Электролитическая диссоциация

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

ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

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.

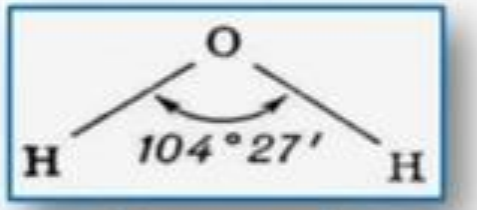
При растворении веществ с ковалентной неполярной или малополярной связью в растворе происходит распад на молекулы, поэтому они не проводят ток. Молекулы электронейтральны, не несут на себе зарядов.

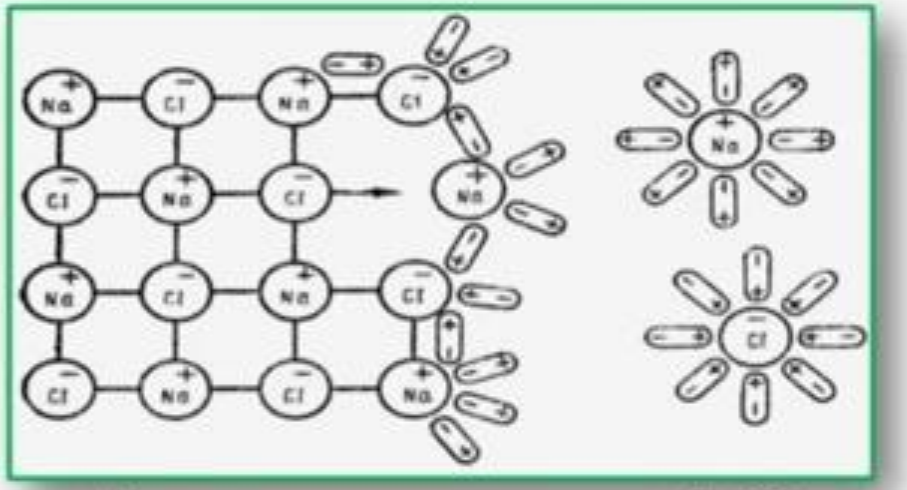
Почему водные растворы электролитов проводят электрический ток?

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.

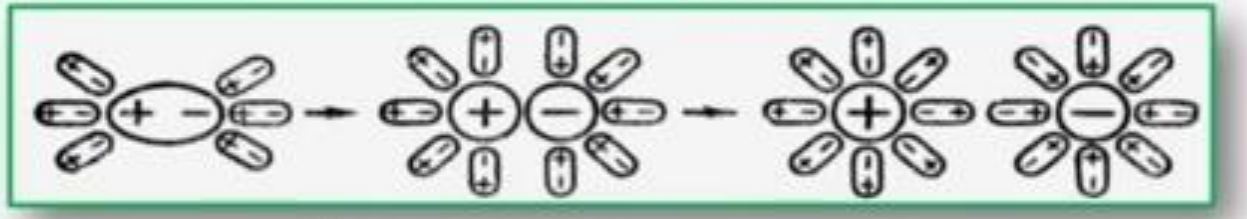
Вода является сильным растворителем, т.к. молекула воды является диполем. Молекула воды имеет форму с валентным углом в 105° (или 104°27'), это приводит к возникновению дипольных моментов. Это свойство называется диполем.





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 $H^+ : Cl^-$. В результате образуются ионы H^+ и Cl^-, которые в растворе так же гидратируются.

Гидратированный ион H^+ называется гидроксонием.

$H^+ + H^+\text{-}(OH)^- \rightarrow H_3O^+$ ион гидроксония

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.

Этот процесс обратим: $NaCl \underset{\text{молизация}}{\overset{\text{ионизация}}{\rightleftharpoons}} Na^+ + Cl^-$

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 раличают сильной, слабой и средней силы электролиты.

Сильные: $\alpha \geq 0{,}3$ (30%)

HCl – 78,4%; H_2SO_4 – 58%; KOH – 77%; $NaOH$ – 73%.

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

H_3PO_4 – 29%; HF – 7%.

Слабые: $\alpha \leq 0{,}03$ (3%)

CH_3COOH – 1,36%; H_2CO_3 – 0,17%; H_2S – 0,07%; HCN – 0,01%;
NH_4OH – 1,4%.

Все соли, кроме $CuCl_2$, $HgCl_2$, $CdCl_2$, $Fe(CNS)_3$ 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 разбавленнных 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.

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

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

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

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1{,}82 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$$

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 $[H^+]$ = 1г
1

1 г-ион $[OH^-]$ = 17 г
16+1=17

1 г-ион $[SO_4^{2-}]$ = 96 г
(32+16•4)
96

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

I $H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ $\qquad K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H2CO3]} = 5 \cdot 10^{-4}$

$>$

II $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ $\qquad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 5{,}2 \cdot 10^{-11}$

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

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

$K_{сильный\ электролит} > 10^{-2}$ $\qquad K_{слабый\ электролит} < 10^{-2}$

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТЕПЕНЬЮ ДИССОЦИАЦИИ И КОНСТАНТОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Рассмотрим бинарный электролит:

$$AB \rightleftarrows A^+ + B^-$$

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

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:

I $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$

II $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$

III $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$

$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^+ + PO_4^{3-}$

Основания:

I $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + OH^-$

II $Al(OH)_2^+ \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + OH^-$

III $Al(OH)^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + OH^-$

$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3OH^-$

Соли:

$Al_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$

ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Рассмотрим растворители H_2O, H-COOH - муравьиная кислота, C_2H_5OH - этиловый спирт, CH_3-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%

C_2H_5OH – 25,2%

CH_3-CO-CH_3 – 20,74%

$CHCl_3$ – 4,7%
CS_2 – 2,6% } **диссоциации нет**
C_6H_6 – 2,2%

Так как ε диэлектрическая постоянная ε_{H_2O} = 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.