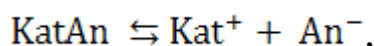


ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

Электролиты и электролитическая диссоциация

Вещества, молекулы или кристаллы которых в растворе вследствие электролитической диссоциации распадаются на ионы, называются электролитами. Электролитическая диссоциация – распад молекул или кристаллов растворяемого вещества на катионы и анионы.

Диссоциация является обратимым равновесным процессом. Уравнение реакции диссоциации электролита $KatAn$ на катионы Kat^+ и анионы An^- можно представить в общем виде:



поэтому, применив закон действующих масс для равновесия, получим константу диссоциации K

$$K = \frac{[Kat^+]\cdot[An^-]}{[KatAn]}.$$

(10.1)

Процесс диссоциации является обратимым, поэтому при написании уравнения реакции диссоциации применяется знак обратимости \rightleftharpoons .

Степень диссоциации α – отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворённых молекул. Степень диссоциации может изменяться от 0 до 1 (часто эту величину выражают в процентах) и зависит от концентрации раствора. Константу и степень диссоциации связывает закон разведения Освальда

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha},$$

(10.2)

где c – молярная концентрация электролита (М).

Если степень диссоциации пренебрежимо мала по сравнению с единицей ($\alpha \ll 1$), то можно считать, что разность $1 - \alpha \approx 1$. В этом случае

$$K \approx \alpha^2 c.$$

(10.3)

Отсюда можно получить уравнение, позволяющее оценить степень диссоциации слабого электролита для любой концентрации раствора:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

(10.4)

Доказано, что все сильные электролиты диссоциированы практически нацело, независимо от концентрации раствора. Однако с увеличением концентрации раствора возрастает электростатическое взаимодействие между катионами и анионами и уменьшается *кажущаяся степень диссоциации* (табл. П 21 приложения).

Сильными электролитами являются почти все соли, некоторые кислоты (HI, HBr, HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO_{4(разб)} по первой ступени диссоциации) и некоторые основания (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, TiOH).

К слабым электролитам относятся большинство кислот и оснований (H₂S, H₂CO₃, Cu(OH)₂, NH₄OH).

При диссоциации электролита происходит увеличение количества частиц в растворе. Если в 1 л раствора находится 1 моль неэлектролита, то число растворённых частиц будет равно числу Авогадро N_A . Если взять 1 моль бинарного электролита (молекула состоит из катиона и аниона, с равными по абсолютной величине заряду), полностью распадающегося на ионы, то число частиц возрастёт в 2 раза. Для не полностью диссоциирующих электролитов пользуются **изотоническим коэффициентом i** , который показывает, во сколько раз возросло в растворе число кинетически активных частиц – ионов:

$$i = 1 + \alpha(N - 1),$$

(10.5)

где α – степень диссоциации для данной концентрации, N – количество

ионов, образующихся из одной формульной единицы.

Активность молекул или ионов – это их эффективная концентрация, в соответствии с которой молекулы или ионы проявляют себя в химических и физических процессах. Связь между концентрацией c и активностью a осуществляется с помощью **коэффициента активности** f (табл. П 22, П 23, П 24 приложения):

$$a = f \cdot c.$$

(10.6)

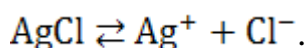
С учётом активности уравнение (10.1) примет вид:

$$K = \frac{[a_{\text{Kat}^+}] \cdot [a_{\text{An}^-}]}{[a_{\text{KatAn}}]}.$$

(10.7)

Для очень разбавленных растворов различием между концентрацией и активностью можно пренебречь ($f \approx 1$).

Рассмотрим диссоциацию малорастворимого хлорида серебра



Константа этой реакции имеет крайне малое значение

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}.$$

Следовательно, к моменту достижения равновесия растворилось очень малое количество хлорида серебра, а количество осадка AgCl практически не изменилось. Поэтому произведение ионов является постоянной величиной. Эта константа для малорастворимых соединений получила название **произведение растворимости ПР**.

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$$

Величины произведений растворимости приведены во многих справочниках. Зная произведение растворимости соединения, можно

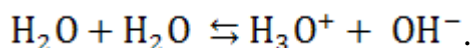
вычислить его растворимость или концентрацию его ионов в растворе. *Следует помнить!* Указанные в справочниках величины произведений растворимости справедливы для нейтральных растворов с ионной силой не более 0,1.

Ионная сила (μ) раствора равна полусумме молярных концентраций (c_i) всех ионов, умноженных на квадрат их заряда (z_i):

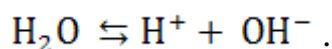
$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

(10.8)

Вода, которая способна как присоединять протоны, так и отщеплять их, является слабым **амфолитом**:



Часто это равновесие изображают упрощённым уравнением:



Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации (при 22 °С)

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

Учитывая, что в знаменателе (концентрация воды) – величина постоянная (55,56 М), получаем другую константу – **ионное произведение воды** K_W :

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

(10.9)

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации ионов H^+ и OH^- равны

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_W} = 10^{-7}.$$

При добавлении к воде кислоты концентрация ионов водорода

увеличивается, а концентрация гидроксид-ионов убывает. При добавлении к воде щёлочи концентрации ионов изменяются в обратном направлении.

Ионное произведение воды независимо от изменения концентраций ионов остаётся при неизменной температуре постоянным. Диссоциация воды усиливается с повышением температуры: в интервале от 0 до 100 °С она увеличивается в 500 раз.

Водородный показатель рН – это отрицательный десятичный логарифм активности катионов водорода в растворе

$$\mathbf{pH = -\lg a_{H^+} = -\lg (f \cdot [H^+])}$$

(10.10)

При небольших концентрациях катионов водорода, когда коэффициент активности f мало отличается от единицы, это определение равноценно менее точному: рН – *это отрицательный десятичный логарифм концентрации катионов водорода в растворе*

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

(10.11)

В кислых растворах концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов, и рН меньше 7. В щелочных растворах рН больше 7.

При более высоких концентрациях сильных электролитов точный расчёт рН невозможен без учета коэффициентов активности. Так рН децимолярного (0,1 М) раствора соляной кислоты ($f = 0,83$) равен:

$$\mathbf{pH = -\lg(0,83 \cdot 0,1) \cong 1,1 .}$$

Нижний предел рН лежит около значения для 10 М раствора HCl, имеющего коэффициент активности $f = 25,2$. Для этого раствора

$$\mathbf{pH = -\lg(25,5 \cdot 10) \cong -2,4}$$

Верхний предел рН близок к его значению для 10 М раствора KOH, коэффициент активности которого равен $f = 15,2$. Концентрация ионов водорода в таком растворе равна:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{15,8 \cdot 10} \cong 6,33 \cdot 10^{-17} (\text{M}),$$

следовательно:

$$\text{pH} = -\lg(6,33 \cdot 10^{-17}) \cong 16,2.$$

Практический смысл имеют более сложные задачи, например, определение pH раствора слабого электролита при определённой концентрации (см. пример 10.6).

Ионы ведут себя в растворах как независимые кинетически активные частицы. Для характеристики концентраций таких частиц используют величины осмолярность и осмоляльность. **Осмолярность** – количество кинетически активных частиц на 1 л раствора (осмоль/л или осМ):

$$c_{\text{осм}} = c \cdot N,$$

(10.12)

где N – количество ионов, образующихся из одной формульной единицы сильного электролита (например, $N = 2$ для NaCl, $N = 3$ для Na₂SO₄, $N = 4$ для AlCl₃, $N = 2$ для NaHCO₃).

Для не полностью диссоциирующих электролитов осмолярность можно рассчитать по уравнению:

$$c_{\text{осм}} = c \cdot i.$$

(10.13)

Осмоляльность – количество кинетически активных частиц в растворе, содержащем 1 кг растворителя (осмоль/кг). Уравнения для расчёта осмоляльности сильных электролитов:

$$c_{m \text{ осм}} = c_m \cdot N,$$

(10.14)

и слабых электролитов

$$c_{m \text{ осм}} = c_m \cdot i.$$

(10.15)

Примеры задач с решениями

Пример 10.1. Вычислите степень диссоциации азотистой кислоты в 0,01 М растворе при 25 °С, если константа диссоциации $K = 6,9 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Подставляем данные задачи в уравнение (10.3) и получаем:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{6,9 \cdot 10^{-4}}{0,01}} \cdot 100 \% = 26,3 \%$$

Пример 10.2. Произведение растворимости йодида свинца при 20 °С равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите растворимость соли (моль/л и г/л) при указанной температуре.

Решение. Обозначим искомую растворимость s (моль/л). Тогда в насыщенном растворе PbI_2 содержится s моль/л ионов Pb^{2+} и $2s$ моль/л ионов I^- . Отсюда:

$$PP(PbI_2) = [Pb^{2+}][I^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$$

и

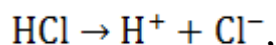
$$s = \sqrt[3]{\frac{PP(PbI_2)}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ (М)} = 0,6 \text{ г/л.}$$

Поскольку молярная масса PbI_2 равна 461 г/моль, то растворимость PbI_2 будет равна:

$$s = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ М} = 0,6 \text{ г/л.}$$

Пример 10.3. Определите рН миллимолярного раствора соляной кислоты.

Решение. Это сильная кислота и в растворе полностью диссоциирует на ионы:



поэтому

$$[H^+] = c(HCl) = 10^{-3} \text{ (М)}, \Rightarrow pH = -\lg[10^{-3}] = 3$$

Пример 10.4. Вычислите рН крови человека, если концентрация гидроксид-ионов в ней составляет $2,24 \cdot 10^{-7}$ М.

Решение. Для расчёта рН нужно знать концентрацию ионов водорода, которую можно рассчитать по уравнению (10.7):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,24 \cdot 10^{-7}} \cong 4,46 \cdot 10^{-8} (\text{M}); \text{pH} = -\lg(4,46 \cdot 10^{-8}) = 7,35.$$

Пример 10.5. Вычислите концентрацию ионов водорода в реке Волге, если рН воды 7,82.

Решение. $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-7,82} \cong 1,51 \cdot 10^{-8} (\text{M}).$

Пример 10.6. Вычислите рН 0,1 М раствора уксусной кислоты, если её константа диссоциации $K = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение. По уравнению (10.3) получаем:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} = \sqrt{\frac{1,75 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,013$$

$$[\text{H}^+] = \alpha c = 0,013 \cdot 0,1 = 1,3 \cdot 10^{-3} (\text{M}); \Rightarrow \text{pH} = -\lg(1,3 \cdot 10^{-3}) \cong 2,89.$$

Пример 10.7. Плотность 26%-го водного раствора NaCl $\rho = 1,20$ г/л. Найдите значения осмолярности и осмоляльности для этого раствора.

Решение. Возьмём 100 г раствора. Масса растворителя:

$$m = 74 \text{ г} = 0,074 \text{ кг},$$

а масса соли

$$m(\text{NaCl}) = 26 \text{ г},$$

$$\Rightarrow \nu(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{26}{58,44} = 0,445 (\text{моль}); \quad c_m = \frac{0,445}{0,074} = 6,0 (\text{моль/кг})$$

Для расчёта молярности найдем объём 100 г раствора:

$$V = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{100}{1,20} = 83,3 (\text{мл}) = 0,0833 \text{ л};$$

$$\Rightarrow c = \frac{\nu}{V} = \frac{0,445}{0,0833} \cong 5,34 (\text{M}).$$

NaCl – сильный электролит и в растворе полностью диссоциирует на ионы:



т.е. количество кинетически активных частиц удваивается $N = 2$.

$$c_{\text{осм}} = c \cdot N = 5,34 \cdot 2 = 10,68 \text{ осМ}$$

$$c_{m \text{ осм}} = c_m \cdot N = 6,00 \cdot 2 = 12,0 \text{ осмоль/кг}$$

Вопросы и задачи

- 5.1. Что такое электролитическая диссоциация?
- 5.2. Какие вещества называются электролитами? Приведите примеры сильных электролитов.
- 5.3. Приведите примеры слабых электролитов (кислот, оснований и других известных Вам веществ).
- 5.4. Что такое константа диссоциации K ? Зависит ли эта величина от температуры и концентрации? Напишите выражение для константы диссоциации воды.
- 5.5. Что такое степень диссоциации α ? Зависит ли степень диссоциации от температуры и концентрации?
- 5.6. Сформулируйте закон разведения Освальда. Какой вид примет выражение закона для очень слабого электролита?
- 5.7. Напишите уравнения диссоциации ортофосфорной кислоты H_3PO_4 по I, II и III ступеням.
- 5.8. Что такое кинетически активные частицы в растворе? Какие частицы являются кинетически активными в растворе сильного электролита?
- 5.9. Что такое изотонический коэффициент i ?
- 5.10. Дайте определения осмолярной и осмоляльной концентрациям.
- 5.11. Приведите примеры растворов, для которых молярная и осмолярная концентрации равны.
- 5.12. Даны сантимолярные (0,01 М) растворы кислот: соляной, уксусной и фосфорной. В каком растворе осмолярная концентрация выше?

- 5.13. Что такое водородный показатель рН?
- 5.14. Что такое ионное произведение воды K_W ? Чему оно равно? Зависит ли эта величина от температуры?
- 5.15. Концентрация хлороводородной кислоты равна 10^{-8} М, рассчитайте значение показателя рН.
- 5.16. Вычислите степень диссоциации лимонной кислоты в децимолярном (0,1 М) и сантимольярном (0,01 М) растворах при 25 °С, если константа диссоциации её по первой ступени равна $K_I = 7,4 \cdot 10^{-4}$.
- 5.17. Вычислите степень диссоциации аскорбиновой кислоты в децимолярном (0,1 М) и сантимольярном (0,01 М) растворах при 25 °С, если константа диссоциации её по первой ступени равна $K_I = 9,1 \cdot 10^{-5}$.
- 5.18. Определите растворимость $BaSO_4$ (в М и г/л) при 25 °С, если $PP = 1,5 \cdot 10^{-9}$.
- 5.19. Для растворения 0,6 г PbI_2 потребовалось 2 л воды. Найдите произведение растворимости этой соли.
- 5.20. Определите молярную концентрацию насыщенного раствора гидроксида железа(II) при 25 °С, если его произведение растворимости при этой температуре равно $PP = 8 \cdot 10^{-16}$.
- 5.21. Вычислите рН томатного сока, концентрация ионов водорода в котором составляет $4,79 \cdot 10^{-5}$ М.
- 5.22. Вычислите рН сока сельдерея, концентрация гидроксид-ионов в котором равна $1,58 \cdot 10^{-9}$ М.
- 5.23. Вычислите рН крови крупного рогатого скота, концентрация гидроксид-ионов в которой составляет $2,34 \cdot 10^{-7}$ М.
- 5.24. Вычислите рН сока незрелого апельсина, в 200 мл которого содержится 0,25 ммоль ионов водорода.
- 5.25. Вычислите рН сока спелого апельсина, в 250 мл которого содержится $4 \cdot 10^{-5}$ моль ионов водорода.
- 5.26. Вычислите концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в артериальной крови взрослого человека, если её рН 7,39.

- 5.27. В соответствии с нормативами ВОЗ для питьевой воды её рН должен находиться в пределах от 6,5 до 8,5. Во сколько раз концентрация ионов водорода, соответствующая минимальному допустимому значению рН, превышает концентрацию ионов водорода, соответствующую максимальному значению рН?
- 5.28. Вычислите концентрацию ионов водорода в спинно-мозговой жидкости человека, если её рН 7,35.
- 5.29. Пищеварительный фермент млекопитающих пепсин А наилучшим способом проявляет свою активность при значениях рН от 1,5 до 2,5. Во сколько раз концентрация ионов водорода, соответствующая наименьшему из этих значений рН, превышает концентрацию ионов водорода, соответствующую наибольшему значению рН?
- 5.30. Вычислите рН раствора бромоводородной кислоты, в 1 л которой содержится 162 г HBr: а) без учёта отличия активности от концентрации; б) с учётом отличия активности от концентрации $f(\text{HBr}) = 1,674$. Можно ли в данном случае пренебрегать отличием активности от концентрации?
- 5.31. Вычислите рН раствора гидроксида калия, в 1 л которого содержится 5,6 г KOH: а) без учёта отличия активности от концентрации; б) с учётом отличия активности от концентрации (см. табл. П 22 приложения). Можно ли в данном случае пренебрегать отличием активности от концентрации?
- 5.32. Вычислите рН 1 М раствора азотной кислоты: а) без учёта отличия активности от концентрации; б) с учётом отличия активности от концентрации, $f(\text{HNO}_3) = 0,72$. Можно ли в данном случае пренебрегать отличием активности от концентрации?
- 5.33. Вычислите степень диссоциации и рН 0,18 М раствора муравьиной кислоты, если $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$.
- 5.34. Рассчитайте степень и константу диссоциации слабой одноосновной кислоты, если известно, что при концентрации кислоты 0,1 М рН раствора равен 2,87.
- 5.35. Вычислите степень диссоциации синильной кислоты в 1 М растворе и

pH этого раствора, если $K = 5,0 \cdot 10^{-10}$.

5.36. Для изотонического раствора NaCl определите осмолярную и осмоляльную концентрации, если он содержит 0,9 мас. % NaCl ($\rho = 1,007$ г/мл).

5.37. Рассчитайте осмолярные и осмоляльные концентрации для раствора карбоната натрия Na_2CO_3 с концентрацией 1,17 мас. % ($\rho = 1,010$ г/мл).

5.38. Рассчитайте осмолярные и осмоляльные концентрации для раствора карбоната натрия Na_2CO_3 с концентрациями 17,70 мас. % ($\rho = 1,190$ г/мл).

5.39. Определите осмолярность и осмоляльность раствора хлорида магния ($\rho = 1,02$ г/мл), если известно, что в 20 мл этого раствора содержится 3 г этой соли.

Ответы к расчётным задачам.

5.16. 8,6 %; 27,2 %

5.18. $3,9 \cdot 10^{-5}$ М; 0,0090 г/л

5.17. 3,0 %; 9,5 %

5.19. $1,1 \cdot 10^{-9}$

5.20. $5,85 \cdot 10^{-6}$

5.31. 13; 12,9

5.21. 4,3

5.32. 0; 0,14

5.22. 5,2

5.33. 4,2 %; 2,4

5.23. 7,37

5.34. 1,3%; $1,82 \cdot 10^{-5}$

5.24. 2,90

5.35. 0,0022 %; 4,65

5.25. 3,80

5.36. $c_{\text{осмоль}} = 309,8$ мосмоль/л;

5.26. $[\text{OH}^-] = 2,45 \cdot 10^{-7}$ М;

$c_{\text{т-осмоль}} = 310,5$ мосмоль/кг

$[\text{H}^+] = 4,07 \cdot 10^{-8}$ М

5.37. $c_{\text{осмоль}} = 334,4$ мосмоль/л;

5.27. в 100 раз

$c_{\text{т-осмоль}} = 335,0$ мосмоль/кг

5.28. $4,47 \cdot 10^{-8}$

5.38. $c_{\text{осмоль}} = 5,96$ осмоль/л;

5.29. в 10 раз

$c_{\text{т-осмоль}} = 6,09$ осмоль/кг

5.30. -0,30; -0,52

5.39. 4,74 осМ; 5,28 осмоль/кг