

1 ЕЛЕКТРОЛІТИ І НЕЕЛЕКТРОЛІТИ

За електропровідністю та особливостями передачі електричного струму речовини поділяються на **провідники першого роду** (метали), в яких електрика переноситься за рахунок переміщення електронів, і **провідники другого роду**, де електрика передається за допомогою іонів.

*Речовини, які не проводять електричний струм ні у розплавленому, ні у розчиненому стані, називаються **неелектролітами**.*

До неелектролітів належать речовини з ковалентними неполярними чи малополярними зв'язками: цукор, спирт, ефір, більшість органічних сполук. Для розчинів неелектролітів характерні колігативні властивості, які лінійно залежать від концентрації розчиненої речовини і не залежать від її хімічної природи.

Провідники другого роду – це електроліти.

Електролітом називається система, що містить у розплавленому чи у розведеному стані позитивно і негативно заряджені іони, які існують незалежно від зовнішніх електричних і магнітних полів.

Важливою ознакою електролітів є відхилення їх розчинів від законів Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки цього відхилення було введено поправковий **ізотонічний коефіцієнт i** , який за умов однакової концентрації показує, у скільки разів кількісні

характеристики колігативних властивостей розчинів більші за відповідні теоретично обчислені величини

$$i = \frac{\Delta P_{\text{експ}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.експ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.експ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}} = \frac{\pi_{\text{осм.експ}}}{\pi_{\text{осм.теор}}}$$

Оскільки величини ΔP , Δt і $\pi_{\text{осм}}$ є функціями числа частинок розчиненої речовини, то відхилення поведінки розчинів електролітів від законів, що описують колігативні властивості, зумовлене збільшенням концентрації частинок (завдяки утворенню іонів) у розчинах електролітів.

Залежно від механізму виникнення іонів електроліти умовно поділяються на дві групи: істинні та потенціальні.

Істинні, або власно електроліти – це речовини з іонною кристалічною решіткою, які розпадаються на іони при розплавленні або при розчиненні.

Виникнення іонів пояснюється послабленням, а потім і розривом хімічних зв'язків (що спричиняє руйнування кристалічної решітки) під дією полярних молекул розчинника чи при нагріванні. В процесі розчинення у воді (або в інших полярних розчинниках) молекули розчинника витягують, у першу чергу, менші за розмірами позитивно заряджені іони (рис. 1), що призводить до випадіння з решітки й негативно заряджених іонів. У розчині обидва види іонів піддаються гідратації.

Процес розщеплення істинного електроліту на іони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається електролітичною дисоціацією.

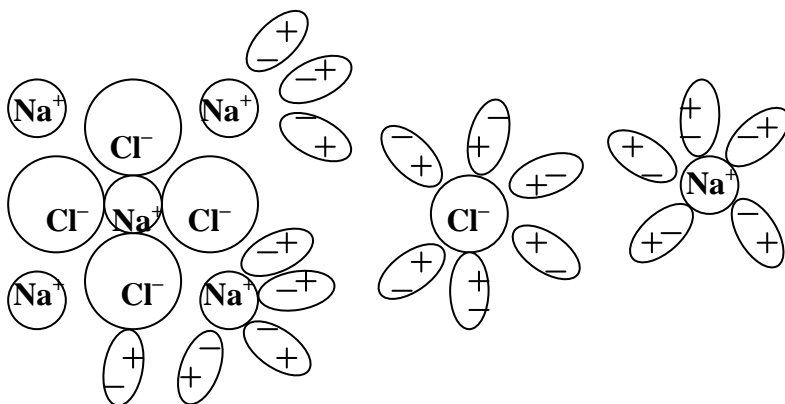


Рисунок 1 – Схема розчинення іонного кристала NaCl і утворення гідратованих іонів

Потенціальні електроліти – це речовини з молекулярною кристалічною решіткою, які у розплавленому стані не проводять електричного струму, але утворюють іони при взаємодії їх молекул з відповідними розчинниками.

До них належить більшість кислот, деякі основи (водні розчини NH_3 , N_2H_4 , органічних амінів), галогеніди алюмінію та деяких d-металів.

Механізм виникнення іонів у потенціальних електролітах має свої особливості (рис.2). Внаслідок диполь-дипольної взаємодії між полярною молекулою електроліта і диполями розчинника полярні ковалентні зв'язки спочатку поляризуються ще більше, а потім і розриваються, утворюючи іони, які поступово сольватуються.

Отже, відносно процесу утворення іонів потенціальними електролітами термін “дисоціація” використовується умовно. По суті відбувається

іонізація – утворення іонів із полярної молекули під дією диполів розчинника.

Однак надалі для спрощення ми будемо вживати термін “**дисоціація**” відносно обох випадків.

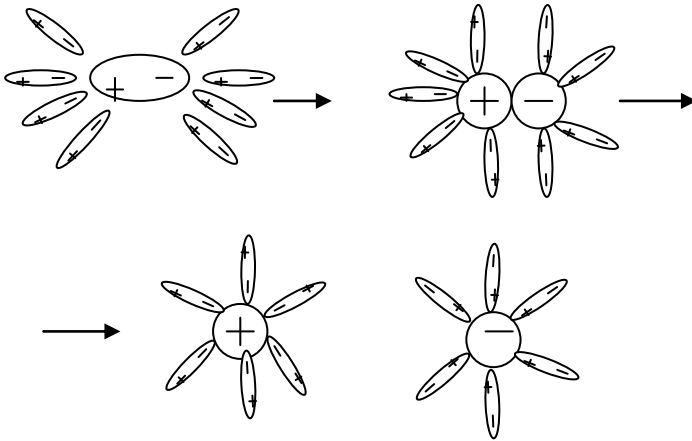


Рисунок 2 – Схема іонізації полярної молекули

2 ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Сучасна теорія електролітичної дисоціації складалася на основі гіпотези Арреніуса про розкладання молекул на іони, гідратної теорії Менделєєва, яка стверджувала, що розчинена речовина обов’язково вступає у хімічну взаємодію з молекулами розчинника, і праць Каблукова, присвячених сольватації іонів.

Теорія електролітичної дисоціації містить декілька положень.

1 Розчинення електроліту супроводжується його розкладанням на позитивно і негативно заряджені іони,

які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода). Сольватовані іони перебувають у стані неупорядкованого теплового руху. Сумарний заряд катіонів дорівнює сумарному заряду аніонів, тому електроліт у цілому електронейтральний.

Щоб записати у загальному вигляді рівняння електролітичної дисоціації, яка відбувається у водному розчині, символами Kt і An позначають відповідно катіон і аніон, а індексами x і y – кількості іонів кожного знака



Але частіше користуються спрощеним рівнянням, не враховуючи процесу гідратації



Властивості іонів відрізняються від властивостей атомів, з яких вони утворилися. Наприклад, металічний Na взаємодіє з водою із виділенням водню, а іони Na^+ на воду не діють. Атоми Cl утворюють двоатомні молекули Cl_2 , які мають різкий запах та отруйні властивості, а іони Cl^- зовсім нешкідливі і позбавлені запаху. Іони перебувають у більш стійкому електронному стані, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома (Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^-) чи з декількох (SO_4^{2-} , NO_3^-). Більшість іонів мають забарвлення, наприклад, MnO_4^- – рожевого кольору, MnO_4^{2-} – зеленого, CrO_4^{2-} – жовтого, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – жовтогарячого.

У розчинах іони переміщуються неупорядковано у різних напрямках.

2 При пропусканні електричного струму через розчин електроліту іони набувають спрямованого руху: позитивно заряджені переміщуються до катода, тому називаються **катіонами**, а негативно заряджені – до анода і називаються **аніонами**.

3 Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпаданням молекул на іони відбувається зворотний процес – сполучення іонів у молекули (асоціація, або рекомбінація).

4 Електрична провідність і колігативні властивості розчинів електролітів пропорційні загальній концентрації молекул та іонів. Щоб урахувати збільшення числа частинок (відносно недисоційованого стану) при розрахунках відповідних величин, застосовують ізотонічний коефіцієнт i . Тому закони, що описують колігативні властивості, для розчинів електролітів набувають вигляду

$$\text{I закон Рауля: } \Delta p = i p_0 N_{\text{розч.реч}} ;$$

$$\text{II закон Рауля: } \Delta t_{\text{кип}} = i K_E C_m; \Delta t_{\text{зам}} = i K_K C_m.$$

$$\text{Закон Вант-Гоффа: } \pi_{\text{осм}} = i R T C_M.$$

5 Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

2.1 Ступінь дисоціації

Ступінь дисоціації α – це відношення концентрації електроліту, що розпався на іони, до його загальної концентрації у розчині

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}}, \quad (1)$$

де $C_{\text{дис}}$ і $C_{\text{заг}}$ – відповідно концентрація продисоційованого електроліту і загальна концентрація, моль/л. Ступінь дисоціації виражається у частках одиниці або у відсотках.

Фактори, що впливають на ступінь дисоціації α

Природа речовин.

Ступінь дисоціації пов'язаний з ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа залежністю

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},$$

де n – загальна кількість іонів, що утворюється при дисоціації електроліта, наприклад, для солі $\text{Vi}_2(\text{SO}_4)_3$ $n = 2 + 3 = 5$.

Залежно від величини ступеня дисоціації, який виявляють сполуки у розведених розчинах, електроліти поділяють на окремі групи.

Сильними електролітами вважають такі, ступінь дисоціації яких у розведених розчинах перебільшує 0,3 (або 30%), а **слабкими** – якщо він менший ніж 0,02 (2%); ті, що мають проміжні значення ступеня дисоціації, належать до **електролітів середньої сили**.

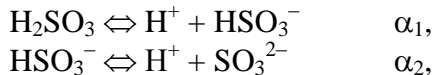
Іноді ділення електролітів залежно від їх здатності до дисоціації (у розчинах концентрації 0,01–0,1н) більш загальне: відокремлюють лише сильні і слабкі електроліти. До сильних електролітів відносять речовини, які у розведеному розчині дисоціюють практично повністю: більшість солей; сильні кислоти (H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HMnO_4 , HCl , HBr , HI та ін.); гідроксиди лужних і лужноземельних металів; деякі комплексні основи, наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Слабкі електроліти навіть у розведених розчинах дисоціюють частково. До них належить більшість органічних кислот і основ, слабкі неорганічні кислоти (H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , HCN , HF , HClO); основа $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (або NH_4OH); деякі солі, особливо галогеніди, наприклад, Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , а також велика кількість комплексних іонів ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ та ін.).

Оскільки здатність речовин до дисоціації залежить від багатьох факторів, то і ступінь дисоціації є функцією багатьох змінних.

Будова молекул речовин. Це наочно видно на прикладі однотипних молекул кислот HF , HCl , HBr , HI . За умов однакових концентрацій і температур α зростає майже вдвічі при збільшенні довжини і зниженні енергії зв'язку, тобто при переході від HF до HI .

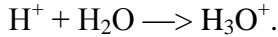
Для молекул більш складної будови, здатних дисоціювати на декілька іонів, процес протікає ступінчасто, тому ступенів дисоціації може бути декілька. Наприклад, для сульфітної кислоти



причому $\alpha_1 \gg \alpha_2$, тому що відірвати іон H^+ від нейтральної молекули H_2SO_3 набагато легше, ніж від негативно зарядженого іона HSO_3^- . Однак поведінка будь-якої кислоти характеризується концентрацією іонів H^+ , тому якщо віднести загальну кількість іонів H^+ до кількості молекул H_2SO_3 (до початку дисоціації), можна одержати середнє значення α .

Природа розчинника. Чим вища його діелектрична стала ϵ , тим більше значення α . Необхідно зауважити, що природа розчинника впливає і на

утворення сольватів іонів: більш полярні молекули розчинника легше утворюють сольвати. Деякі іони навіть спроможні утворити як би постійні сполуки з розчинником. Так, іон водню у воді ізольовано існувати не може і приєднується до молекули води, перетворюючись на іон гідроксонію:



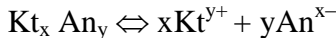
Але у рівняннях реакції для спрощення записують звичайно тільки H^+ , маючи на увазі іон гідроксонію H_3O^+ .

Температура. Ця залежність завжди однозначна: згідно з принципом Ле-Шательє ступінь дисоціації підвищується при нагріванні, оскільки розпадання молекул протікає з поглинанням енергії.

Концентрації розчину: у міру розведення розчину ступінь дисоціації зростає. Більш докладніше цю залежність ми розглянемо пізніше.

2.2 Константа дисоціації

Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас. Тому для загальної реакції електролітичної дисоціації слабого електроліту



константа рівноваги матиме вигляд:

$$K = \frac{[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y}{[\text{Kt}_x \text{An}_y]}, \quad (2)$$

де $[\text{Kt}^{y+}]$ і $[\text{An}^{x-}]$ – молярні концентрації відповідно катіонів і аніонів, а $[\text{Kt}_x \text{An}_y]$ – молярна концентрація недисоційованих молекул. Нагадаємо, що за допомогою

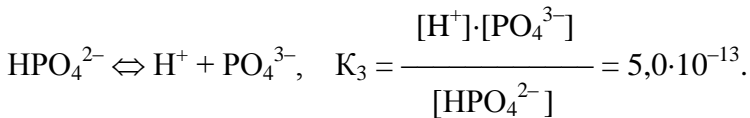
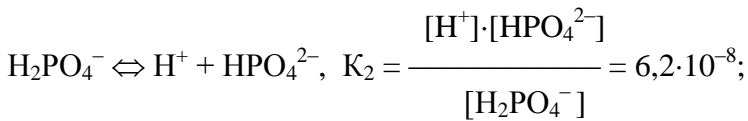
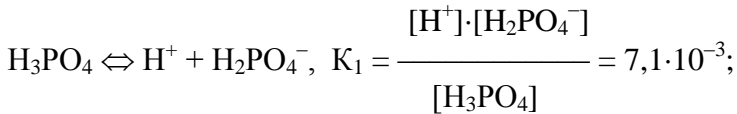
квадратних дужок позначають молярну концентрацію речовини у рівноважному стані.

*Константа рівноваги K слабого електроліту називається **константою дисоціації** $K_{\text{дис}}$ і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на іони.*

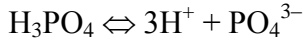
Чим менше значення $K_{\text{дис}}$, тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення $K_{\text{дис}}$ свідчить про високу здатність до дисоціації.

Важливішою ознакою константи дисоціації є те, що вона не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від природи розчиненої речовини і розчинника та від температури.

Для електролітів, що дисоціюють ступінчато, кожній стадії дисоціації відповідає своє значення константи дисоціації. Наприклад, для ортофосфорної кислоти:



Для загального процесу



сумарна константа дисоціації

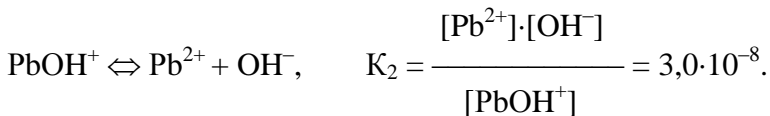
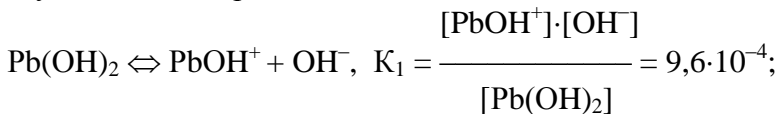
$$K_{\text{заг}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 2,2 \cdot 10^{-22}$$

дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації

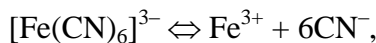
$$K_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \\ = 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13} = 2,2 \cdot 10^{-22}.$$

При цьому $K_1 > K_2 > K_3$, оскільки відщеплення іона H^+ від нейтральної молекули відбувається значно легше, ніж від однозарядного негативного іона H_2PO_4^- , тим більше від двозарядного негативного іона HPO_4^{2-} . З цього випливає, що H_3PO_4 є значно сильнішою кислотою, ніж H_2PO_4^- , а H_2PO_4^- , у свою чергу, – ніж HPO_4^{2-} .

Багатокислотні гідроксиди теж дисоціюють ступінчасто, наприклад:



Комплексні іони теж піддаються ступінчастій дисоціації, однак частіше користуються загальним рівнянням. Так, для комплексного іона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, який є дуже слабким електролітом, сумарне рівняння дисоціації і загальна константа дисоціації мають вигляд



$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

Константа дисоціації комплексного іона називається константою нестійкості $K_{\text{нест}}$.

Іноді зручніше замість $K_{\text{дис}}$ користуватися десятковим логарифмом, взятим з протилежним знаком, який позначається $pK_{\text{дис}}$:

$$pK_{\text{дис}} = -\lg K_{\text{дис}}.$$

Наприклад, для оцтової кислоти $\text{CH}_3\text{COOH} \Leftrightarrow \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ константа дисоціації дорівнює $K_{\text{дис}} = 1,78 \cdot 10^{-5}$, а $pK_{\text{дис}} = -\lg(1,78 \cdot 10^{-5}) = 4,74$.

2.3 Закон розведення

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює *закон розведення Оствальда*. Для його виведення запишемо рівняння електролітичної дисоціації слабкого бінарного електроліту



Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через C (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації, дорівнює αC . Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості іонів обох знаків, причому їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[\text{KtAn}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Kt}^+] [\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (3)$$

Рівняння (3) є математичним виразом закону розведення Оствальда.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні (3) $(1 - \alpha) \sim 1$, а закон розведення набуває вигляду

$$K = \alpha^2 C, \quad (4)$$

звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K / C}. \quad (5)$$

Рівняння (5) дає можливість сформулювати закон розведення Оствальда:

у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

2.4 Властивості кислот, основ і солей з позицій теорії електролітичної дисоціації

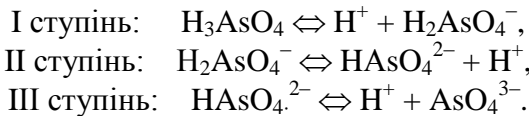
Кожний клас сполук має власні загальні властивості, зумовлені наявністю деякої спільної

ознаки. Для кислот цією ознакою є іони водню, які входять до їх складу.

Кислотами називаються електроліти, що при дисоціації як позитивно заряджені іони утворюють виключно катіони водню.

Кількість іонів водню, що утворюються при дисоціації однієї молекули, визначає **основність** кислот. Так, HCl, HNO, CH₃COOH – одноосновні кислоти, H₂S, H₂SO₄, H₂CO₃ – двоосновні, H₃PO₄, H₃AsO₄ – триосновні. Кислоти з більшою основністю трапляються рідко.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, наприклад:



З позицій теорії електролітичної дисоціації кислотою вважається не тільки нейтральна молекула H₃AsO₄, але й негативно заряджені іони H₂AsO₄⁻ і HAsO₄²⁻, оскільки вони теж спроможні дисоціювати з утворенням катіона H⁺.

У сильних кислот, які піддаються повній дисоціації, кислотні властивості виявляються більшою мірою, у слабких – меншою. Силу кислоти можна визначити за її константою дисоціації, якщо K_{дис} > 10⁻², кислоту вважають сильною, якщо K_{дис} < 10⁻⁴ – слабкою. Ті кислоти, константи дисоціації яких перебувають у межах 10⁻² – 10⁻⁴, називають кислотами середньої сили.

Завдяки наявності іонів H⁺ (точніше гідратованих іонів у вигляді катіона гідроксонію H₃O⁺), у водних

розчинах усі кислоти тією чи іншою мірою виявляють спільні властивості:

- здатність реагувати з основами, тобто вступати у реакції нейтралізації, сутність яких виражається скороченою схемою $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;
- взаємодія з металами, розміщеними в електрохімічному ряді напруг до водню, внаслідок чого виділяється водень H_2 ;
- кислий смак;
- змінення забарвлення індикатору, наприклад, забарвлення нейтрального лакмусу в червоний колір.

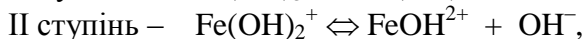
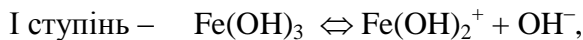
Основи – це електроліти, що при дисоціації у як негативно заряджені іони утворюють виключно гідроксид-аніони.

Сила основ також характеризується величиною константи дисоціації: чим вище значення $K_{\text{дис}}$, тим основа сильніша.

Розчинні у воді основи називаються **лугами**. До них належать гідроксиди лужних (Li, Na, K, Rb, Cs) і лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba), а також слабка основа NH_4OH .

Кількість гідроксильних груп, що входять до складу основи, визначає її **кислотність**. Так, KOH – однокислотна основа, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – двокислотна.

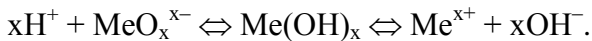
Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



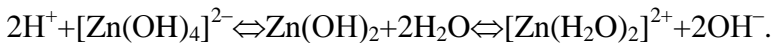
Гідроксильні групи надають основам певні спільні властивості:

- здатність взаємодіяти з кислотами (реакції нейтралізації);
- особливий «мильний» смак;
- змінення забарвлення індикатору, наприклад, нейтрального лакмусу – в синій колір, фенолфталеїну – в малиновий.

Особливе місце посідають *амфотерні гідроксиди*, що виявляють властивості як кислот, так і основ, тобто можуть дисоціювати з утворенням іонів H^+ або іонів OH^- :



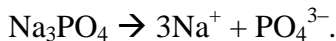
Наприклад, у випадку амфотерного гідроксиду цинку дисоціація у водних розчинах може проходити за типом кислоти з утворенням гідросокомплексів чи за типом основи з утворенням аквакомплексів:



Отже, у розчині амфотерного електроліту встановлюється складна рівновага, в якій беруть участь продукти дисоціації як за типом кислоти, так і за типом основи.

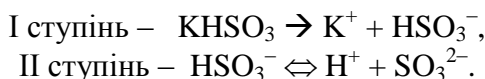
Солі – це електроліти, при дисоціації яких утворюються катіони металів (або катіон амонію NH_4^+) і аніони кислотних залишків.

Проте треба мати на увазі, що це визначення стосується тільки середніх солей, наприклад:



Необхідно звернути увагу, що в рівняннях електролітичної дисоціації середніх солей, більшість яких належить до сильних електролітів і піддається повній дисоціації, замість знака оборотності (\Leftrightarrow) записують стрілку (\rightarrow).

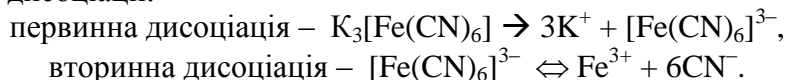
При дисоціації кислих солей, яка проходить ступінчасто, крім катіонів металу, утворюються й іони водню:



Основні солі теж дисоціюють ступінчасто і утворюють не тільки аніони кислотних залишків, але й гідроксид-аніони:



При дисоціації комплексних солей утворюється комплексний іон (первинна дисоціація), який у свою чергу в дуже незначній мірі піддається вторинній дисоціації:



3 ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Сучасна теорія сильних електролітів складається з декількох положень.

1 Істинні електроліти у розчині піддаються **необоротному** процесу дисоціації, тому **не підкоряються** закону діючих мас і закону розведення Оствальда. Оскільки дисоціація протікає повністю, то

дійсний ступінь дисоціації дорівнює одиниці. Проте при вивченні властивостей розчинів сильних електролітів значення α виявляється меншим.

Величина ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлена експериментально, називається уявним ступенем дисоціації.

2 Відхилення у значенні ступеня дисоціації від одиниці описується моделлю іонних атмосфер, які утворюються завдяки електростатичній взаємодії великої кількості іонів один із одним, а також з диполями розчинника.

Згідно з цією теорією кожний іон розглядається як умовний центр, оточений сферою, що містить іони обох знаків, однак число іонів, протилежно заряджених відносно центрального іона, перебільшує кількість одноіменно заряджених. Сумарний заряд іонної атмосфери дорівнює заряду центрального іона, але протилежний йому за знаком. Тому можна навести таке спрощене визначення:

іонна атмосфера – це шар протилежно заряджених іонів, що оточують даний іон та прагнуть наблизитися до нього внаслідок електростатичної взаємодії.

Щільність іонної атмосфери зростає з підвищенням концентрації електроліту і зменшується при підвищенні температури. При тепловому русі іонна атмосфера гальмує переміщення центрального іона. Її вплив особливо помітний при накладанні різниці потенціалів на розчин електроліту, оскільки напрямок руху іонної атмосфери протилежний напрямку переміщення центрального іона.

3 Внаслідок впливу сил міжйонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто його концентрація менша за реальну. Для урахування цього було введено поняття активної концентрації, або *активності*.

Активність a – це ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії. Під активністю розуміють величину, при підстановці якої у термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.

Активність, як і молярна концентрація, має розмірність моль/л і пов'язана з нею залежністю

$$a = f \cdot C,$$

де f – коефіцієнт активності, безрозмірна величина, на яку необхідно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності. Коефіцієнт активності формально ураховує всі види взаємодії між частинками, які призводять до відхилення від властивостей ідеального розчину. Тому коефіцієнт активності визначається експериментально.

Якщо $f < 1$, іони у розчині перебувають під взаємним впливом і тоді $a < C$, а якщо $f \sim 1$, то взаємодія між іонами практично відсутня і $a \sim C$.

У дослідженнях і розрахунках, які не вимагають високої точності, можна застосовувати для обчислень замість f уявний ступінь дисоціації

$$a = fC \sim \alpha C.$$

Коефіцієнт активності зростає з підвищенням температури та зі зниженням концентрації розчину.

Крім того, його значення залежить від природи електроліту та іонної сили розчину.

Іонна сила розчину μ – це напівсума добутку концентрацій всіх іонів у розчині на квадрат заряду кожного іона:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2).$$

Зокрема, для водних розчинів електролітів при $C < 0,01$ моль/л коефіцієнт активності пов'язаний з іонною силою залежністю

$$\lg f = -0,5117 z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu}.$$

При більш високій концентрації зв'язок між f і μ визначається рівнянням Дебая-Хюккеля:

$$\lg f = -\frac{0,5117 z_1 \cdot z_2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Теорія сильних електролітів задовільно пояснює поведінку розведених розчинів, однак не може описати концентровані розчини. Іншою її вадою є те, що вона не враховує хімічні процеси, що відбуваються у розчинах сильних електролітів, зокрема явище сольватації і можливу зміну при цьому активності розчинника, який є компонентом розчину.

4 РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Завдяки наявності іонів рівновага у розчинах електролітів суттєво відрізняється від рівноваги оборотних реакцій у розчинах неелектролітів. Взаємодія іонів між собою і з недисоційованими молекулами, а

також з полярним розчинником може приводити до змінення ступеня дисоціації і розчинності.

Обов'язковою умовою протікання реакцій між електролітами є видалення із розчину тих чи інших іонів, тобто реакції у розчинах електролітів завжди спрямовані у бік утворення найменш дисоційованих або найменш розчинних речовин.

4.1 Зміщення рівноваги дисоціації слабких електролітів

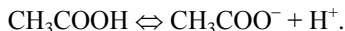
Якщо у розчин слабого електроліту ввести інший електроліт, який має з першим загальний іон, то ступінь дисоціації слабого електроліту стає ще меншим, оскільки відбувається зміщення рівноваги у бік зворотної реакції згідно з принципом Ле Шательє.

Введення одноіменних іонів у розчин слабого електроліту зменшує його ступінь дисоціації.

Це явище використовується при одержанні буферних розчинів, у яких зберігається постійна концентрація іонів H^+ навіть при додаванні до них невеликих кількостей кислот або лугів. Докладніше властивості буферних розчинів розглянемо у п. 4.3.

Приклад 1 Як буде зміщуватися рівновага у розчині оцтової кислоти при додаванні до нього солі CH_3COONa ?

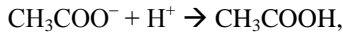
Розв'язок. Оцтова кислота, яка є слабким електролітом, частково дисоціює на іони за рівнянням



Якщо до її розчину додати сильний електроліт – сіль CH_3COONa , то внаслідок майже повної її дисоціації з'являється велика кількість іонів CH_3COO^- :



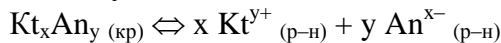
Ці іони будуть утворювати з іонами H^+ недисоційовані молекули



тобто концентрація оцтової кислоти буде зростати. А з підвищенням концентрації ступінь дисоціації зменшується, тому рівновага процесу дисоціації зміститься у напрямку зворотної реакції.

4.2 Добуток розчинності

Накопичення недисоційованих молекул у результаті зміщення рівноваги може привести до насичення розчину і випадіння осаду. З іншого боку, розчинення кристалічного осаду у воді припиняється, коли розчин стає насиченим і досягається стан динамічної рівноваги між розчищеною речовиною та її осадом. Для загального випадку розчинення кристалічної сполуки



константа рівноваги має вигляд

$$K = \frac{[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y}{[\text{Kt}_x\text{An}_y]}.$$

Однак концентрація твердої речовини $[\text{Kt}_x\text{An}_y]$ вважається постійною, тому вона вводиться у константу

$$[\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y = K \cdot [\text{Kt}_x\text{An}_y].$$

Добуток $K \cdot [\text{Kt}_x \cdot \text{An}_y]$ називається добутком розчинності і позначається ДР. Для загального випадку

$$\text{ДР}_{\text{Kt}_x\text{An}_y} = [\text{Kt}^{y+}]^x \cdot [\text{An}^{x-}]^y.$$

Добуток розчинності – це стала за даною температурою величина, що кількісно характеризує здатність малорозчинних електролітів до розчинення і визначається добутком концентрацій іонів, піднесених до відповідних степенів.

Значення добутків розчинності для різних сполук наводяться у спеціальних довідниках чи обчислюються за розчинністю. І навпаки, виходячи із величини ДР, можна розрахувати розчинність будь-якої малорозчинної солі.

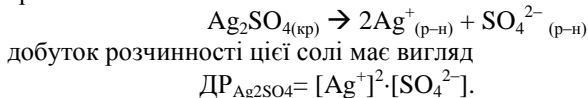
Чим менша величина ДР солі, тим гірше ця сіль розчиняється у воді.

Оскільки ДР солі при певній температурі є сталою величиною, то підвищення концентрації одного із іонів, що міститься у розчині цієї солі, призводить до зменшення концентрації другого іона.

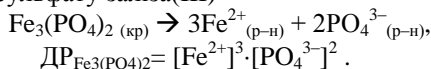
Введення одноіменного іона у розчин малорозчинного електроліту зменшує його розчинність.

Приклад 2 Записати вираз добутку розчинності для малорозчинних солей Ag_2SO_4 і $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$.

Розв'язок. Відповідно до рівняння розчинення сульфату срібла



Для сульфату заліза(III)



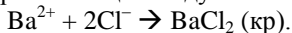
Приклад 3 Як буде зміщуватися рівновага у насиченому розчині BaCl_2 при додаванні соляної кислоти?

Розв'язок. Рівняння дисоціації солі та добуток розчинності:



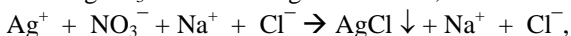
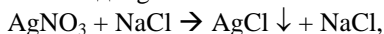
$$\text{ДР}_{\text{BaCl}_2} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2.$$

Збільшення концентрації Cl^- при додаванні HCl зміщує рівновагу дисоціації солі BaCl_2 вліво, внаслідок чого починається кристалізація осаду



Приклад 4 Який осад буде утворюватися при змішуванні насичених розчинів AgNO_3 і NaCl ? Чи буде спостерігатися зміння забарвлення осаду при поступовому додаванні спочатку розчину KI , а потім розчину Na_2S ?

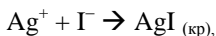
Розв'язок. При зливанні розчинів AgNO_3 і NaCl утворюється білий осад AgCl :



Порівняємо значення ДР відповідних солей:

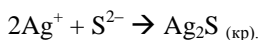
$$\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10}; \quad \text{ДР}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}; \quad \text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 5,7 \cdot 10^{-51}.$$

Добуток розчинності солі AgCl більший, ніж добуток розчинності солі AgI , тому для досягнення величини ДР_{AgI} достатньо навіть тієї незначної кількості іонів Ag^+ , що містяться у насиченому розчині над осадом AgCl . Зрозуміло, що при додаванні розчину KI іони I^- будуть зв'язувати іони Ag^+ :



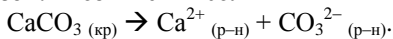
що викличе розчинення осаду AgCl і утворення менш розчинного осаду AgI жовтого кольору.

Подальше додавання розчину Na_2S так само змістить рівновагу у попередньому процесі, оскільки буде утворюватися Ag_2S – найбільш важкорозчинна сіль срібла чорного кольору:



Приклад 5 Визначити розчинність CaCO_3 , якщо добуток розчинності дорівнює $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Розв'язок. Розчинення солі



Із рівняння випливає, що у насиченому розчині концентрації іонів дорівнюють молярній концентрації солі у насиченому розчині

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CaCO}_3 \text{ (р-н)}].$$

А саме молярна концентрація солі у її насиченому розчині і являє собою розчинність цієї солі. Запишемо вираз добутку розчинності

$$DР_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9},$$

звідки розчинність CaCO_3

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{DР} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Приклад 6 Аналізом встановлено, що у 100мл насиченого розчину PbBr_2 міститься 0,1856г іонів Br^- . Яку величину має добуток розчинності солі PbBr_2 ?

Розв'язок. Виходячи з того, що 100мл = 0,1л, визначимо молярну концентрацію іонів брому

$$[\text{Br}^-] = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,1856}{80 \cdot 0,1} = 0,0232 \text{ моль / л.}$$

Дисоціація PbBr_2 проходить за рівнянням



Із зіставлення стехіометричних коефіцієнтів видно, що концентрація іонів свинцю вдвічі менша, ніж концентрація іонів брому :

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1/2 [\text{Br}^-] = 1/2 \cdot 0,0232 = 0,0116 \text{ моль / л.}$$

Тоді добуток розчинності

$$DР_{\text{PbBr}_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2 = 0,0116 \cdot 0,0232^2 = 6,2 \cdot 10^{-6}.$$

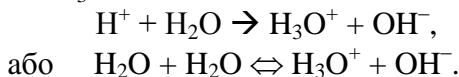
4.3 Електролітична дисоціація води. Водневий показник

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, оскільки її дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, завдяки чому окремі молекули H_2O сполучаються в асоціати.

З іншого боку, значна полярність ковалентних зв'язків О–Н деякою мірою спричиняє електролітичну дисоціацію (точніше – іонізацію), яка здійснюється за схемою

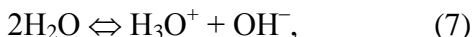


Однак завдяки малим розмірам та великій поляризувальній здатності водневих іонів H^+ вони піддаються миттєвій гідратації з утворенням іонів гідроксонію H_3O^+ :



Доведено, що гідратація водневих іонів є необоротним процесом з константою рівноваги 10^{146} . Отже, іони H^+ гідратуються практично повністю.

Реакція, що відповідає рівнянню



називається **автопротолізом води**. Цей термін означає, що одна молекула води відщеплює іон H^+ (протон) і відіграє роль кислоти, а друга, яка приєднує протон з утворенням H_3O^+ , – роль основи. Однак для зручності при запису дисоціації води користуються рівнянням (6).

На основі експериментальних досліджень встановлено, що при температурі 22°C ступінь дисоціації води дуже малий: $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$, тобто на іони розпадається тільки одна молекула води із

приблизно 1800000000 молекул. Зрозуміло, що вода належить до надзвичайно слабких електролітів і піддається закону діючих мас. Тому для неї можна записати вираз константи дисоціації

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (8)$$

$$\text{або } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дис}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]. \quad (9)$$

Права частина рівняння (9) є сталою величиною $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, оскільки константа дисоціації, визначена експериментально, при 22°C дорівнює $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, а концентрацію недисоційованих молекул води $[\text{H}_2\text{O}]$ практично можна вважати такою, що дорівнює її загальній концентрації. Молярна концентрація води обчислюється як відношення маси 1л води (1000г) до її молярної маси

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль} \cdot 1\text{л}} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Добуток двох сталих величин теж є величиною сталою за умов постійної температури

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Таким чином, і добуток концентрацій іонів H^+ , і OH^- у лівій частині рівняння (9) – теж постійна величина, яка називається **іонним добутком води** і позначається $K_{\text{в}}$ або K_{w} , або $K_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (10)$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води.

З рівняння



зрозуміло, що $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, тому в чистій воді концентрації іонів водню і гідроксид-іонів становлять

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1/2 \cdot 10^{-14} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л. (22}^0\text{C)}$$

Іонний добуток води є сталою величиною лише при певній температурі, з підвищенням температури $K_{\text{H}_2\text{O}}$ збільшується (табл. 1). Це зумовлено тим, що дисоціація води є ендотермічним процесом, який згідно з принципом Ле Шательє посилюється із зростанням температури і погіршується при охолодженні.

Таблиця 1 – Залежність іонного добутку води від температури

| | | | | | | | |
|--|------|------|-----|------|------|------|------|
| t^0, C | 0 | 18 | 22 | 25 | 50 | 75 | 100 |
| $K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{14}$ | 0,13 | 0,57 | 1,0 | 1,01 | 5,47 | 27,0 | 59,0 |

Для води і розведених водних розчинів за умов постійної температури добуток концентрацій іонів водню і гідроксид-іонів є величиною сталою:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+ \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (22}^0\text{C)}. \quad (11)$$

Таке саме значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ при 22⁰C мають і водні розчини кислот і основ. Тому, якою б великою не була концентрація іонів H^+ , концентрація іонів OH^- не буде дорівнювати нулю або навпаки. Це дає змогу обчислити

концентрацію $[\text{H}^+]$ чи $[\text{OH}^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{і} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}. \quad (12)$$

Проте, вести розрахунки $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ через від'ємний ступінь не зовсім зручно, тому за пропозицією Серенсена (1909р.) використовується **водневий показник рН** – від'ємний десятковий логарифм концентрації іонів водню:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (13)$$

За аналогією до нього було введено і **гідроксильний показник рОН:**

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]. \quad (14)$$

Логарифмуючи рівняння (11), одержимо

$$\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14. \quad (15)$$

Якщо перемножити усі члени рівняння (15) на -1 , то

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = 14$$

або з урахуванням (13) і (14)

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (16)$$

Розглянемо можливі межі змінення рН і рОН залежно від реакції середовища у розчині.

Для *нейтрального середовища* $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, тому водневий показник дорівнює:

$$\text{pH} = 7.$$

У кислому середовищі концентрація іонів водню завжди вища, ніж концентрація гідроксильних іонів $[H^+] > [OH^-]$, тому $[H^+] > 10^{-7}$, а значення $pH < 7$.

У лужному середовищі, навпаки, переважає концентрація гідроксильних іонів $[H^+] < [OH^-]$ і $[H^+] < 10^{-7}$, тому $pH > 7$.

Розчини, значення pH яких змінюється від 0 до 3, вважаються сильнокислими, а при $pH = 4-6$ – слабокислими. Слабколужні розчини мають $pH = 8-10$, а сильнолужні – $pH = 11-14$. Якщо $[H^+] > 1$ моль/л, то pH набуває від'ємних значень. Так, при $[H^+] = 2$ моль/л $pH = -\lg 2 = -0,3$. Якщо $[H^+] < 10^{-14}$ моль/л, $pH > 14$. Так, при $[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$ моль/л, $pH = 14,3$.

Приклад 5 Чому дорівнює pH розчину, у 500мл якого міститься 2г NaOH?

Розв'язок. Гідроксид натрію є сильним електролітом, який у розведених розчинах піддається повній дисоціації:



Тому концентрація іонів OH^- дорівнює молярній концентрації NaOH:

$$[OH^-] = C_{NaOH} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{2\text{г}}{40\text{г/моль} \cdot 0,5\text{л}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Тоді значення гідроксильного показника :

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 0,1 = 1,$$

а водневий показник

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13.$$

Приклад 6 Обчислити pH у 0,1М розчині оцтової кислоти, якщо $K_{дис} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язок. Оцтова кислота належить до слабких електролітів:



тому для неї концентрація водневих іонів визначається добутком ступеня дисоціації на загальну концентрацію кислоти

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

а ступінь дисоціації - згідно із законом розведення Оствальда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,34 \cdot 10^{-2}.$$

Тоді концентрація водневих іонів

$$[\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(1,34 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 1,34 = 2,88.$$

Індикатори. Точне значення рН розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини рН користуються індикаторами. Найчастіше це складні органічні кислоти чи основи, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища (табл. 2).

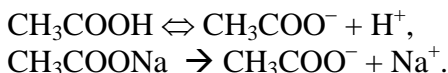
Таблиця 2 – Кислотно–основні індикатори

| Назва | Інтервал переходу рН | Забарвлення у середовищі | |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|----------|
| | | Кислому | лужному |
| Фенол–фталеїн | 8,2–10,0 | Безбарвне | Малинове |
| Метилловий оранжевий | 3,1–4,4 | Рожеве | Жовте |
| Метилловий червоний | 4,2–6,2 | Червоне | Жовте |
| Лакмус | 6,0–8,0 | Червоне | Синє |

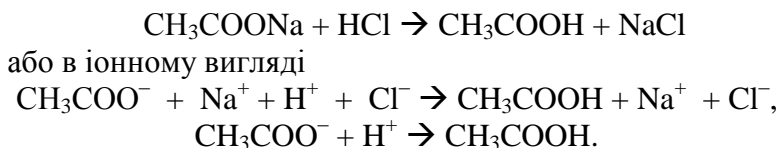
Буферні розчини. Як вже зазначалось у п.4.1, буферними називаються розчини, рН яких практично не змінюються при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот чи лугів або при розведенні.

Буферні розчини поділяються на кислі та основні.

Кислий буферний розчин – це суміш слабкої кислоти із сіллю, утвореною цією кислотою і сильною основою. Наприклад, ацетатний буфер (містить CH_3COOH і CH_3COONa), у розчині якого кислота піддається частковій іонізації, а сіль дисоціює повністю:

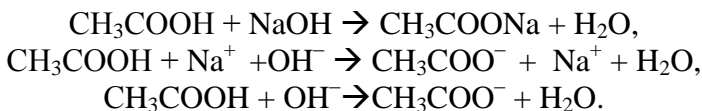


Якщо до цього буфера додати сильну кислоту HCl , то відбувається її взаємодія із сіллю:



Тобто сильна кислота HCl замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти CH_3COOH , тому концентрація іонів H^+ майже не збільшується і рН практично не змінюється.

При додаванні до ацетатного буфера невеликих кількостей луку відбувається взаємодія, внаслідок якої слабка кислота зв'язує іони OH^- :



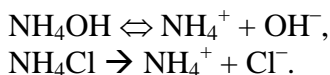
При цьому сильна основа NaOH замінюється еквівалентною кількістю CH_3COONa , тому значного зменшення концентрації іонів H^+ не спостерігається.

Значення рН кислого буфера обчислюється за формулою

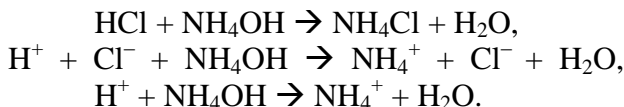
$$pH = pK_{\text{кисл}} + \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{кисл}}}, \quad (17)$$

де $pK_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{дис.кисл}}$, $C_{\text{солі}}$ і $C_{\text{кисл}}$ – відповідно молярні концентрації солі та кислоти.

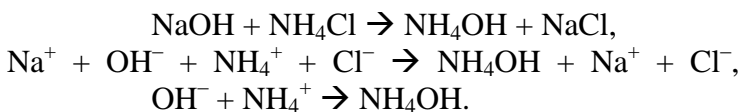
Основний буферний розчин – це суміш слабкої основи та її солі, утвореної сильною кислотою. Наприклад, амонійний буфер NH_4OH і NH_4Cl :



При додаванні невеликих кількостей сильної кислоти (HCl) відбувається взаємодія з основою, утворюється сіль, тому pH змінюється незначно:



При додаванні лугів (NaOH) у реакцію вступає сіль:



Значення pH для цього типу буферів розраховують за рівнянням

$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{солі}}}{C_{\text{осн}}}, \quad (18)$$

де $pK_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{дис.основи}}$.

Важливою характеристикою буферних розчинів є їх *буферна ємність* – кількість еквівалентів сильної кислоти чи лугу, яку необхідно додати до 1л буферного розчину, щоб змінити його рН на одну одиницю.

Буферна ємність визначається відносно кислоти чи лугу за рівнянням

$$V_{\text{кисл}} = \frac{C_{\text{сильн.кисл}} \cdot V_{\text{кисл}}}{\text{pH} \cdot V_{\text{буф.розчину}}},$$

$$V_{\text{лугу}} = \frac{C_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}}}{\text{pH} \cdot V_{\text{буф.розчину}}},$$

де $C_{\text{сильн.кислоти}}$ і $C_{\text{лугу}}$ – еквівалентні (нормальні) концентрації; рН – зміщення рН буферного розчину.

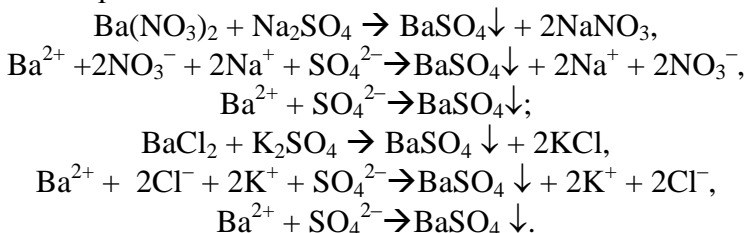
Буферні розчини відіграють важливу роль у природі та техніці. Наприклад, завдяки дії певних буферів у всіх фізіологічних системах організму людини рН змінюється неістотно, мало змінюється рН морської води (рН=8). При проведенні багатьох технологічних процесів рН середовища підтримують постійним за допомогою відповідних буферів.

4.4 Реакції у розчинах електролітів

Згідно з теорією електролітичної дисоціації реакції у розчинах електролітів відбуваються між іонами.

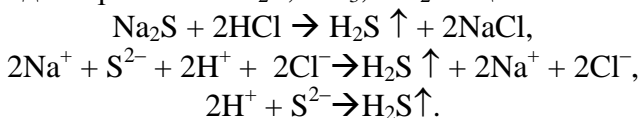
Реакції між іонами у розчинах протікають тільки у тому випадку, якщо внаслідок їх взаємодії утворюється осад, летка сполука або слабкий електроліт, що зумовлює зміщення рівноваги у бік прямої реакції.

Розглянемо приклад **утворення осаду**. Якщо до розчину солі барію додати розчин, що містить сульфат-іони, то випадає осад BaSO_4 . Ця взаємодія відображається за допомогою молекулярних та іонних рівнянь реакції:



Скорочені іонні рівняння доводять, що фактично реакція проходить між іонами Ba^{2+} і SO_4^{2-} , тому саме скорочені іонні рівняння виражають сутність хімізму цієї реакції.

Прикладами **утворення леткої речовини** можуть бути реакції, внаслідок яких виділяються газоподібні речовини H_2S , NH_3 , CO_2 тощо.



Малодисоційовані сполуки утворюються внаслідок протікання таких процесів:

- реакцій нейтралізації, в яких утворюється вода:
 - a) $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;
 - b) $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$;
 - c) $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$,

- $$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O},$$
- $$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O};$$
- реакції, в яких утворюється слабка кислота:
 - a) $\text{NaClO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{HClO},$
 $\text{Na}^+ + \text{ClO}^- + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{HClO},$
 $\text{H}^+ + \text{ClO}^- \rightarrow \text{HClO} \quad (K_{\text{дис}} = 3 \cdot 10^{-8});$
 - b) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH},$
 $2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow$
 $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{CH}_3\text{COOH},$
 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \quad (K_{\text{дис}} = 1,78 \cdot 10^{-5});$
 - реакції утворення слабкої основи:

$$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{OH},$$

$$\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{NH}_4\text{OH},$$

$$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}, \quad (K_{\text{дис}} = 1,76 \cdot 10^{-5});$$
 - реакції утворення комплексних іонів:

$$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4],$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{K}^+ + [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-},$$

$$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} \quad (K_{\text{дис}} = 2 \cdot 10^{-4}).$$

4.5 Гідроліз солей

Гідролізом солей називається взаємодія їх складових частин з водою, яка приводить до утворення слабого електроліту: кислоти чи основи, кислої чи основної солі.

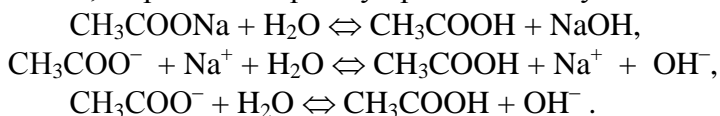
Гідроліз являє собою реакцію обмінного розкладання солі водою, тобто процес, який є зворотним відносно реакції нейтралізації. Гідроліз – це рівноважна реакція, тому можливо створити умови, за яких сіль піддається повному гідролізу чи, навпаки, зовсім не буде гідролізуватися завдяки зміщенню хімічної рівноваги у напрямку зворотної реакції.

У реакцію гідролізу вступають лише ті солі, які містять кислотні залишки слабких кислот чи катіони слабких основ. Сіль, що складається з катіонів сильних основ і аніонів сильних кислот, ніколи не гідролізується, оскільки катіони і аніони таких солей не зв'язують іони води, а отже, не зміщують іонну рівновагу.

Залежно від природи солі гідроліз поділяють на три типи.

I тип – гідроліз солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами. До таких солей належать Na_2CO_3 , CH_3COONa , KCN , K_3PO_4 , Na_2S та інші.

Якщо сіль містить однозарядний кислотний залишок, то реакція гідролізу протікає в одну стадію:



Із скороченого іонного рівняння видно, що в реакцію гідролізу вступає лише аніон і в результаті утворюється малодисоційована сполука – слабка оцтова кислота CH_3COOH та деякий надлишок гідроксид-іонів, тому реакція середовища буде лужною і $\text{pH} > 7$.

Оскільки гідроліз є оборотним процесом, то він підкоряється закону діючих мас і його можна характеризувати константою рівноваги

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

Проте у розведених розчинах концентрацію води вважають постійною $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, тому

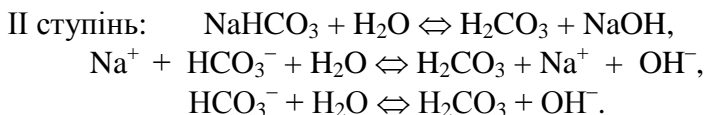
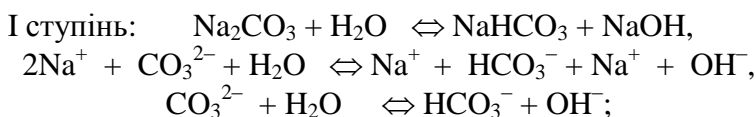
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}}. \quad (19)$$

Ця величина одержала назву **константи гідролізу**. Помножимо чисельник і знаменник рівняння (19) на $[H^+]$:

$$K_{\text{гідр}} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{дис.кисл}}}. \quad (20)$$

Із рівняння (20) випливає: чим менше значення константи дисоціації кислоти (тобто чим слабша кислота), тим більша величина $K_{\text{гідр}}$ і тим сильніше гідролізується сіль.

Якщо у складі солі є багатозарядний аніон слабкої кислоти, то така сіль гідролізується ступінчасто, наприклад, гідроліз карбонату натрію:



Розчини цієї солі мають лужне середовище і $pH > 7$.

За звичайних умов гідроліз, як правило, обмежується першою стадією, оскільки іони OH^- , що при цьому утворюються, зміщують згідно із принципом Ле Шательє гідролітичну рівновагу на другій стадії у бік зворотної реакції.

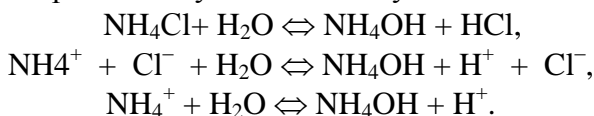
До такого самого висновку можна дійти, порівнюючи величини констант дисоціації кислот HCO_3^- і H_2CO_3 , які утворюються відповідно на першій та другій стадіях гідролізу: $K_{HCO_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$; $K_{H_2CO_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. Зрозуміло, що сіль Na_2CO_3 , що утворена

слабкішою кислотою HCO_3^- , буде гідролізуватися сильніше, ніж сіль NaHCO_3 , що утворена менш слабкою кислотою H_2CO_3 . Отже, $K_{\text{гідр}} \text{Na}_2\text{CO}_3 > K_{\text{гідр}} \text{NaHCO}_3$. Однак, якщо з якихось причин необхідно посилити гідроліз, можна додати невелику кількість кислоти для зв'язування гідроксид-іонів ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) або сильніше розвести розчин: збільшення кількості H_2O зміщує рівновагу вправо. Нарешті, зважаючи на те, що гідроліз належить до ендотермічних процесів, для зміщення рівноваги у напрямку прямої реакції необхідно підвищити температуру.

Із розглянутих прикладів випливає висновок:

сіль, утворена сильною основою і слабкою кислотою, гідролізується по аніону, при цьому утворюється слабка кислота (чи кисла сіль), а розчин набуває лужної реакції середовища ($\text{pH} > 7$).

II тип – гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами (NH_4NO_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, CuSO_4 та ін.). При однозарядному катіоні гідроліз відбувається в одну стадію:



Надлишок іонів H^+ зумовлює кислу реакцію середовища і $\text{pH} < 7$. Константа гідролізу цієї солі

$$K_{\text{гідр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (21)$$

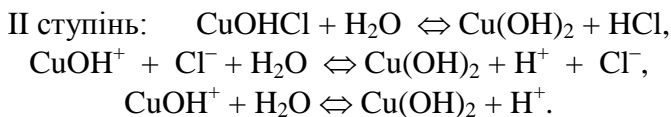
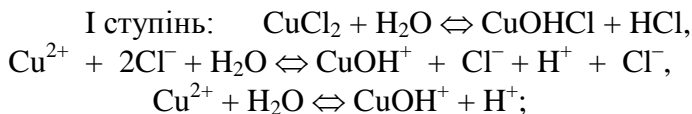
Домноживши чисельник і знаменник рівняння (21) на $[\text{OH}^-]$, одержимо

$$K_{\text{гiдр}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис.основи}}}. \quad (22)$$

Отже, чим слабкішою є основа (або чим менше значення $K_{\text{дис.осн}}$), тим більша константа гідролізу і тим сильніше гідролізується сіль.

Для гальмування гідролізу солей цього типу необхідно підкислити розчин (збільшення концентрації H^+ згідно із принципом Ле Шательє зміщує рівновагу вліво) чи підвищити концентрацію солі, оскільки зменшення кількості H_2O теж буде сприяти протіканню зворотної реакції. Можна також знизити температуру.

Для солей з багатозарядними катіонами гідроліз відбувається ступінчасто:



Надлишок іонів H^+ свідчить про кислу реакцію середовища і $\text{pH} < 7$. Кожній стадії відповідає своя константа гідролізу:

$$K_{\text{гiдрI(CuCl}_2)} = \frac{[\text{CuOH}^+] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCuOH}^+}}, \quad (23)$$

$$K_{\text{гідрII}}(\text{CuOHCl}) = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CuOH}^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дисCu}(\text{OH})_2}}. \quad (24)$$

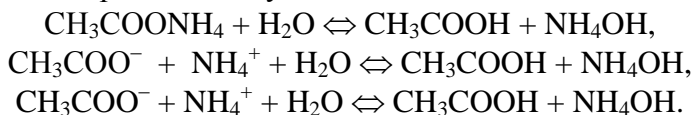
Оскільки $K_{\text{дис Cu}(\text{OH})_2} > K_{\text{дис CuOH}^+}$, то $K_{\text{гідр I}} > K_{\text{гідрII}}$, тобто за першим ступенем сіль гідролізується значно більше, ніж за другим.

Отже, сіль, утворена слабкою основою і сильною кислотою, гідролізується по катіону, при цьому утворюється слабка основа (чи основна сіль), а розчин набуває кислої реакції середовища, $\text{pH} < 7$.

III тип – гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами. Гідроліз таких солей протікає досить повно, а іноді й необоротно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані, леткі чи малорозчинні сполуки. Реакція середовища у розчині солей цього типу найчастіше буває нейтральною ($\text{pH} = 7$), але може бути слабкокислою ($\text{pH} \leq 7$), або слабколужною ($\text{pH} \geq 7$).

Розглянемо кожний з таких випадків.

Гідроліз ацетату амонію:



Внаслідок гідролізу цієї солі утворюються слабка кислота і слабка основа. Для того, щоб зробити висновок про pH розчину солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, необхідно порівняти сили обох слабких електролітів за їх константами дисоціації:

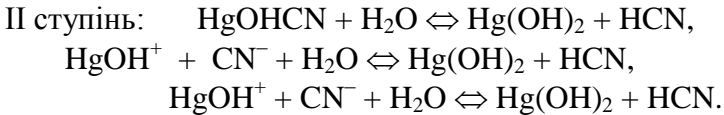
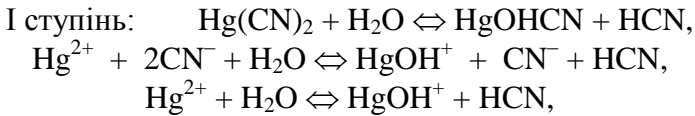
$$K_{\text{дис.CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{дис.NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

Оскільки обидві константи практично однакові, розчин солі $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ має нейтральну реакцію середовища, $\text{pH} = 7$.

Для цього типу солей константа гідролізу урахує константи дисоціації і кислоти, і основи:

$$K_{\text{гiдр. CH}_3\text{COONH}_4} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{дис. CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{дис. NH}_4\text{OH}}} \quad (25)$$

Прикладом другого випадку, при якому розчин набуває слабкокислого середовища, є гідроліз ціаніду ртуті (II):



Необхідно уточнити, що основа $\text{Hg}(\text{OH})_2$ дуже швидко розкладається на HgO і H_2O , але в наведеному прикладі це не показано.

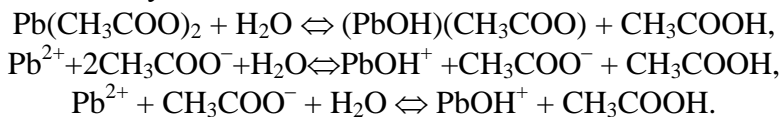
Порівняємо константи дисоціації відповідних електролітів:

$$K_{\text{дис. Hg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-11}, \quad K_{\text{дис. HgOH}^+} = 3,6 \cdot 10^{-14}, \\ K_{\text{дис. HCN}} = 5 \cdot 10^{-10}.$$

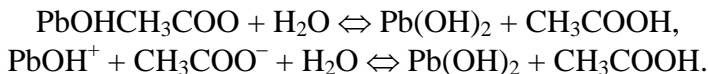
Величина $K_{\text{дис. HCN}}$ на порядок перебільшує $K_{\text{дис. Hg}(\text{OH})_2}$, отже гідроліз за катіоном певною мірою переважає над гідролізом за аніоном, зв'язування іонів OH^- відбувається значніше, тому реакція середовища слабкокисла і $\text{pH} \leq 7$.

Слабколужне середовище може утворюватися, наприклад, при гідролізі солі $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$:

I ступінь:



II ступінь:

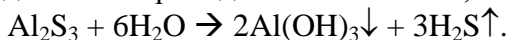


Для визначення рН порівняємо константи дисоціації відповідних електролітів:

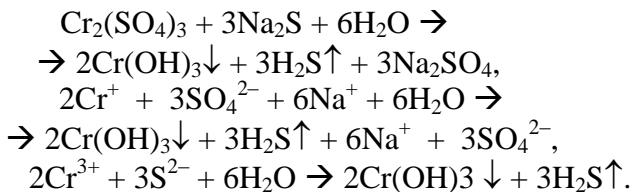
$$K_{\text{PbOH}^+} = 9,6 \cdot 10^{-4}; K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Оскільки кислота є значно слабшим електролітом, то реакція середовища у розчині солі $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ слабколужна, $\text{pH} \geq 7$.

Деякі солі, утворені дуже слабкими кислотами і дуже слабкими основами, гідролізуються не ступінчасто, а піддаються повному **необоротному гідролізу**, наприклад, сульфід алюмінію, утворений слабкою амфотерною основою $\text{Al}(\text{OH})_3$ і слабкою сірководневою кислотою H_2S , гідролізується майже миттєво навіть у невеликій кількості води, причому гідроліз одночасно проходить і за катіоном, і за аніоном:



Необоротний гідроліз також може спостерігатися і при змішуванні розчинів солей, які належать до протилежних типів:



Як видно з рівнянь гідролізу, іони H^+ та іони OH^- сполучаються у міцні недисоційовані сполуки (осад і легка речовина), тому реакція середовища нейтральна і $\text{pH} = 7$.

Кількісною мірою гідролізу, крім константи гідролізу, може бути й інша характеристика – ступінь гідролізу h .

Ступінь гідролізу h – це відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації

$$h = \frac{C_{\text{гїдр}}}{C_{\text{заг}}}.$$

На відміну від $K_{\text{гїдр}}$, яка не залежить від концентрації і за даної температури є сталою величиною для певної солі, ступінь гідролізу залежить від концентрації розчину: h тим більший, чим менша концентрація солі. На величину h впливає температура: при її зростанні гідроліз посилюється і відповідно збільшується ступінь гідролізу. Крім того, ступінь гідролізу залежить від природи солі: чим слабкішою є кислота, аніон якої утворює сіль, тим повніше відбувається гідроліз; чим слабкішою є основа, катіон якої утворює сіль, тим більше значення h .

Для дуже розведених розчинів солей виконується залежність, аналогічна рівнянню Оствальда, яка пов'язує ступінь гідролізу з концентрацією і константою

гідролізу: $K_{\text{гїдр}} = Ch^2$ і $h = \sqrt{\frac{K_{\text{гїдр}}}{C}}.$

В інженерній практиці слід пам'ятати, що розчини багатьох солей можуть мати значення pH ,

відмінні від 7, а це визначає агресивність середовища при корозійних процесах. Крім того, необхідно знати засоби, за допомогою яких гідроліз може посилюватися чи пригнічуватися.

5 ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

- 1 Охарактеризуйте поняття: дисперсні системи. З яких складових частин вони складаються, на які групи поділяються?
- 2 Що називається розчином? Який компонент розчину вважається розчинником? В яких властивостях виявляються спільні риси та відмінності розчинів і механічних сумішей, розчинів і хімічних сполук?
- 3 На які групи поділяються розчини за агрегатним станом? Які особливості притаманні кожній групі?
- 4 Які основні процеси проходять при утворенні розчинів? Яких значень і чому може набувати тепловий ефект процесу розчинення?
- 5 Що таке сольватація і гідратація, сольвати і гідрати, кристалосольвати і кристалогідрати? Наведіть приклади.
- 6 Охарактеризуйте способи вираження концентрацій розчинів.
- 7 Що називається розчинністю? Яка величина є кількісною характеристикою розчинності?
- 8 Які розчини називаються насиченими, ненасиченими і пересиченими?
- 9 У чому полягають особливості розчинності газів? Як залежить розчинність газів від тиску і температури?
- 10 Які суміші називаються азеотропними? Наведіть приклади.

- 11 Які випадки можуть спостерігатися при взаємному розчиненні рідин?
- 12 Сформулюйте закон розподілення Нернста-Шилова.
- 13 Як залежить розчинність твердих речовин від температури?
- 14 Які властивості розчинів називаються колігативними? Що таке ідеальний розчин?
- 15 Від чого залежить зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином? Який математичний вигляд має тонометричний закон Рауля?
- 16 Як зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином впливає на змінення температур кипіння і замерзання розчинів?
- 17 Сформулюйте другий закон Рауля. У чому фізичний зміст ебуліоскопічної і криоскопічної сталих?
- 18 Що таке осмос? У чому полягає закон осмотичного тиску?
- 19 Що називається електролітом, а що – неелектролітом? У чому різниця між істинними та потенціальними електролітами, між процесами дисоціації та іонізації?
- 20 Викладіть основні положення теорії слабких електролітів.
- 21 Охарактеризуйте ступінь дисоціації та її залежність від різних чинників.
- 22 Який фізичний зміст константи рівноваги?
- 23 Зазначте межі застосування закону розведення Оствальда.
- 24 Охарактеризуйте властивості кислот, основ і солей з точки зору теорії електролітичної дисоціації.
- 25 Викладіть основні положення теорії сильних електролітів.
- 26 Виведіть вираз іонного добутку води.

- 27 У чому особливості протікання обмінних реакцій у розчинах?
- 28 Малорозчинні електроліти. Добуток розчинності.
- 29 Гідроліз солей, його типи.
- 30 Ступінь та константа гідролізу, їх взаємозв'язок.

6 ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ (за даними варіанта 26)

Приклад 1 При якій температурі буде кристалізуватися водний розчин метилового спирту, якщо $\omega(\text{CH}_3\text{OH}) = 15\%$, а кріоскопічна константа води $K_k = 1,86$ град.?

Розв'язок. Введемо припущення. Нехай $m_{p-ny} = 100\text{г}$, тоді $m(\text{CH}_3\text{OH}) = \omega \cdot m_{p-ny} = 0,15 \cdot 100 = 15\text{ г}$, $m(\text{H}_2\text{O}) = m_{p-ny} - m(\text{CH}_3\text{OH}) = 100 - 15 = 85\text{г}$.

Зниження температури кристалізації $\Delta t_{кр}$ розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника (у нашому прикладі це H_2O) обчислюється за законом Рауля

$$\Delta t_{кр} = K_k \frac{m(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 1000}{m(\text{CH}_3\text{OH}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{15 \cdot 1000}{32 \cdot 85} = 10,23 \text{ град.}$$

Тоді температура кристалізації розчину

$$\Delta t_{кр p-ny} = t_{кр(\text{H}_2\text{O})} - \Delta t_{кр} = 0^\circ - 10,23^\circ = -10,23^\circ\text{C}.$$

Приклад 2 Внаслідок змішування 20% розчину ($\rho_1 = 1,12\text{г/мл}$) азотної кислоти з 30% розчином ($\rho_2 = 1,20\text{г/мл}$) цієї ж кислоти одержали 200мл 24% розчину HNO_3 , густина якого $\rho_3 = 1,15\text{г/мл}$. Розрахувати такі параметри: а) об'єми вихідних розчинів V_1 і V_2 ; б) молярну концентрацію C_M одержаного розчину; с) нормальну (еквівалентну) концентрацію C_N ; г) моляльність C_m ; д) титр T .

Розв'язок. а) Всі величини, що стосуються одержаного розчину, будемо позначати індексом 3. Спочатку знайдемо масу одержаного розчину m_{p-ny3} і масу речовини $m(\text{HNO}_3)_3$ в ньому:

$$m_{p-ny3} = \rho_3 \cdot V_3 = 1,15 \text{ г/мл} \cdot 200 \text{ мл} = 230 \text{ г};$$

$$m(\text{HNO}_3)_3 = \omega_3 \cdot m_{p-ny3} = 0,24 \cdot 230 = 55,2 \text{ г}.$$

Для подальших розрахунків позначимо: $V_{p-ny1} = x$ і $V_{p-ny2} = y$. Тоді маси вихідних розчинів складатимуть:

$$m_{p-ny1} = \rho_1 \cdot V_1 = 1,12x,$$

$$m_{p-ny2} = \rho_2 \cdot V_2 = 1,20y.$$

Маси речовини HNO_3 в цих розчинах дорівнюватимуть:

$$m(\text{HNO}_3)_1 = \omega_1 \cdot m_{p-ny1} = 0,20 \cdot 1,12x = 0,224x,$$

$$m(\text{HNO}_3)_2 = \omega_2 \cdot m_{p-ny2} = 0,30 \cdot 1,20y = 0,360y.$$

Беручи до уваги, що маса HNO_3 у кінцевому розчині складається з мас HNO_3 вихідних розчинів (тобто $55,2 = 0,224x + 0,360y$), а маса самого одержаного розчину – із мас вихідних розчинів ($230 = 1,12x + 1,20y$), маємо систему рівнянь

$$\begin{cases} 0,224x + 0,360y = 55,2, \\ 1,12x + 1,20y = 230. \end{cases}$$

Розв'язуючи систему, одержуємо $x = 123$, $y = 77$.

Тобто $V_{p-ny1} = 123 \text{ мл}$; $V_{p-ny2} = 77 \text{ мл}$.

б) Молярна концентрація визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину (виміряного у літрах, тобто $V_{p-ny3} = 200 \text{ мл} = 0,2 \text{ л}$):

$$C_{M3} = \frac{\nu(\text{HNO}_3)_3}{V_{p-ny3}} = \frac{m(\text{HNO}_3)_3}{M(\text{HNO}_3)_3 \cdot V_{p-ny3}} = \frac{55,2 \text{ г}}{63 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 4,38 \text{ моль/л}.$$

Отже, $C_M = 4,38 \text{ М}$.

Для обчислення нормальної концентрації необхідно спочатку визначити еквівалентну масу речовини:

$$m_{\text{екв}(\text{HNO}_3)} = \frac{M(\text{HNO}_3)}{\text{основність}} = \frac{63 \text{ г/моль}}{1} = 63 \text{ г/моль-екв}.$$

Нормальна концентрація показує відношення кількості еквівалентів n розчиненої речовини до об'єму всього розчину:

$$C_{N3} = \frac{N_{\text{екв},3}}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(\text{HNO}_3)_3}{m_{\text{екв}}(\text{HNO}_3)_3 \cdot V} = \frac{55,5\text{г}}{63\text{г/моль-екв} \cdot 0,2\text{л}} = 4,38 \text{ моль-екв/л.}$$

Оскільки HNO_3 належить до одноосновних кислот, то її еквівалентна маса збігається з молярною, а молярна концентрація – з нормальною:

$$C_N = 4,38 \text{ н.}$$

Молярна концентрація визначає кількість розчиненої речовини, що припадає на 1кг розчинника. Для обчислення C_{m3} необхідно виконати деякі попередні розрахунки, а саме, знайти масу води у розчині:

$$m(\text{H}_2\text{O})_3 = m_{\text{р-ну}3} - m(\text{HNO}_3)_3 = 230 - 55,2 = 174,8\text{г.}$$

$$v(\text{HNO}_3)_3 = \frac{m(\text{HNO}_3)_3}{M(\text{HNO}_3)} = \frac{55,2}{63} = 0,876\text{моль.}$$

Далі можна скласти просту пропорцію

$$\begin{array}{r} 0,876\text{моль HNO}_3 - 174,8\text{г H}_2\text{O} \\ x \quad \quad \quad - 1000\text{г H}_2\text{O}, \\ 0,836 \cdot 1000 \end{array}$$

$$C_m = x = \frac{174,8}{1000} = 0,1748 \text{ моль/кг}$$

Таким чином, молярна концентрація в одержаному розчині $C_m = 0,1748 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$.

d) Титр показує масу розчиненої речовини в 1мл розчину. Для знаходження титру можна скористатися готовою формулою або знов – пропорцією

$$\begin{array}{r} 55,2\text{г HNO}_3 \text{ ————— } 200\text{мл р-ну} \\ x \text{ г HNO}_3 \text{ ————— } 1\text{мл р-ну}, \end{array}$$

$$T = x = \frac{55,2 \cdot 1}{200} = 0,276\text{г/мл.}$$

Приклад 3 Розрахувати рН розчину гідроксиду калію КОН концентрації 0,01н.

Розв'язок. Гідроксид калію належить до сильних електролітів, тому в розведених розчинах дисоціює практично повністю:



Як впливає з рівняння дисоціації, концентрація гідроксильних іонів дорівнює концентрації KOH, тобто

$$[\text{OH}^-] = C_N(\text{KOH}) = 0,01 \text{ моль/л} = 10^{-2} \text{ моль/л}.$$

Гідроксильний показник, який визначається від'ємним логарифмом концентрації іонів OH^- , пов'язаний з водневим показником співвідношенням

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

звідки $\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$

Однак $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 10^{-2} = 2$, тому

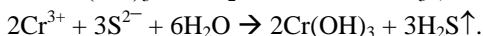
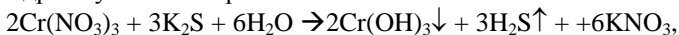
$$\text{pH} = 14 - 2 = 12.$$

Це вказує на сильнолужне середовище.

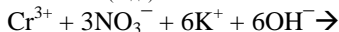
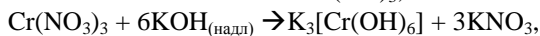
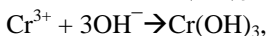
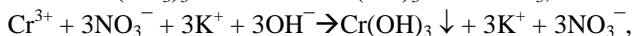
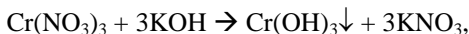
Приклад 4 Скласти молекулярні та іонно-молекулярні рівняння реакцій, що протікають при змішуванні розчинів (попарно): $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, K_2S , KOH, HCl.

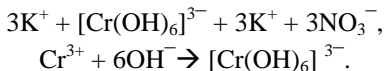
Розв'язок. Спочатку розглянемо, які процеси будуть відбуватися, якщо до розчину, що містить $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, додавати по черзі решту розчинів.

а) Змішування розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і K_2S призведе до протікання необоротного сумісного гідролізу, оскільки зазначені солі гідролізуються за протилежними типами:

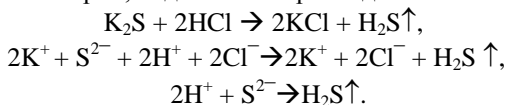


б) При змішуванні розчинів $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ та KOH залежно від стехіометричного співвідношення реагентів можуть проходити реакції з утворенням різних продуктів:

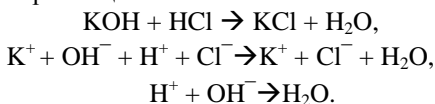




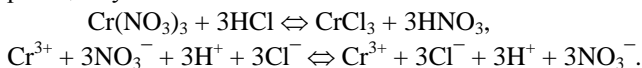
с) При додаванні до розчину K_2S розчину лугу KOH реакція не відбувається, а при дії на цю сіль розчином хлороводневої кислоти утворюється слабка сірководнева кислота чи, більш імовірно, виділяється сірководень:



d) При змішуванні розчинів лугу і кислоти проходить реакція нейтралізації



Між сполуками $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ і HCl при змішуванні їх розчинів взаємодії не відбувається, оскільки ці речовини належать до сильних електролітів, як і ті сполуки, що могли б утворитися, якщо б реакція була можливою:

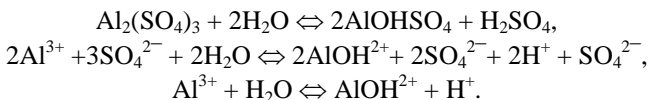


З наведеної схеми видно, що взаємодія між розчинами $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ та HCl неможлива.

Приклад 5 Скласти рівняння реакцій гідролізу солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і Al_2S_3 у молекулярній та іонно-молекулярній формах, вказати реакцію середовища у розчині та зазначити способи посилення гідролізу.

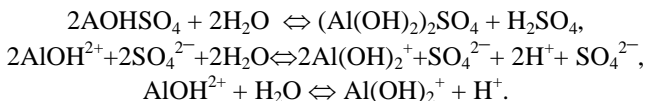
Розв'язок. Сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сіль, утворена слабкою основою та сильною кислотою, гідролізується за катіоном (Al^{3+}) у три стадії, хоча за звичайних умов проходження гідролізу обмежується тільки першою стадією, а друга і тим паче третя майже не спостерігаються.

I ступінь:

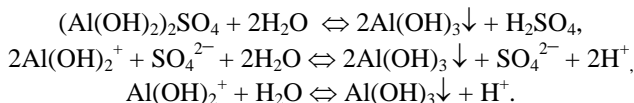


Внаслідок гідролізу в розчині з'являється надлишок іонів H^+ , що зумовлює кислу реакцію середовища, $pH < 7$.

II ступінь:

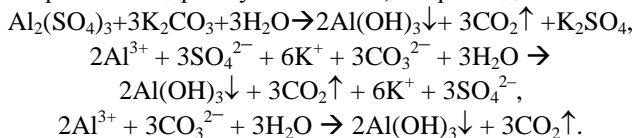


III ступінь:

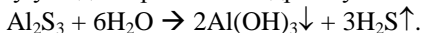


Посилити гідроліз $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ можна за допомогою таких заходів:

- розведення розчину при додаванні води, що призводить до зміщення гідролітичної рівноваги вправо;
- додавання лугів, які будуть зв'язувати іони H^+ , утворені внаслідок гідролізу, що теж спричиняє зміщення гідролітичної рівноваги;
- підвищення температури – згідно з принципом Ле Шательє гідроліз, який належить до ендотермічних реакцій, буде посилюватися;
- додавання розчину іншої солі, яка гідролізується за протилежним типом (Na_2CO_3 , Na_2S , NaCN , CH_3COONa тощо) і дає лужну реакцію середовища, це призводить до необоротності гідролізу обох солей, наприклад:



Al_2S_3 – сіль, утворена слабкою кислотою і слабкою основою, тому у водних розчинах гідролізується повністю:

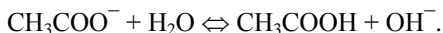
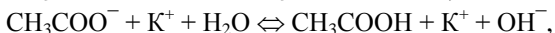
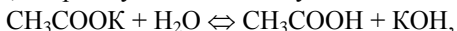


Іонно-молекулярного рівняння для цієї реакції скласти неможливо, тому що усі речовини належать до слабких електролітів.

Реакція середовища нейтральна, оскільки у розчині відсутні незв'язані іони H^+ і OH^- , $pH = 7$.

Посилити гідроліз Al_2S_3 можна при розведенні, нагріванні, а також при додаванні кислоти чи лугу.

CH_3COOK – сіль, утворена слабкою кислотою і сильною основою, гідролізується по аніону:



Надлишок іонів OH^- у розчині зумовлює лужну реакцію середовища, $\text{pH} > 7$.

Для посилення гідролізу необхідно зменшити концентрацію розчину, підвищити температуру чи додати розчин кислоти для зв'язування гідроксильних іонів. Крім того, можна додати іншу сіль, що гідролізується з утворенням кислого середовища, наприклад NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ тощо.

7 ІНДИВІДУАЛЬНЕ ДОМАШНЄ ЗАВДАННЯ

1 Розв'язати задачу відповідно до номера варіанта.

| Варі-ант | Завдання |
|----------|---|
| 1 | 2 |
| 1 | Обчислити молекулярну масу речовини, якщо при 30°C тиск насиченої пари над розчином, що містить 3,09г неелектроліту в 370г ефіру $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, дорівнює 85,8кПа, а тиск насиченої пари чистого ефіру за тих же умов – 86,4кПа |
| 2 | Тиск насиченої пари водного розчину неелектроліту при 80°C дорівнює $0,14 \cdot 10^5$ Па. Скільки моль води припадає на 1моль розчиненої речовини у такому розчині, якщо тиск водяної пари за цих умов 47375Па? |

| 1 | 2 |
|---|---|
| 3 | Тиск водяної пари при 65°C дорівнює 25003Па . Яким буде тиск водяної пари над розчином, що містить $34,2\text{г}$ цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ у 90г води за тієї ж температури? |
| 4 | Тиск водяної пари при 50°C дорівнює 12344Па . Обчислити тиск водяної пари над розчином, що містить $50,0\text{г}$ етиленгліколю $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ у $900,0\text{г}$ води |
| 5 | При розчиненні $3,24\text{г}$ сірки у $40,0\text{г}$ бензолу температура кипіння підвищилася на $0,91^{\circ}\text{C}$. Скільки атомів містить молекула сірки у розчині? Ебуліоскопічна константа бензолу $2,57^{\circ}$ |
| 6 | Розчин, що містить 80г нафталіну C_{10}H_8 у 200г діетилового ефіру, кипить при $35,7^{\circ}\text{C}$, а чистий ефір – при $35,0^{\circ}\text{C}$. Чому дорівнює ебуліоскопічна константа ефіру? |
| 7 | Визначити температуру кристалізації розчину, одержаного при розчиненні $54,0\text{г}$ глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ у $250,0\text{г}$ води. Кріоскопічна константа води дорівнює $1,86^{\circ}$ |
| 8 | Тиск водяної пари при 100°C дорівнює 760мм рт.ст. Обчислити тиск водяної пари над 5% розчином $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при цій температурі |
| 9 | Тиск пари ефіру при 30°C дорівнює 648мм рт.ст. Скільки моль речовини потрібно розчинити у 40моль ефіру, щоб знизити тиск пари на 10мм рт.ст. при даній температурі? |

| 1 | 2 |
|----|---|
| 10 | Обчислити кріоскопічну константу бензолу, якщо при розчиненні 0,0125моль речовини неелектроліту в 125г бензолу його температура кристалізації знижується на 0,512град. |
| 11 | Температура кипіння сірковуглецю 46,20 ⁰ С, а ебуліоскопічна стала 2,36град. Розчин, що містить 0,512г сірки у 10г сірковуглецю кипить при 46,67 ⁰ С. Із якої кількості атомів складається молекула сірки, що розчинена у сірковуглеці? |
| 12 | При розчиненні 15г хлороформу в 400г ефіру, ебуліоскопічна константа якого дорівнює 2,12град., температура кипіння підвищилася на 0,665 ⁰ С. Визначити молекулярну масу хлороформу |
| 13 | Водний розчин, одержаний при розчиненні 5,18г деякого неелектроліту в 150г води, кристалізується при -1,39 ⁰ С. Обчислити молекулярну масу речовини, якщо для води $K_E = 1,86$ град. |
| 14 | Температура кристалізації оцтової кислоти 16,65 ⁰ С, а її кріоскопічна константа 3,9град. Розрахувати температуру кристалізації розчину, що містить 0,1моль розчиненої речовини у 125г оцтової кислоти |
| 15 | Розчин, що містить 0,6г розчиненої речовини у 40г ефіру, кипить при 36,13 ⁰ С. Температура кипіння ефіру 35,6 ⁰ С, а його Ебуліоскопічна константа 2,12град. Чому Дорівнює відносна молекулярна маса розчиненої речовини? |

| 1 | 2 |
|----|---|
| 16 | Рівні об'єми розчинів формаліну НСНО і глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при деякій температурі мають однаковий осмотичний тиск. Яке масове співвідношення у цих речовин? |
| 17 | Розчини нафталіну $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ і антрацену $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ мають однакові об'єми і містять однакову масу розчиненої речовини. Який з цих розчинів при однаковій температурі буде виявляти більший осмотичний тиск? |
| 18 | Розрахувати осмотичний тиск розчину, в 1л якого міститься 0,4моль неелектроліту при 17°C |
| 19 | Чому дорівнює осмотичний тиск розчину, у 100мл якого міститься 0,31г аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ при 21°C ? |
| 20 | Розрахувати осмотичний тиск розчину, в 4л якого розчинено 190,08г глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при температурі 27°C |
| 21 | Чому дорівнює осмотичний тиск розчину, в 1л якого міститься 18,4г гліцерину $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ при температурі 0°C |
| 22 | Осмотичний тиск розчину, в 500мл якого міститься 2г неелектроліту, дорівнює 51кПа. Визначити відносну молекулярну масу неелектроліту |
| 23 | Яку кількість етиленгліколю $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ необхідно додати до 1л води для приготування розчину з температурою кристалізації -15°C ? Кріоскопічна константа води 1,86град. |

| 1 | 2 |
|----|--|
| 24 | Для приготування антифризу до 20л води додали бл гліцерину $C_3H_8O_3$ ($\rho=1,26\text{г/мл}$). При якій температурі буде замерзати цей розчин, якщо для води $K_{кр} = 1,86$ град.? |
| 25 | Розчин, що містить 4,6г гліцерину $C_3H_8O_3$ у 200г ацетону, кипить при $56,73^{\circ}\text{C}$, а чистий ацетон – при $56,30^{\circ}\text{C}$. Чому дорівнює ебуліоскопічна константа ацетону? |
| 26 | При якій температурі буде кристалізуватися 45% розчин CH_3OH у воді, якщо кріоскопічна константа води $1,86$ град.? |

2 За даними табл.1 відповідно до номера свого варіанта визначити невідомі значення, виходячи з умови, що відбувається змішування розчину А з розчином В (або з водою чи із зазначеною речовиною). Розмірності величин: об'єм V – мл; густина ρ - г/мл; маса m – г; молярна концентрація C_M – моль/л; нормальність C_N – моль-екв/л; молярність C_m – моль/ 1кг; титр T – г/мл.

3 Розчини електролітів мають характеристики, що наведені у табл.2 Визначити необхідну величину.

Таблиця 2

| Варі- ант | Концентрація електроліту | РН розчину | Концентра- ція іонів ОН ⁻ , моль/л | Шукана величи- на |
|--------------|-----------------------------|---------------|---|-------------------------|
| 1 | 0,15 М НСІО ₃ | - | - | pH |
| 2 | - | 3,2 | - | [H ⁺] |
| 3 | - | - | $2,52 \cdot 10^{-5}$ | pH |
| 4 | 0,205 н НСІ | - | - | pH |
| 5 | - | 5,8 | - | [ОН ⁻] |
| 6 | - | - | $1,78 \cdot 10^{-7}$ | pH |
| 7 | 0,181 н ННО ₃ | - | - | pH |
| 8 | - | 9,1 | - | [H ⁺] |
| 9 | 0,02 М НСІ | - | - | pH |
| 10 | - | - | $4,92 \cdot 10^{-3}$ | pH |
| 11 | - | 11,4 | - | [ОН ⁻] |
| 12 | - | 6,5 | - | [H ⁺] |
| 13 | - | 3,43 | - | pOH |
| 14 | 0,1 н LiOH | - | - | pH |
| 15 | 0,13 н KOH | - | - | pOH |
| 16 | - | 10,38 | - | [H ⁺] |
| 17 | - | 5,72 | - | [ОН ⁻] |
| 18 | 0,0003 М | - | - | pH |

Продовження таблиці 2

| | | | | |
|----|--------------------------------|------|-----------------------|--------------------|
| 19 | H ₂ SO ₄ | 9,44 | - | [OH ⁻] |
| 20 | - | - | - | pH |
| 21 | 0,0001 н | - | 1 · 10 ⁻¹¹ | pH |
| 22 | HNO ₃ | - | - | pH |
| 23 | - | - | - | pH |
| 24 | 0,15 М HCl | - | - | pH |
| 25 | 0,01 н HCl | 3,8 | - | [OH ⁻] |
| 26 | 0,002 NaOH | | | |
| | - | | | |

4 Скласти молекулярні, іонно-молекулярні та скорочені іонні рівняння реакцій, що проходять (попарно) у розчині між речовинами, формули яких наведені у табл. 3

Таблиця 3

| Варіант | Речовина, що міститься у розчині |
|---------|--|
| 1 | AgNO ₃ , NaOH, HCl, CuSO ₄ |
| 2 | BaCl ₂ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ , Pb(NO ₃) ₂ |
| 3 | Cr ₂ (SO ₄) ₃ , KOH, Ba(NO ₃) ₂ , HCl |
| 4 | Na ₂ CO ₃ , NiCl ₂ , CaCl ₂ , H ₂ SO ₄ |
| 5 | MnSO ₄ , MgCl ₂ , NaOH, Na ₃ PO ₄ |
| 6 | FeSO ₄ , BaCl ₂ , AgNO ₃ , KOH |

Продовження таблиці 3

| | |
|----|--|
| 7 | $\text{AlCl}_3, \text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaOH}$ |
| 8 | $\text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{KOH}$ |
| 9 | $\text{CH}_3\text{COONa}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| 10 | $\text{Na}_2\text{S}, \text{FeSO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Ba}(\text{OH})_2$ |
| 11 | $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{MgSO}_4, \text{CaCl}_2, \text{H}_3\text{PO}_4$ |
| 12 | $\text{Na}_2\text{S}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{ZnSO}_4, \text{NaOH}$ |
| 13 | $\text{MnCl}_2, \text{CdSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{KOH}$ |
| 14 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{NaOH}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_2, \text{HCl}$ |
| 15 | $\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{BaCl}_2, \text{Na}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 16 | $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{KOH}, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4$ |
| 17 | $\text{AgNO}_3, \text{FeCl}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{KOH}$ |
| 18 | $\text{Ba}(\text{OH})_2, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{HNO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ |
| 19 | $\text{CuSO}_4, \text{NiCl}_2, \text{Na}_2\text{S}, \text{NaOH}$ |
| 20 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{NaI}, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ |
| 21 | $\text{CuSO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{NaOH}, \text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| 22 | $\text{SnCl}_2, \text{Na}_2\text{S}, \text{KOH}, \text{Zn}(\text{OH})_2$ |
| 23 | $\text{MgSO}_4, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{KOH}$ |
| 24 | $\text{NaOH}, \text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| 25 | $\text{CaCl}_2, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_3\text{PO}_4$ |

- 5 Скласти молекулярні, іонно-молекулярні та скорочені іонні рівняння гідролізу солей, вказати реакцію середовища у розчині та визначити, яким чином можна посилити гідроліз кожної солі.

Таблиця 4

| Варіант | Сіль, що гідролізується | | |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 | CuSO ₄ , | K ₂ CO ₃ , | CaS |
| 2 | FeCl ₃ , | ZnSO ₄ , | Na ₂ CO ₃ |
| 3 | K ₂ S, | KCN, | AlCl ₃ |
| 4 | Na ₂ SiO ₃ , | CrCl ₃ , | K ₃ PO ₄ |
| 5 | CdSO ₄ , | Al(NO ₃) ₃ , | MnCl ₂ |
| 6 | PbCl ₂ , | ZnSO ₄ , | NaCN |
| 7 | Rb ₂ S, | SnCl ₄ , | (NH ₄) ₂ SO ₄ |
| 8 | SnCl ₂ , | CuSO ₄ , | Na ₂ S |
| 9 | Mn(NO ₃) ₂ , | ZnSO ₄ , | K ₂ SiO ₃ |
| 10 | ZnCl ₂ , | K ₂ SO ₃ , | CoCl ₂ |
| 11 | Pb(NO ₃) ₂ , | Na ₃ PO ₄ , | CuCl ₂ |
| 12 | Fe(NO ₃) ₃ , | Na ₂ CO ₃ , | KCN |
| 13 | Mn(NO ₃) ₂ , | NiSO ₄ , | CH ₃ COONa |
| 14 | K ₃ PO ₄ , | SnSO ₄ , | Na ₂ CO ₃ |
| 15 | Bi(NO ₃) ₃ , | (NH ₄) ₂ S, | Co(NO ₃) ₂ |
| 16 | Cr ₂ S ₃ , | K ₂ CO ₃ , | Fe ₂ (SO ₄) ₃ |
| 17 | CH ₃ COOK, | CuSO ₄ , | NH ₄ NO ₃ |

Продовження таблиці 4

| | | | |
|----|--------------------------------|--|------------------------------|
| 18 | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, | $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$, | Na_2SO_3 |
| 19 | MgCl_2 , | NH_4Br , | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ |
| 20 | FeSO_4 , | MgCrO_4 , | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ |
| 21 | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, | $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$, | MgSO_4 |
| 22 | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, | $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, | Li_2S |
| 23 | NH_4CN , | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, | NiSO_4 |
| 24 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, | MgSO_4 , | Na_2CO_3 |
| 25 | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, | $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, | ZnCl_2 |

Список літератури

1. Телегус В.С., Бодак О.І., Заречнюк О.С. Основи загальної хімії. – Львів, 1998. – 423 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. – М., 1998. – 558 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. – Ленинград, 1988. – 702 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М., 1988. – 640 с.

Зміст

| | С. |
|---|----|
| 1 Електроліти і неелектроліти..... | 3 |
| 2 Теорія електролітичної дисоціації..... | 6 |
| 2.1 Ступінь дисоціації..... | 8 |
| 2.2 Константа дисоціації..... | 11 |
| 2.3 Закон розведення Оствальда..... | 14 |
| 2.4 Властивості кислот, основ і солей з позиції теорії електролітичної дисоціації..... | 15 |
| 3 Теорія сильних електролітів..... | 19 |
| 4 Рівновага в розчинах електролітів..... | 22 |
| 4.1 Зміщення рівноваги дисоціація слабких електролітів..... | 23 |
| 4.2 Добуток розчинності..... | 24 |
| 4.3 Електролітична дисоціація води. Водневий показник..... | 28 |
| 4.4 Реакції у розчинах електролітів..... | 36 |
| 4.5 Гідроліз солей..... | 38 |
| 5 Запитання для самостійної роботи..... | 47 |
| 6 Приклади розв'язання задач..... | 49 |
| 7 Індивідуальне домашнє завдання..... | 55 |
| Список літератури..... | 65 |