

**Теорія сильних і слабких електролітів  
Рівновага в розчинах малорозчинних  
електролітів**

# ЕЛЕКТРОЛІТИ ТА НЕЕЛЕКТРОЛІТИ

Речовини, розчини яких проводять електричний струм, були названі **електролітами**

Арреніус припустив, що причиною електропровідності розчинів є розклад молекул речовин, що розчиняються на іони – тобто на заряджені частинки. Позитивно заряджені частинки були названі **катіонами**, негативно заряджені – **аніонами**. Це кислоти, основи, солі.

Речовини, розчини яких не проводять електричний струм, були названі **неелектролітами**. До них відносяться, наприклад, цукор, ацетон, бензол.

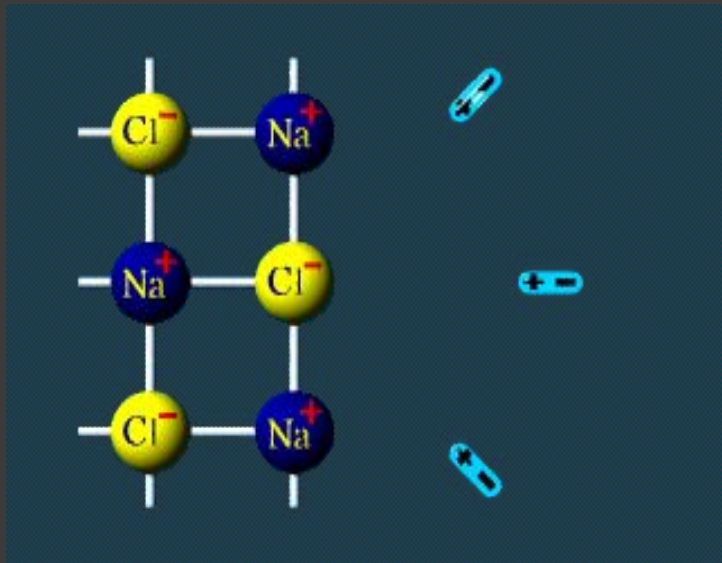
Відсутність електропровідності пояснюється тим, що в розчинах цих речовин немає іонів. Було запропановано **теорію електролітичної дисоціації**.



**С.А. Арреніус**

(1859-1927)

# МЕХАНІЗМ ДИСОЦІАЦІЇ

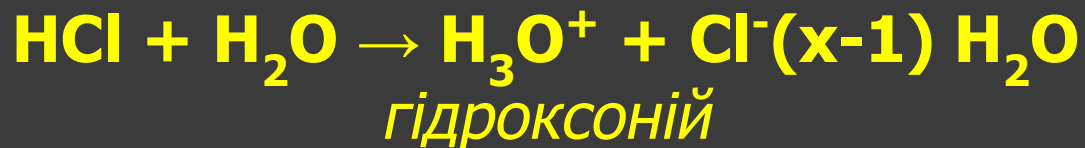


При розчиненні сполук з *іонним зв'язком* спочатку відбувається орієнтація диполей води відносно йонів у кристалічній решітці та виникає *йон-дипольна взаємодія*, внаслідок чого йони відриваються з поверхні кристалу, гідратуються та дифундують у розчинник. Тож натрій хлорид, наприклад, при розчиненні розпадається на гідратовані іони:



# МЕХАНІЗМ ДИСОЦІАЦІЇ

При розчиненні **полярної молекули** молекули води (диполі) поляризують молекулу, внаслідок чого вона розпадається на іони:



Отже, в водному розчині іони оточені певною кількістю дипольних молекул води (**гідратовані іони**, або в інших розчинниках **сольватовані іони**), які разом з іонами беруть участь у тепловому русі. Гідратація іонів є екзотермічним процесом



# ВЗАЄМОДІЯ ГІДРАТОВАНИХ ЙОНІВ

*Явище взаємодії іонів з молекулами води, внаслідок чого відбувається утворення гідратної оболонки, називається **гідратацією іонів**.*

Гідратовані іони взаємодіють у розчинах, це залежить від властивостей розчинника, у тому числі **від діелектричної проникненості  $\epsilon$**

Діелектрична проникненість показує в скільки разів сила взаємодії між двома зарядами в даному середовищі менша, ніж у вакуумі.

# ВЗАЄМОДІЯ ГІДРАТОВАНИХ ЙОНІВ

Приклади  $\epsilon$  для розчинників: ( $\epsilon = 1$  у вакуумі)  
у воді ( $\epsilon = 81$ ), мурашиній кислоті ( $\epsilon = 56$ ),  
рідкому ціановодні ( $\epsilon = 95$ )

Є загальна закономірність між величиною  $\epsilon$   
розчинника і здатністю електроліту до дисоціації  
– **правило Томсона-Нернста-Каблукова: чим  
більше значення  $\epsilon$  середовища, тим краще  
дисоціює електроліт.**

# ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Отже, при розчиненні електролітів:

- Молекули розщеплюються на іони
- Іони взаємодіють з молекулами розчинника

При цьому обидва процеси – дисоціація і гідратація – відбуваються одночасно

*Електролітичною дисоціацією* називають розклад електроліту на іони при його розчиненні під дією полярних молекул розчинника

В результаті дисоціації утворюються не вільні іони, а **сольватовані**, тобто оточені молекулами розчинника. Якщо роль розчинника відіграє вода, то кажуть, що іони **гідратовані**.

# ДИСОЦІАЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Процес електролітичної дисоціації зображають, користуючись хімічними рівняннями.

## Дисоціація кислот:

При розгляді рівнянь електролітичної дисоціації різних кислот:



в розчинах кислот обов'язково присутні іони гідрогена

## Дисоціація основ:

При розгляді рівнянь електролітичної дисоціації розчинних у воді основ :  $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$



в розчині присутні негативно заряджені гідроксид-іони



# ДИСОЦІАЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

**Дисоціація середніх солей:**



**Дисоціація кислих і основних солей** - окрім катіонів металу й аніонів кислотного залишку в розчинах утворюються ще, відповідно, протони  $\text{H}^+$  і гідроксильні іони  $\text{OH}^-$ .

Наприклад:



# СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Існує кількісна оцінка здатності речовини розпадатися на іони — це ступінь дисоціації ( $\alpha$ ).

*Ступенем дисоціації електроліту називається відношення числа його молекул, що розпалися в розчині на іони, до загального числа його молекул в розчині:*

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}} \cdot 100\%$$

$C_{\text{дис}}$  — число молів продисоційованого електроліту (моль/л);

$C_{\text{заг}}$  — загальна концентрація електроліту (моль/л).

З цього виразу видно,

що  $0 < \alpha < 1$ , або  $0 < \alpha < 100\%$  (може бути виражений в процентах)

# КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

За величиною ступеня дисоціації 0,01 – 0,1 н розчинів усі електроліти поділяють на **сильні, середньої сили і слабкі**

Класифікація  
електролітів

```
graph TD; A[Класифікація електролітів] --> B[Сильні <br/> α > 30%]; A --> C[Середньої сили <br/> 3% ≤ α ≤ 30%]; A --> D[Слабкі <br/> α < 3%];
```

Сильні  
 $\alpha > 30\%$

Середньої  
сили  
 $3\% \leq \alpha \leq 30\%$

Слабкі  
 $\alpha < 3\%$

# КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

## Сильні електроліти

Середні  
водорозчинні солі

Гідроксиди лужних  
та лужно-земельних металів  
 $\text{LiOH}-\text{CsOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Ba}(\text{OH})_2$

Мінеральні кислоти  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$   
 $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$

Електроліти  
середньої сили

$\text{HPO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$

До **сильних електролітів** належать електроліти, які у водних розчинах дисоційовані практично повністю.

# КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Слабкі  
електроліти

Органічні кислоти  
 $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

Мінеральні кислоти  
 $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  
 $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$

Гідроксиди малоактивних  
металів  
 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Гідроксид амонію  
 $\text{NH}_4\text{OH}$

**Слабкі електроліти** дисоціюють частково. Для них характерно встановлення хімічної рівноваги між іонами і молекулами розчиненої речовини:



Із зменшенням концентрації розчину рівновага зміщується вправо, тобто дисоціація кислоти посилюється, а отже, збільшується ступінь електролітичної дисоціації.

# СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Величина ступеня дисоціації залежить:

- Хімічної природи речовини
- Концентрації розчину
- Природи розчинника
- Температури

Отже, поділ електролітів на сильні і слабкі є умовним і сила електроліту значною мірою залежить від природи розчинника і його діелектричної проникності.

*По суті електролітом є не сама розчинена речовина, а тільки речовина і розчинник разом утворюють електролітичний розчин, який проводить електричний струм.*

# СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Варто враховувати *вплив природи розчинника* на ступінь дисоціації. Чим менша діелектрична проникність розчинника, тим більші сили притяжіння між іонами (**закон Кулона**) і менша енергія сольватації.

Отже, зменшення діелектричної проникненості розчинника зменшує ступінь дисоціації.

Наприклад, **гідроген хлорид**, розчинений у воді ( $\epsilon=81$ ) – сильний електроліт, в етиловому спирті ( $\epsilon = 27$ ) – слабкий електроліт

# СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Для з'ясування впливу концентрації на ступінь електролітичної дисоціації розглянемо дисоціацію слабого електроліту – оцтової кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



У цій рівноважній системі присутні молекули та іони.

Якщо розбавити розчин, то в перший момент концентрація всіх частинок (молекул та іонів) зменшиться. Але, відповідно до принципу Ле-Шательє рівновага зміститься в бік процесу, що йде зі збільшенням концентрації частинок, тобто в напрямку процесу дисоціації.

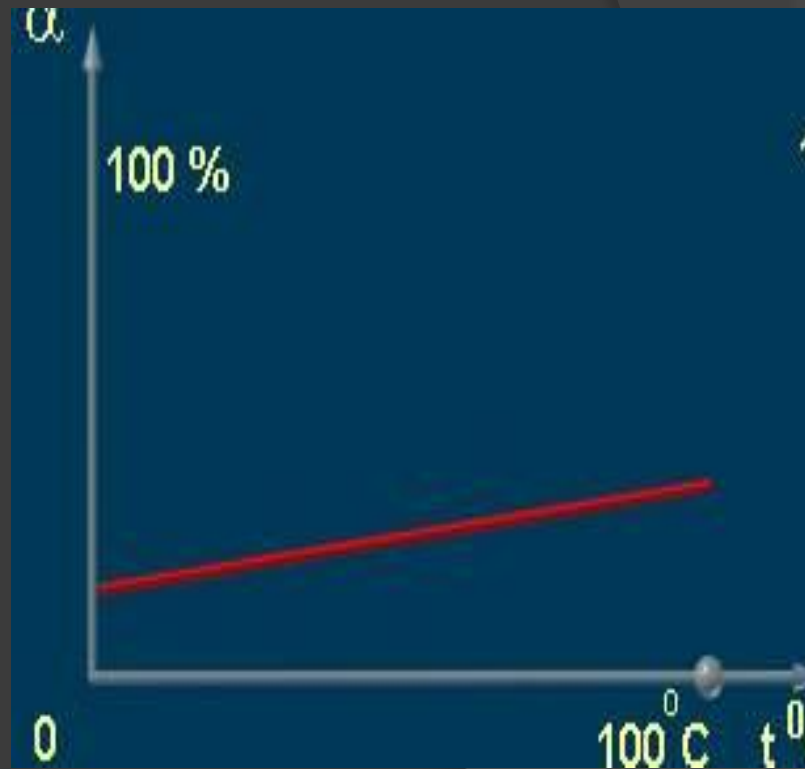
Отже, **при розведенні ступінь дисоціації електролітів збільшується.**



# СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

## Залежність від температури

Розрив хімічних зв'язків, потребує затрати енергії, а при утворенні гідратів енергія, навпаки, виділяється. Тому тепловий ефект процесу дисоціації буде дорівнювати сумі цих двох теплових ефектів. В більшості випадків *енергія гідратації* менше *енергії зв'язку*, тому **електролітична дисоціація є ендотермічним процесом, а при збільшенні температури ступінь дисоціації збільшується.**



# ВИЗНАЧЕННЯ СТУПІНЯ ДИСОЦІАЦІЇ

Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за величиною **ізотонічного коефіцієнта**.

Якщо,  $C$  – загальна концентрація електроліту,  $\alpha$  – ступінь дисоціації,  $n$  – число іонів, на яке дисоціює молекула електроліту, тоді  $C(1 - \alpha)$  – концентрація електроліту в молекулярній формі,  $C n \alpha$  – концентрація іонів електроліту:

$$i = \frac{C(1 - \alpha) + Cn\alpha}{C} = \frac{C(1 - \alpha + n\alpha)}{C} = 1 + (n - 1)\alpha$$

$$i - 1 = (n - 1)\alpha$$

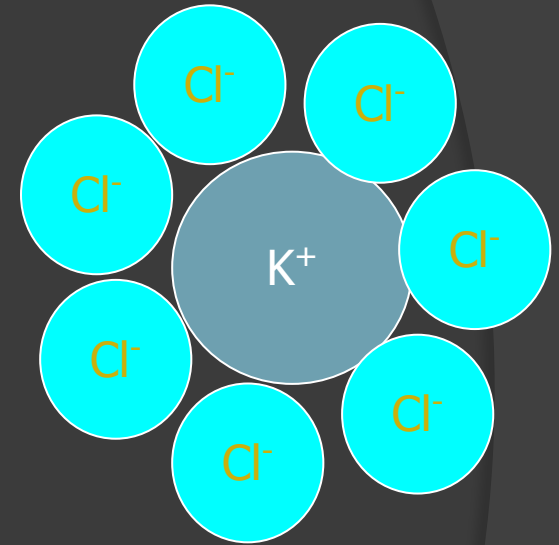
$$\text{або...}\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Якщо відомі експериментальні значення  $\Delta t_{\text{зам}}$ ,  $\Delta t_{\text{кип}}$ ,  $P_{\text{осм}}$ ,  $\Delta p$  розчину електроліту, то можна розрахувати ступінь його дисоціації.

# ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

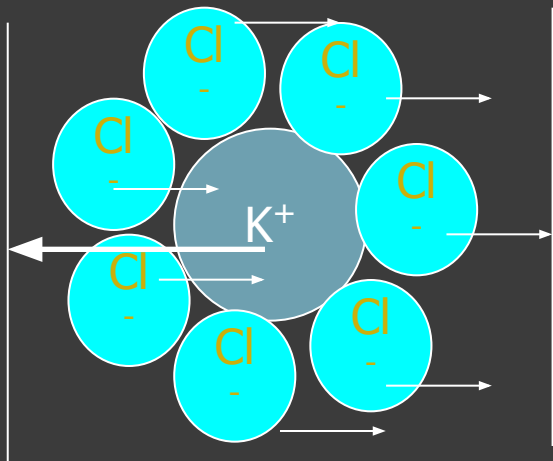
Основний постулат: **сильні електроліти завжди дисоційовані повністю**. Дисоціація є необоротною. У таких розчинах іони не цілком вільні, їх рух утруднений **взаємним притяжінням**.

Завдяки цьому кожний іон ніби оточений шаром протилежно заряджених іонів, т.б. **“іонною атмосферою”**. Іонна атмосфера утворюється внаслідок електростатичного притяжіння іонів.



# ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

В електричному струмі різнойменно заряджені іони починають рухатися в протилежні сторони. Кожний іон намагається рухатись в один бік, а іонна атмосфера, що його оточує, – в інший. Внаслідок цього **рух іона уповільнюється** та зменшується кількість іонів, що проходить через розчин за одиницю часу, тобто **сила струму**.



Значення  $\alpha$  KCl, обчислені при 18°C за його електропровідністю показують, що **із зростанням концентрації  $\alpha$  зменшується:**

$C_{N', KCl}$	0,01	0,1	1	2
$\alpha, \%$	94,2	86,2	75,6	71,2

# ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Зменшення  $\alpha$  пояснюється не утворенням молекул, а збільшенням гальмівної дії іонної атмосфери. Тому значення  $\alpha$  для сильних електролітів називають **уявним ступенем дисоціації**.

Для оцінки стану іонів у розчині користуються активністю (**a**). Під **активністю іонів** розуміють ту ефективну, умовну концентрацію, відповідно до якої іони взаємодіють у хімічних реакція.

Активність іона **a** дорівнює його моляльній концентрації, помноженій на коефіцієнт активності **f**:

**f** залежить від:

1. концентрації розчину
2. природи електроліту
3. температури
4. іонної сили розчину

$$a = f \cdot C_m$$

# ІОННА СИЛА РОЗЧИНУ

Б'єрум та Дальтон відкрили закон **іонної сили**: коефіцієнт активності даного електроліту один і той самий в усіх розведених розчинах, які мають однакову іонну силу.

**Іонна сила розчину ( $\mu$ )** виражається півсумою добутків концентрацій всіх присутніх у розчині іонів на квадрат заряду даного іону:

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

де  $C_1, C_2, \dots, C_n$  – молярні концентрації іонів, що присутні у розчині;  
 $Z_1, Z_2, Z_n$  – заряди відповідних іонів.

**Для розведених розчинів** ( $\mu < 0,2$ ,  $C_N = 0,01 - 0,05$  моль/л):

$$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \sqrt{\mu}$$

**Для більш концентрованих розчинів** ( $\mu > 0,2$ ,  $C_N = 0,1 - 0,5$  моль/л)

$$\lg f = -0,5 \cdot z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

# ТЕОРІЯ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Для рівноваги, яка встановлюється в розчині слабого електроліту між молекулами і іонами можна записати вираз константи рівноваги.

Для дисоціації оцтової кислоти:  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

**Константа рівноваги**

має вигляд:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

*Константа рівноваги називається константою дисоціації*  
*( $K_{\text{дис}}$ )*

Вона залежить від: 1. природи електроліту

2. природи розчинника

3. температури розчину

Але не залежить від концентрації електроліту

# ТЕОРІЯ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Наприклад, нітритна кислота, що є слабким електролітом та дисоціює:



Константа дисоціації характеризує здатність кислоти або основи розпадатися на іони: **чим вище  $K_{\text{дис}}$ , тим легше електроліт дисоціює:**

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]} = 4,0 \cdot 10^{-4}$$

Слабка кислота HCN дисоціює згідно рівняння:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]} = 7,9 \cdot 10^{-10}$$

табличні дані



# ТЕОРІЯ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Багатоосновні кислоти і багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. У розчинах цих кислот встановлюються складні рівноваги, в яких беруть іони різного заряду.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{\text{дис}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

якщо  $K_1$ ,  $K_2$  – ступінчасті константи дисоціації, а  $K_{\text{дис}}$  – сумарна константа дисоціації.

При ступінчастій дисоціації речовин наступний (другий) ступінь характеризується меншим розпадом, ніж попередній (перший), тобто  $K_1 > K_2 > K_3 \dots$

# ОСНОВНІСТЬ КИСЛОТ

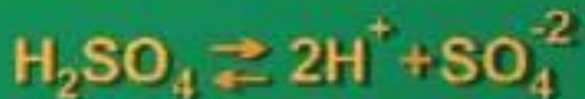
<b>Одноосновні</b>			
$\text{HClO}_4$	$\text{HNO}_3$	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$
<b>Двохосновні</b>			
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$
<b>Трьохосновні</b>			
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{AsO}_4$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	
<b>Чотирьохосновні</b>			
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$		$\text{H}_4\text{SiO}_4$	

# Основність кислот

Сульфатна кислота –  
сильний електроліт



$$\alpha_1 \sim \alpha_2$$



Сульфітна кислота –  
слабкий електроліт

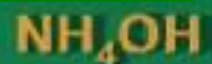
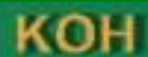
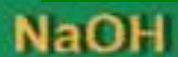


$$\alpha_1 \gg \alpha_2$$

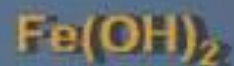
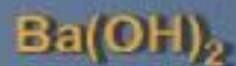
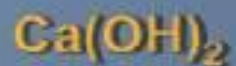


# Кислотність основ

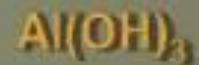
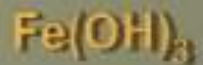
## Однокислотні



## Двокислотні

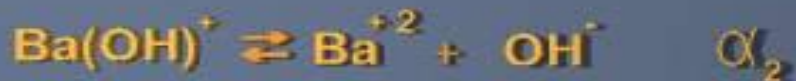
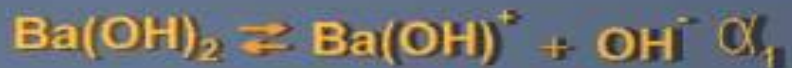


## Трьохкислотні

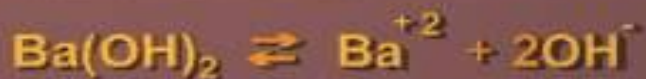


# Кислотність основ

Барію гідроксид – сильний електроліт



$$\alpha_1 \approx \alpha_2$$



Феруму(II) гідроксид- електроліт середньої сили



$$\alpha_1 \gg \alpha_2$$



Натрію гідросульфат  
– сильний електроліт



$$\alpha_1 \sim \alpha_2$$



Натрію гідрокарбонат  
– слабкий електроліт



$$\alpha_1 \gg \alpha_2$$



Барію гідроксихлорид  
– сильний електроліт



$$\alpha_1 \sim \alpha_2$$



Феруму(II) гідроксихлорид  
– слабкий електроліт



$$\alpha_1 \gg \alpha_2$$



# ЗАКОН РОЗВЕДЕННЯ ОСТВАЛЬДА

Між константою і ступенем дисоціації є зв'язок, відомий як **закон розведення Оствальда**.

Нехай маємо дисоціацію слабого електроліту  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



$C$  – концентрація оцтової кислоти, моль/л,  $\alpha$  – ступінь дисоціації оцтової кислоти. За умов рівноваги концентрація іонів однакова:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C \text{ (моль/л)}$$

Оскільки  $\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг}}$

Концентрація недисоційованих молекул оцтової кислоти:  $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$

Тоді, для константи рівноваги (для константи дисоціації) оцтової кислоти маємо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

# ЗАКОН РОЗВЕДЕННЯ ОСТВАЛЬДА

Це рівняння є математичним виразом **закону розведення Оствальда**.

Якщо електроліт є дуже слабким, то  $\alpha \ll 1$ , тоді  $\lim(1-\alpha) = 1$ , а закон розведення запишеться так:

$$K_{\text{дис.}} = C \cdot \alpha^2$$
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C}}$$

З останнього рівняння чітко випливає, що із **зменшенням концентрації електроліту ступінь його дисоціації зростає**.

Згідно принципу Ле-Шатальє: введення в розчин слабого електроліту **одноіменних іонів зменшує ступінь дисоціації електроліту**, а **розбавлення розчину збільшує ступінь дисоціації електроліту**.





**ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!**