

**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.

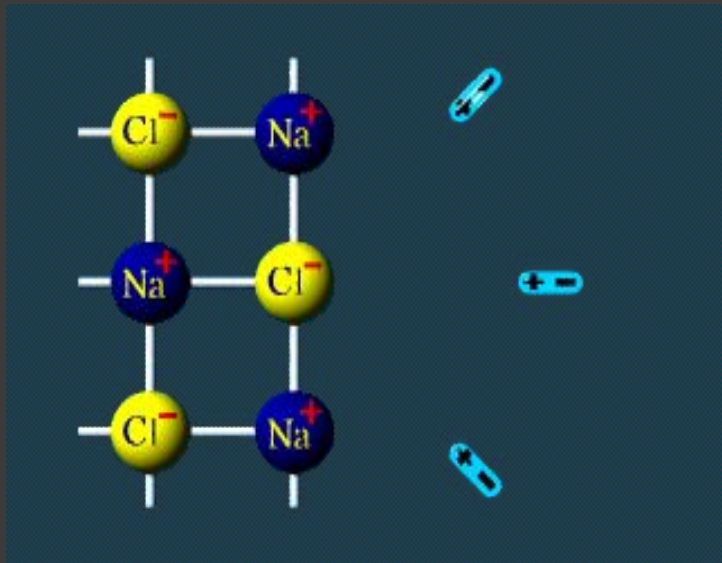
Відсутність електропровідності пояснюється тим, що в розчинах цих речовин немає іонів. Було запропановано **теорію електролітичної дисоціації**.



С.А. Арреніус

(1859-1927)

МЕХАНІЗМ ДИСОЦІАЦІЇ

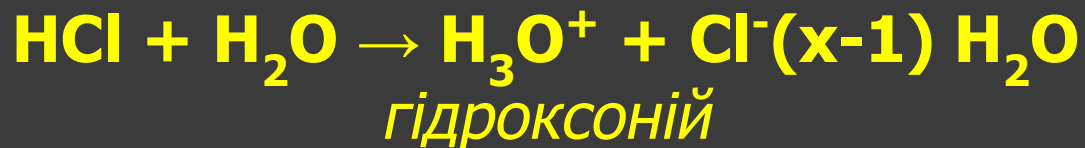


При розчиненні сполук з *іонним зв'язком* спочатку відбувається орієнтація диполей води відносно йонів у кристалічній решітці та виникає *йон-дипольна взаємодія*, внаслідок чого йони відриваються з поверхні кристалу, гідратуються та дифундують у розчинник. Тож натрій хлорид, наприклад, при розчиненні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

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

ВЗАЄМОДІЯ ГІДРАТОВАНИХ ЙОНІВ

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

Є загальна закономірність між величиною ϵ
розчинника і здатністю електроліту до дисоціації
– **правило Томсона-Нернста-Каблукова: чим
більше значення ϵ 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 H^+ і гідроксильні іони OH^- .

Наприклад:



СТУПІНЬ ДИСОЦІАЦІЇ

Існує кількісна оцінка здатності речовини розпадатися на іони — це ступінь дисоціації (α).

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);

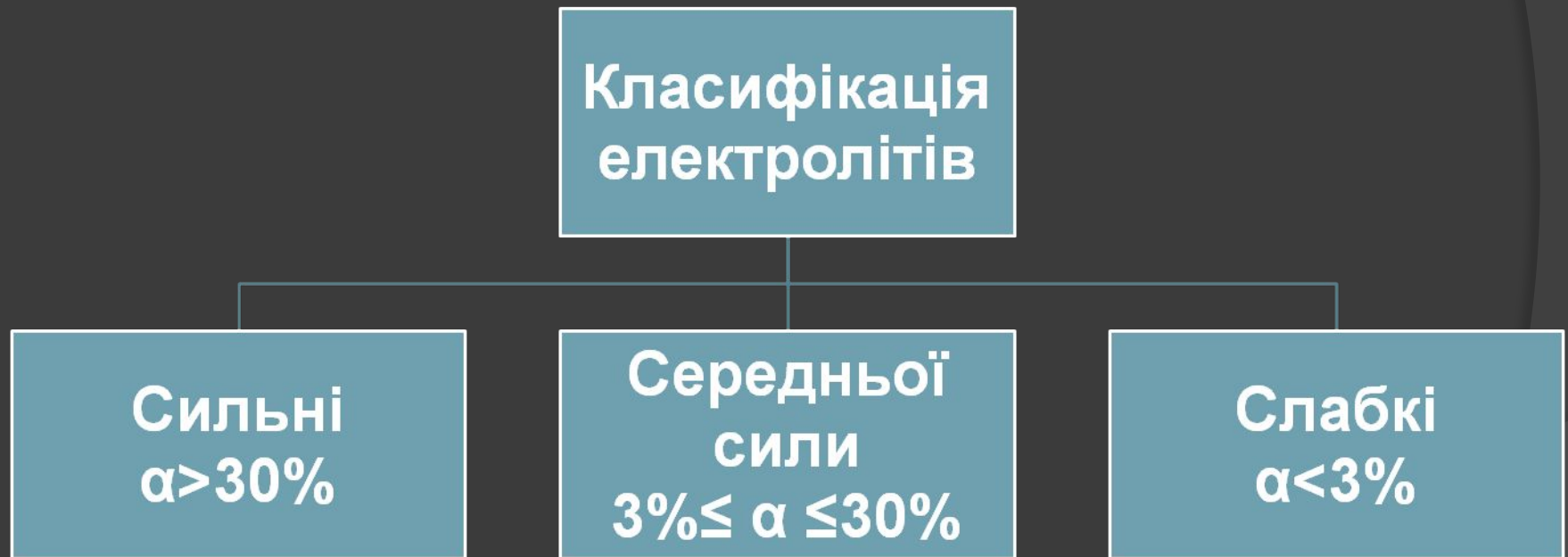
$C_{\text{заг}}$ — загальна концентрація електроліту (моль/л).

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

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
 H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4
 HBrO_3 , HIO_3 , HCl , HBr , HI

Електроліти
середньої сили

HPO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$,
 H_2SO_3 , HF , 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
 HCOOH , CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

Мінеральні кислоти
 HNO_2 , HClO , H_2CO_3 , H_2SiO_3 ,
 H_3BO_3 , H_3PO_3 , H_2S

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

Гідроксид амонію
 NH_4OH

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 проникності 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 CH_3COOH :



У цій рівноважній системі присутні молекули та іони.

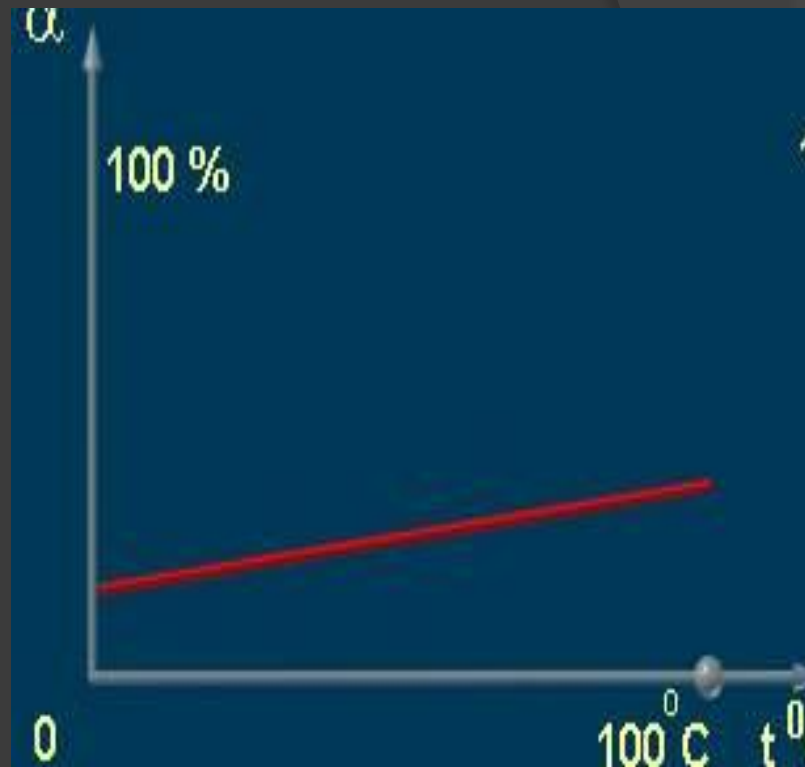
Якщо розбавити розчин, то в перший момент концентрація всіх частинок (молекул та іонів) зменшиться. Але, відповідно до принципу Ле-Шательє рівновага зміститься в бік процесу, що йде зі збільшенням концентрації частинок, тобто в напрямку процесу дисоціації.

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, α – 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:

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

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

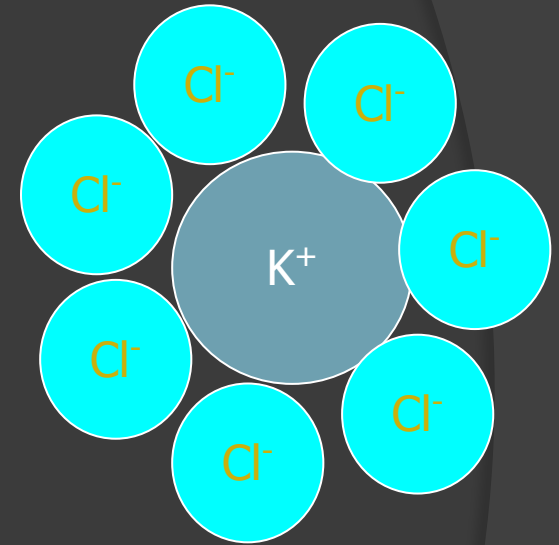
$$\text{або...}\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

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

ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

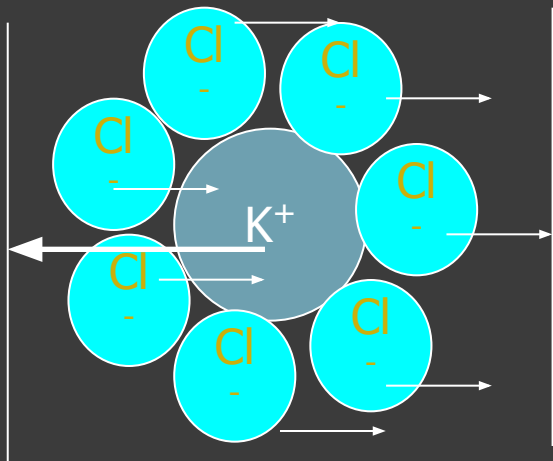
Основний постулат: **сильні електроліти завжди дисоційовані повністю**. Дисоціація є необоротною. У таких розчинах іони не цілком вільні, їх рух утруднений **взаємним притяжінням**.

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 α KCl, обчислені при 18°C за його електропровідністю показують, що **із зростанням концентрації α зменшується**:

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

ТЕОРІЯ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Зменшення α пояснюється не утворенням молекул, а збільшенням гальмівної дії іонної атмосфери. Тому значення α 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 (μ) 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

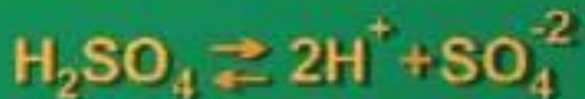
Одноосновні			
HClO_4	HNO_3	HCl	HBr
Двохосновні			
H_2SO_4	H_2CO_3	H_2S	H_2SiO_3
Трьохосновні			
H_3PO_4	H_3AsO_4	H_3BO_3	
Чотирьохосновні			
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	H_4SiO_4	

Основність кислот

Сульфатна кислота –
сильний електроліт



$$\alpha_1 \sim \alpha_2$$



Сульфітна кислота –
слабкий електроліт

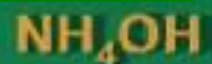
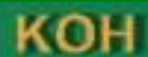
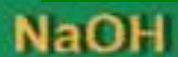


$$\alpha_1 \gg \alpha_2$$

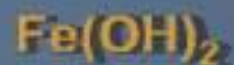
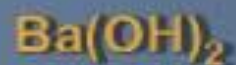
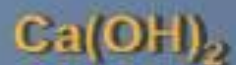


Кислотність основ

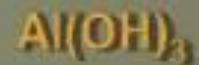
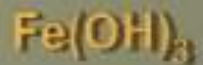
Однокислотні



Двокислотні

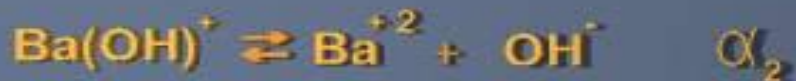
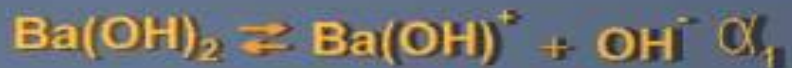


Трьохкислотні

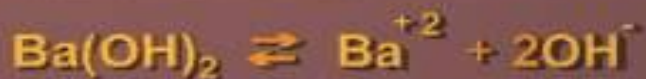


Кислотність основ

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 CH_3COOH :



C – концентрація оцтової кислоти, моль/л, α – 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-Шательє: введення в розчин слабого електроліту **одноіменних іонів зменшує ступінь дисоціації електроліту**, а **розбавлення розчину збільшує ступінь дисоціації електроліту**.



ДЯКУЮ ЗА УВАГУ!