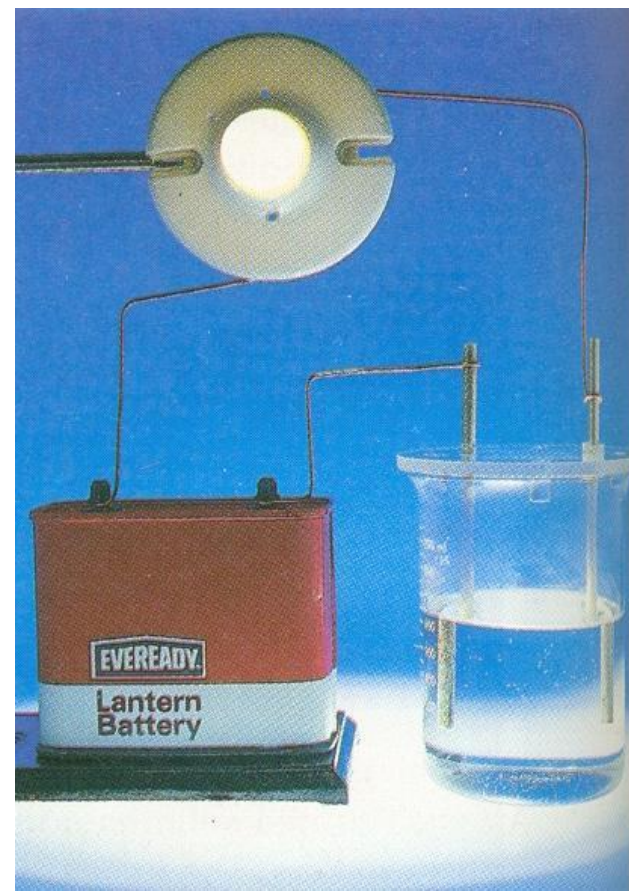


Тема 9. Электролитическая диссоциация

9.1. Природа электролитической диссоциации

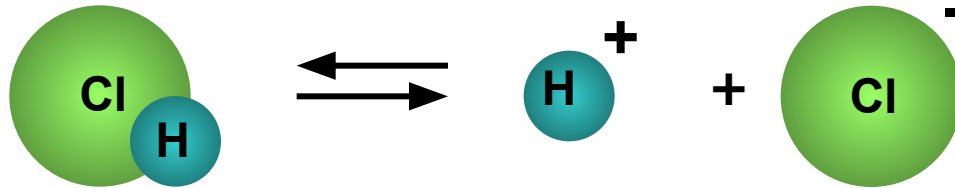


$$\Delta p_{\text{ист}} = i \Delta p_{\text{теор}}$$

$$\Delta t_{\text{кр. ист}} = i \Delta t_{\text{кр. теор}}$$

$$\Delta \pi_{\text{ист}} = i \Delta \pi_{\text{теор}}$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i \Delta t_{\text{кип. теор}}$$



Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием растворителя.

Электролит – вещество, раствор которого проводит электрический ток

i – ***изотонический коэффициент*** показывает во сколько раз увеличилось количество частиц в растворе вследствие диссоциации

Количественные характеристики процесса диссоциации

- **Степень диссоциации**, α – доля молекул, распавшихся на ионы

$$\alpha = \frac{v_p}{v}$$

v_p – число молекул, распавшихся на ионы

v – общее число молекул

- **Константа диссоциации** K_d – константа равновесия процесса диссоциации

Классификация электролитов

Электролиты	Сильные $\alpha > 30\%$	Средние $30\% > \alpha > 3\%$	Слабые $\alpha < 3\%$
Кислоты	HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , H ₂ CrO ₄ , HClO ₄	HNO ₂ , H ₃ PO ₄ , HF	HCN, H ₂ CO ₃ , H ₂ SO ₃ , H ₂ SiO ₃ , все органические кислоты
Основания	Гидроксиды щелочных металлов, Ra(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂	Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂	NH ₄ OH и все основания d-элементов
Соли	растворимы е	малорастворимые	нерастворимые

Значения степени диссоциации указаны для 0,1М растворов

9.2. Факторы, влияющие на процесс диссоциации

- 1. Влияние концентрации электролита
С понижением концентрации степень диссоциации увеличивается.

Для слабых электролитов:

C – исходная концентрация кислоты, **α** – степень диссоциации



C-αC

αC

αC

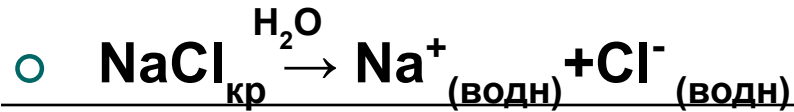
- равновесные концентрации

$$K_{\text{д}} = K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} \approx \frac{(\alpha C)^2}{C}; \quad \alpha^2 C = K_{\text{д}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$$

- закон разбавления Освальда

Для сильных электролитов



- **Активностью a** называется та условная концентрация, в соответствии с которой ион ведет себя в растворе.

$$a = f C_M$$

- a – активность ионов в растворе
○ f – коэффициент активности ($f \leq 1$)
○ C_M – молярная концентрация раствора

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{I}$$

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

- I – ионная сила раствора
○ C_i – концентрация i -го иона в растворе
○ Z_i – заряд i -го иона в растворе

2. Влияние температуры на процесс диссоциации

- Процесс диссоциации – эндотермический. Поэтому с *повышением температуры степень диссоциации возрастает*

3. Влияние природы растворителя на процесс диссоциации

- *Чем выше дипольный момент у молекул растворителя, тем легче идет в нем процесс диссоциации растворенного вещества.*

4. Влияние природы вещества на процесс его диссоциации

- Чем выше полярность связи, тем легче вещество диссоциирует по этой связи.
- По Аррениусу природа химического вещества определяется характером его диссоциации.
- **Кислоты по Аррениусу** – это водородсодержащие соединения, дающие в водном растворе ионы водорода (гидроксония)
- Силу кислоты можно определить по константе кислотности K_a :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$$

Чем выше K_a , тем сильнее кислота

Сила **бескислородных кислот** зависит от радиуса аниона, а у анионов с близкими радиусами - от величины электроотрицательности кислотообразующего элемента.

- С увеличением радиуса иона длина связи H-An увеличивается, и энергия связи уменьшается → сила кислоты возрастает. Поэтому в пределах одной подгруппы с увеличением заряда ядра атома кислотообразующего элемента сила кислоты увеличивается: HI – сильная кислота, HF – средняя.
- В пределах одного периода с увеличением заряда ядра атома кислотообразующего элемента увеличивается электроотрицательность атома кислотообразующего элемента. Разность электроотрицательностей между атомами кислотообразующего элемента и водорода увеличивается, возрастает полярность связи, а с ней – и сила кислоты: H₂S – слабая кислота, HCl – сильная.

Сила кислородсодержащих кислот, формула которых имеет общий вид $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$, зависит от природы кислотообразующего элемента и от величин m и n .

- Ввиду большой электроотрицательности атома кислорода, он оттягивает электроны от связей О-Н и способность диссоциации кислоты по этой связи возрастает. Поэтому с увеличением числа атомов кислорода, не связанных с атомами водорода (m), и с уменьшением числа групп OH (n) сила кислоты возрастает.
- Сила кислоты увеличивается по мере увеличения степени окисления кислотообразующего элемента.

Кислота	Хлорноватистая	Хлористая	Хлорноватая	Хлорная
Формула	$\text{Cl}^{+1}-\text{O}-\text{H}$	$\text{O}=\text{Cl}^{+3}-\text{O}-\text{H}$ 	$(\text{O}=\text{O})_2\text{Cl}^{+5}-\text{OH}$ 	$(\text{O}=\text{O})_3\text{Cl}^{+7}-\text{OH}$
K_a	$5 \cdot 10^{-8}$	10^{-3}	10^3	10^8

Основания по Аррениусу – это гидроксилсодержащие соединения, дающие в водном растворе ионы гидроксила

- Силу основания можно определить по константе основности K_b :

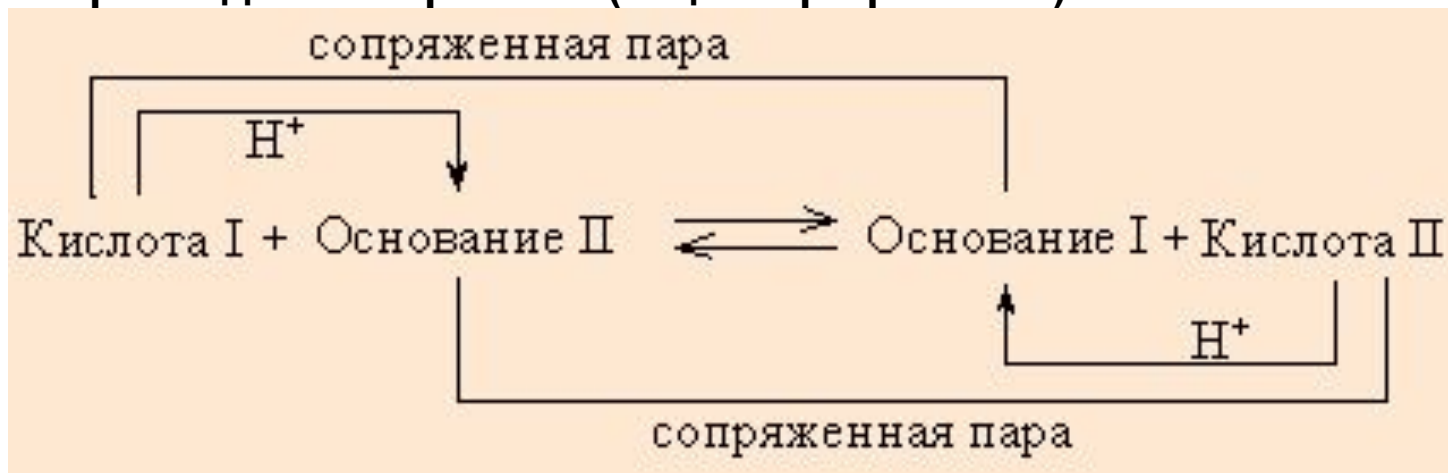


$$K_b = \frac{[Kt^+][OH^-]}{[KtOH]}$$

- Чем выше K_b , тем сильнее основание
- К сильным электролитам относятся все основания щелочных металлов
- С увеличением радиуса иона длина связи Kt-O увеличивается, и энергия связи уменьшается → сила основания возрастает. Поэтому в пределах одной подгруппы с увеличением заряда ядра атома металла сила его основания увеличивается: $Ra(OH)_2$ – сильное основание, $Mg(OH)_2$ – среднее.
- В пределах одного периода с увеличением заряда ядра атома металла увеличивается его электроотрицательность. Разность электроотрицательностей между атомами металла и кислорода уменьшается, уменьшается и полярность связи, а с ней – и сила основания: $NaOH$ – сильное основание, $Mg(OH)_2$ – среднее, $Al(OH)_3$ – слабое.

Представление о теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури

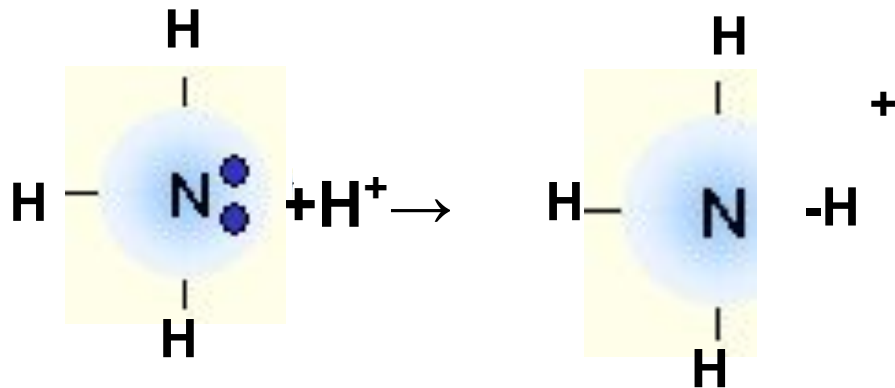
- **Кислота** – это вещество, стремящееся отдать протоны (донор протонов), а **основание** – это вещество, стремящееся присоединить протоны (акцептор протонов)



- $HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$ $HCN \rightleftharpoons CN^- + H^+$
- HCl и HCN – кислоты
- Cl^- и CN^- - сопряженные им основания

Представление о теории кислот и оснований Льюиса

- **Кислота** – это акцептор пары электронов, имеющий подходящую свободную орбиталь, а **основание** – это донор электронов, имеющий неподеленную пару электронов



- H^+ - кислота
- NH_3 - основание

9.3. Ступенчатая диссоциация электролитов

- **Диссоциация кислот**
- Максимальное число ионов водорода, образующихся при диссоциации из одной молекулы кислоты называется ее основностью. HCl – одноосновная кислота, H_2SO_4 - двухосновная H_3PO_4 – трехосновная.
- Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени примерно в 10^5 раз меньше, чем по предыдущей.

I ступень	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$
II ступень	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
III ступень	$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$
Полная диссоциация	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ $K = \frac{[\text{H}^+]^3[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	

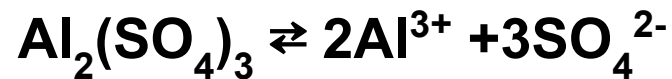
- Процесс по третьей ступени очень сильно сдвинут влево, то есть в растворе практически отсутствует ион PO_4^{3-}
- Способностью многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняется их склонность к образованию кислых солей (NaHCO_3)

Диссоциация оснований

- Максимальное число ионов гидроксила, образующихся при диссоциации из одного основания называется его кислотностью. NaOH – однокислотное основание, Mg(OH)₂ – двухкислотное Fe(OH)₃ – трехкислотное.
- Многокислотные основания диссоциируют ступенчато, причем константа диссоциации по каждой последующей ступени примерно в 10⁵ раз меньше, чем по предыдущей.
I ступень: $\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg(OH)}^+ + \text{OH}^-$
II ступень: $\text{Mg(OH)}^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{OH}^-$
- Способностью оснований многозарядных ионов к ступенчатой диссоциации объясняется их склонность к образованию основных солей (CuOH)₂CO₃

Диссоциация солей

- Средние соли диссоциируют полностью, в одну ступень:



- Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато, легко – по 1-ой ступени и очень незначительно – по последующим:



9.4. Диссоциация воды. Водородный показатель

- $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-; K_p = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$
- $[H_2O]_p \approx [H_2O]_{исх}; [H_2O] = \frac{v}{V} = \frac{m}{MV} [H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,5 (\text{моль / л})$
- Для объема 1 л $m=10000$ г, $M=18$ г/моль

$$[H^+][OH^-] = Const$$

$$[H^+][OH^-] = K_p [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14}$$

$K_w = Const = 10^{-14}$ при 25°C

○

В нейтральной среде $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$

В кислой среде: $[H^+] > [OH^-]; [H^+] > 10^{-7}$

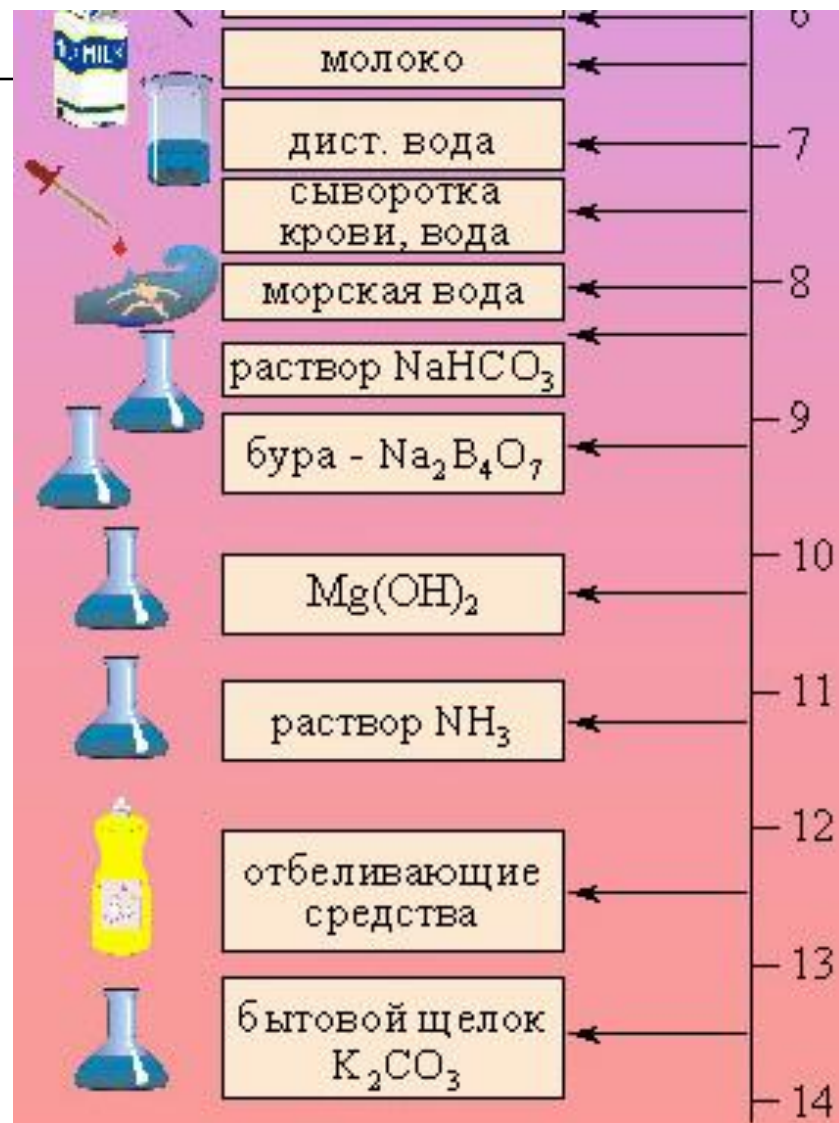
В основной среде: $[H^+] < [OH^-]; [H^+] < 10^{-7}$

Для характеристики реакции среды ввели величину «водородный показатель». **Водородный показатель (pH)** – это десятичный логарифм концентрации водородный ионов, взятый с обратным знаком.

$$pH = -\lg [H^+]$$

Нейтральная среда	$[H^+] = [OH^-];$	$[H^+] = 10^{-7}$	$pH = 7$
Кислая среда	$[H^+] > [OH^-];$	$[H^+] > 10^{-7}$	$pH < 7$
Основная среда	$[H^+] < [OH^-];$	$[H^+] < 10^{-7}$	$pH > 7$

Значения pH некоторых растворов



Способы измерения значения pH раствора

При помощи **индикаторов**,
веществ, изменяющих цвет в
присутствии ионов H^+ и/или OH^- :
индивидуальных

Среда	метилоранж	лакмус	фенолфталеин
кислая	красный	красный	бесцветный
нейтральная	оранжевый	лиловый	бесцветный
основная	желтый	синий	малиновый

○ При помощи **pH-метра**

или универсальных

