

Электролитическая диссоциация

- Общие понятия ЭД
- Электролитическая диссоциация
- Сущность ЭД
- Основные положения теории ЭД
- Степень диссоциации и константа диссоциации (зависимость между ними)
- Ионные реакции в растворах
- Ионизирующее действие в различных растворителях

ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИ

В 1887 году шведский ученый Аррениус выдвинул гипотезу **ионизации**, связав рассмотренные ранее отклонения в свойствах растворов электролитов с их электропроводностью, с распадом их на ионы. Аррениус будучи сторонником физической теории растворов, не учитывал совершенно взаимодействие растворенного вещества с растворителем. Он считал, что диссоциация это особые внутренние свойства солей, кислот, оснований, проявляющиеся всегда.



В 1889 году русский ученый Каблуков связал взгляды Аррениуса с химической теорией растворов Менделеева, впервые ввел **понятие гидратации, сольватации ионов**.

Вещества, растворы которых проводят электрический ток называются **ЭЛЕКТРОЛИТАМИ**.

Вещества, растворы которых не проводят электрический ток называются **НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ**.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Распад электролита на ионы под действием растворителя называется **ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИЕЙ**.

Это явление зависит как от строения электролита, так и от строения растворителя. Оно наблюдается не только в воде, но и в других жидкостях, например в бензине, керосине, бензоле, ацетоне и т.д.

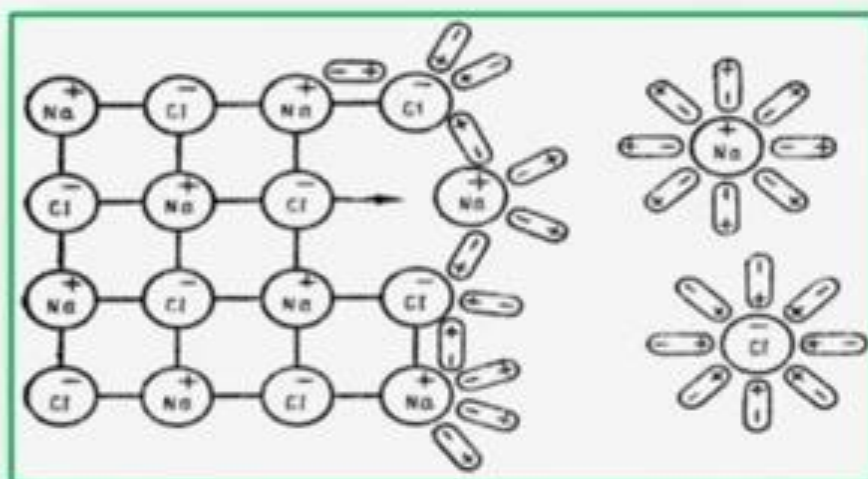
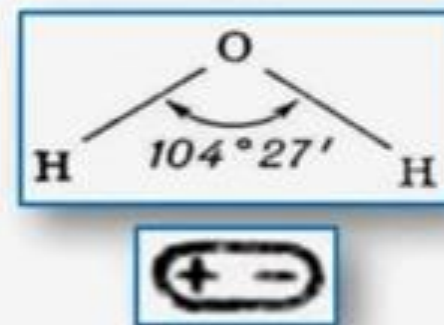
При растворении веществ с ковалентной неполярной или малополярной связью в растворе происходит **распад на молекулы**, поэтому они не проводят ток. Молекулы электронейтральны, не несут на себе зарядов.

Почему водные растворы электролитов проводят электрический ток?

Тело может проводить ток лишь в том случае, если в нем содержатся **заряженные частицы**, и эти частицы могут **свободно перемещаться**. В кристаллах поваренной соли ионы Na^+ и Cl^- сильно притягиваются друг к другу и не могут свободно перемещаться. Поэтому твердая соль не проводит электрический ток. При растворении солей в воде, ионы металла и кислотного остатка отрываются друг от друга и распределяются между молекулами воды. В растворе появляются **свободно движущиеся заряженные частицы** и раствор становится электропроводным. То же происходит и со щелочами.

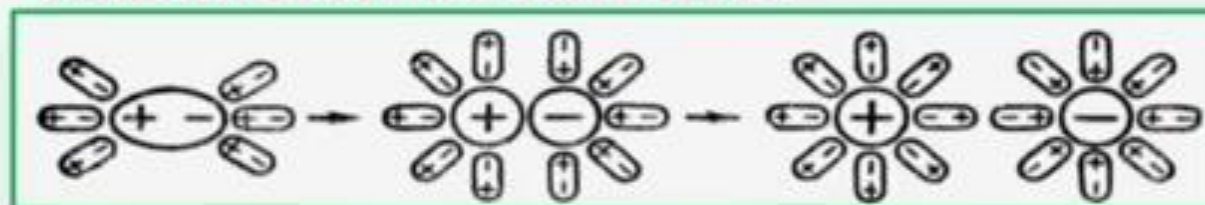
В кислотах под влиянием молекулы воды сильная полярная ковалентная связь, между водородом и кислотным остатком, из полярной превращается в ионную, и молекулы кислоты распадаются на ионы.

Вода является сильным растворителем, т.к. молекула воды является диполем. Молекула воды имеет форму с валентным углом в 105° (или $104^\circ 27'$), это приводит к возникновению дипольных моментов. Это свойство называется диполем.



Растворение кристалла NaCl

При растворении твердых веществ происходит разрушение его кристаллической решетки за счет взаимодействия с диполями воды.



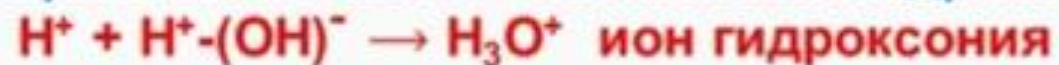
Гидротированные ионы

В результате этого взаимодействия и под действием теплового движения молекул воды, **NaCl** распадается на ионы, при этом **Na⁺** и **Cl⁻** в растворе будут гидротированы. Эти ионы отличаются от ионов кристаллической решетки.

СУЩНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Процесс диссоциации веществ с полярной связью несколько отличается. Молекулы HCl не содержат ионов, но при растворении ионы образуются. При взаимодействии соляной кислоты с водой происходит полное смещение электронной пары в сторону хлора $\text{H}^+ : \text{Cl}^-$. В результате образуются ионы H^+ и Cl^- , которые в растворе так же гидратируются.

Гидратированный ион H^+ называется гидроксонием.



Образование иона гидроксония объясняется тем, что в молекуле воды у атома кислорода имеются две пары неподеленных электронов. Он сильнее притягивает ион H^+ , содержащийся в кислоте, чем кислотный остаток Cl^- . Поэтому ион H^+ отщепляется от молекулы кислоты и присоединяется к атому кислорода.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

1. Молекулы распадаются на ионы **положительно (+)** и **отрицательно (-)** заряженные, простые и сложные. Раствор в целом остается электронейтральным.
2. Ионы отличаются от атомов не только наличием заряда, но и свойствами.
3. При пропускании электрического тока, ионы получают направленное движение: **катионы (Na^+)** движутся к катоду (K^-), **анионы (Cl^-)** движутся к аноду (A^+).
4. Причина электролитической диссоциации это взаимодействие полярных молекул растворителя с растворенным веществом.



СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ α

Степенью диссоциации называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n'), к общему числу растворенных молекул.

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

Из этого выражения видно, что α может изменяться от нуля (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация), т.е.

$$0 \leq \alpha \leq 1$$

Степень диссоциации часто умножают на 100 и таким образом выражают диссоциацию в процентах. По степени диссоциации различают **сильной**, **слабой** и **средней** силы электролиты.

Сильные: $\alpha \geq 0,3$ (30%)

HCl – 78,4%; **H₂SO₄** – 58%; **KOH** – 77%; **NaOH** – 73%.

Средние: $\alpha \leq 0,3$ (30%), но $\alpha > 0,03$ (3%)

H₃PO₄ – 29%; **HF** – 7%.

Слабые: $\alpha \leq 0,03$ (3%)

CH₃COOH – 1,36%; **H₂CO₃** – 0,17%; **H₂S** – 0,07%; **HCN** – 0,01%;

NH₄OH – 1,4%.

Все соли, кроме CuCl₂, HgCl₂, CdCl₂, Fe(CNS)₃ являются сильными электролитами.

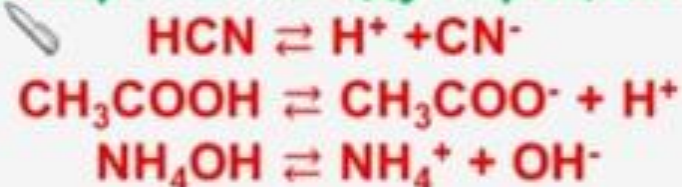
Степень диссоциации α зависит:

1. От природы электролита.
2. От природы растворителя. Чем полярнее растворитель, тем больше α .
3. От увеличения температуры α увеличивается.
4. От концентрации раствора α увеличивается, с разбавлением раствора α увеличивается до бесконечности.

В разбавленных растворах стирается грань между сильными и слабыми электролитами. Диссоциация всех электролитов происходит полностью на 100%.

КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ

Мы знаем, что в растворе одновременно идут процессы диссоциации → ионизации и ← молизации.



Как и любой обратимый процесс, процесс электролитической диссоциации характеризуют константой равновесия, которая называется **КОНСТАНТОЙ ДИССОЦИАЦИИ (K)**.

$$K_{\text{HCN}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7,2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,82 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,76 \cdot 10^{-5}$$

В числителях наших выражений концентрация ионов выражена в г/ион-л, в знаменателе – моль/л, где г–ион это количество г-иона численно равное его ионному весу.

1 г-ион $[\text{H}^+] = 1\text{г}$

1

1 г-ион $[\text{OH}^-] = 17\text{г}$

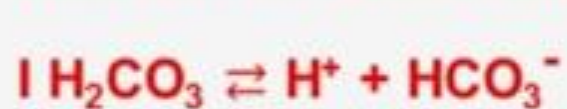
16+1=17

1 г-ион $[\text{SO}_4^{2-}] = 96\text{г}$

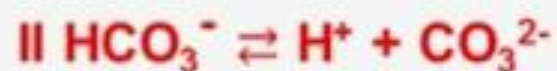
$\frac{(32+16 \cdot 4)}{96}$

96

Если электролитом является многоосновная кислота или многокислотное основание, то они диссоциируют ступенчато и каждая ступень характеризуется собственной константой диссоциации.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 5 \cdot 10^{-4}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,2 \cdot 10^{-11}$$

т.е. диссоциация по II ступени идет значительно слабее, т.к. отделить протон от заряженного иона труднее, чем от нейтральной молекулы.

Чем больше K (константа), тем сильнее электролит. Для сильных электролитов константа диссоциации больше, чем 10^{-2} .

$$K_{\text{сильный электролит}} > 10^{-2}$$

$$K_{\text{слабый электролит}} < 10^{-2}$$

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ДИССОЦИАЦИИ И КОНСТАНТОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Рассмотрим бинарный электролит:



$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Пусть: C – мольная концентрация,

α – степень диссоциации.

Тогда: $C\alpha$ – концентрация каждого иона,

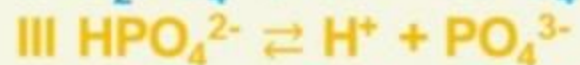
$C(1-\alpha)$ – концентрация нераспавшихся молекул.

Подставляем эти концентрации в выражение для константы концентрации.

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Кислоты:



Основания:



Соли:



ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Рассмотрим растворители H_2O , H-COOH - муравьиная кислота, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - этиловый спирт, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ - ацетон. Молекулы всех этих веществ полярны. Ионизирующую способность различных растворителей оценивают по ϵ - диэлектрической постоянной.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ – величина, показывающая во сколько раз сила воздействия между ионами, между зарядами в данной среде меньше, чем в безвоздушном пространстве.

Диэлектрическая постоянная - ϵ .

H_2O – 81%

HCOOH – 57,9%

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 25,2%

$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ – 20,74%

CHCl_3 – 4,7%

CS_2 – 2,6%

C_6H_6 – 2,2%

диссоциации нет

Так как ϵ диэлектрическая постоянная $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81\%$ (самая большая величина), то в водном растворе распадаются на ионы не только ионные молекулы, но и многие полярные молекулы HCl , HF и т.д.