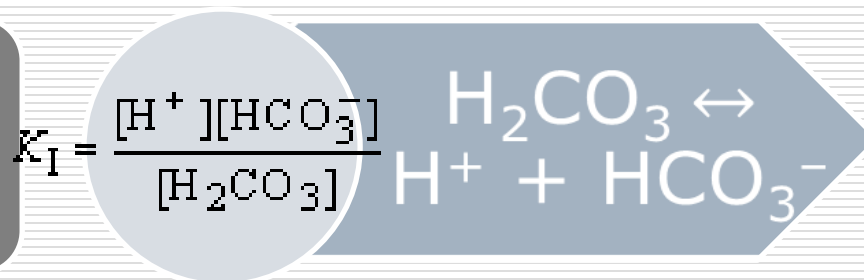


диссоциация по второй ступени

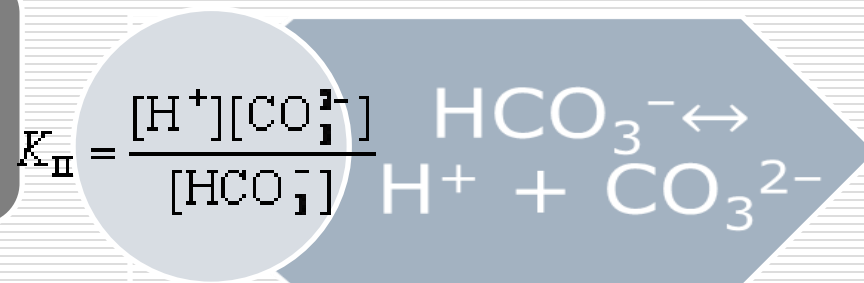


Ступенчатая электролитическая диссоциация

диссоциация по первой ступени



диссоциация по второй ступени




Ступенчаная электролитическая диссоциация

Для угольной кислоты
константы
диссоциации:

$$K_I = 4,3 \times 10^{-7}$$

$$K_{II} = 5,6 \times 10^{-11}$$



Для ступенчатой
диссоциации
всегда $K_I > K_{II} > K_{III} > \dots$,
т.к. энергия, которую
необходимо затратить
для отрыва иона,
минимальна при отрыве
его от нейтральной
молекулы.

Электролитическая диссоциация. Кислые соли (гидросоли)

диссоциация по
первой ступени



диссоциация по
второй ступени



Электролитическая диссоциация. Основные соли (гидроксосоли)

диссоциация по
первой ступени



диссоциация по
второй ступени



Сильные электролиты

- Сильные электролиты в водных растворах распадаются на ионы полностью $\alpha=1$
- В растворах сильных электролитов действуют не только силы теплового характера, но и электростатические силы между ионами
- Создаются ионные атмосферы, тормозящие движение

□ a - эффективная (кажущаяся) концентрация или активность

$$a = f_a \cdot c$$

f_a - коэффициент активности
(кажущаяся степень диссоциации)
 C – концентрация ионов, моль/л

Сильные электролиты

$$a = f_a \cdot c$$

Сильно разбавленные растворы

$$f = 1$$

Слабое межйонное взаимодействие

$$a = c$$

Концентрированные растворы

$$f < 1$$

Сильное межйонное
Взаимодействие

Ионное произведение воды

Вода - очень слабый электролит → диссоциирует на ионы



или упрощенно



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

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

↓
Концентрация недиссоциированных молекул
может быть принята равной общему числу моль в 1л

Ионное произведение воды

$$K \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

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

$$K_B = [H^+][OH^-] = \text{const} = f(T)$$

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg [H_3O^+]$$

Водородный показатель –
отрицательный десятичный логарифм
концентрации водородных ионов.

РН растворов

Растворы	$[H^+]$, моль/л	$pH = -\lg [H^+]$
кислые		
нейтральные		
щелочные		

pH - по предложению датского физика-химика Сёренсе (Sorensen)

РН растворов

Растворы	$[H^+]$, моль/л	$pH = -\lg [H^+]$
кислые	$> 10^{-7}$	
нейтральные	$= 10^{-7}$	
щелочные	$< 10^{-7}$	

pH - по предложению датского физика-химика Сёренсе (Sorensen)

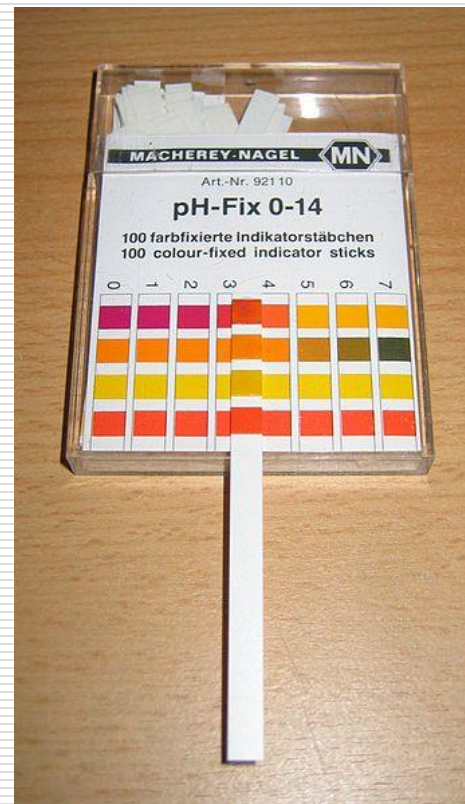
РН растворов

Растворы	$[H^+]$, моль/л	$pH = -\lg [H^+]$
кислые	$> 10^{-7}$	< 7
нейтральные	$= 10^{-7}$	$= 7$
щелочные	$< 10^{-7}$	> 7

pH - по предложению датского физика-химика Сёренсе (Sorensen)

Кислотно-основные индикаторы

- органические соединения, способные изменять цвет в растворе при изменении кислотности (pH).
- Используют в титровании в аналитической химии и биохимии.
- Преимущества:
 - дешевизна
 - быстрота
 - наглядность исследования



Измерение pH
с помощью индикаторной бумаги

Тема 7. Ионные равновесия в растворах электролитов

Индикаторы



Лакмус

Красный

Фиолетовый

Синий

Фенолфталеин

Бесцветный

Бесцветный

Малиновый






Метилоранж

Розовый

Оранжевый

Желтый

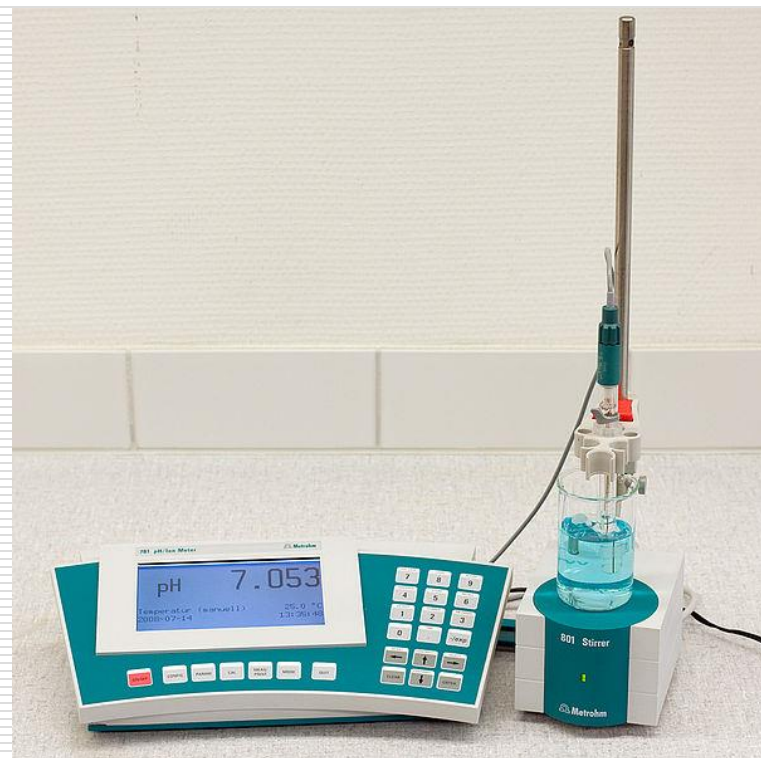
Кисотно-основные индикаторы

	pK _d	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Метилоранж	3,7	3,1 - 4,4	
Бромкрезоловый зеленый	4,7	3,8 - 5,4	
Метиловый красный (метилрот)	5,1	4,2 - 6,3	
Бромтимоловый голубой	7,0	6,0 - 7,6	
Феноловый красный	7,9	6,8 - 8,4	
Фенолфталеин	9,4	8,3 - 10,0	

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	красный ($\text{pH} < 3,1$)	оранжевый ($3,1 < \text{pH} < 4,4$)	желтый ($\text{pH} > 4,4$)
Метиловый красный	красный ($\text{pH} < 4,2$)	оранжевый ($4,2 < \text{pH} < 6,3$)	желтый ($\text{pH} > 6,3$)
Фенолфталеин	бесцветный ($\text{pH} < 8,0$)	бледно-малиновый ($8,0 < \text{pH} < 9,8$)	малиновый ($\text{pH} > 9,8$)
Лакмус	красный ($\text{pH} < 5,0$)	фиолетовый ($5,0 < \text{pH} < 8,0$)	синий ($\text{pH} > 8,0$)

Кислотно-основные индикаторы

- Из-за субъективности определения цвета и невысокой точности индикаторы pH не всегда удобны
- Для точного измерения pH используют pH-метры с цифровой индикацией



Кислотно-основные индикаторы

- Действие pH-метра основано на измерении величины ЭДС электродной системы, которая пропорциональна **pH**
- Измерительная схема представляет собой вольтметр, проградуированный непосредственно в единицах pH для конкретной электродной системы
- Обычно измерительный электрод — стеклянный, вспомогательный — хлоросеребряный.

