

Процессы в растворах: электролитическая диссоциация (ЭД)

Вещества

- **Электролиты**

- вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.

- **Неэлектролиты**

- вещества, растворы и расплавы которых не проводят электрический ток.

Неэлектролиты

- вещества, которые содержат ковалентные неполярные или малополярные связи. Эти связи не распадаются на ионы.
- газы, твердые вещества (неметаллы), органические соединения (сахароза, бензин, спирт).

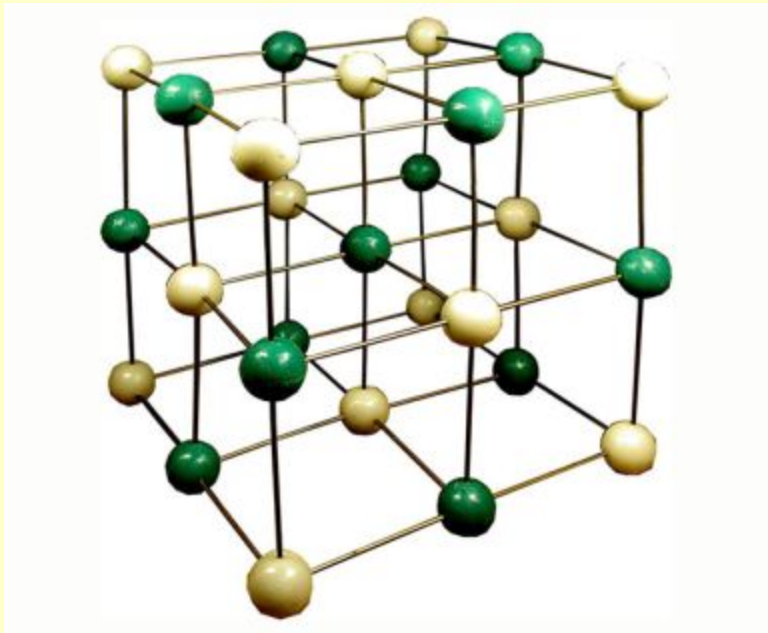
Электролиты

- Вещества, которые содержат ионные и ковалентные полярные связи. Эти связи легко распадаются на ионы.
- Неорганические кислоты, основания, соли.



**Электролитическая
диссоциация** – процесс
распада электролита на ионы
при растворении его в воде или
расплавлении

Вещества с ионной связью



**Кристаллическая
решетка NaCl**

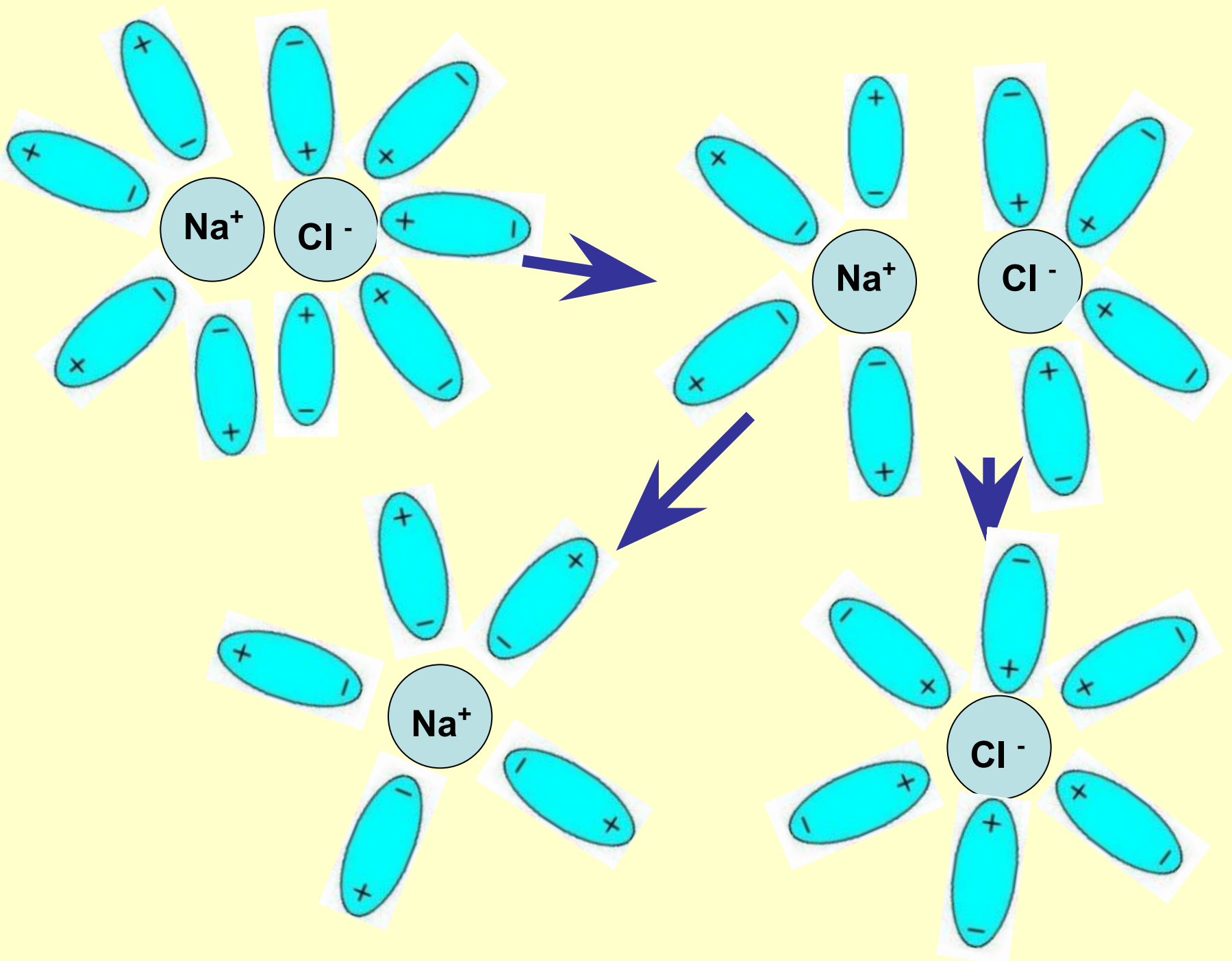


Кристалл NaCl



Механизм ЭД ионных веществ

- Ориентация диполей воды вокруг кристаллов соли.
- Образование между молекулами воды и ионами кристаллов слабых связей.
- Разрушение кристаллической решетки и образование гидратированных ионов.

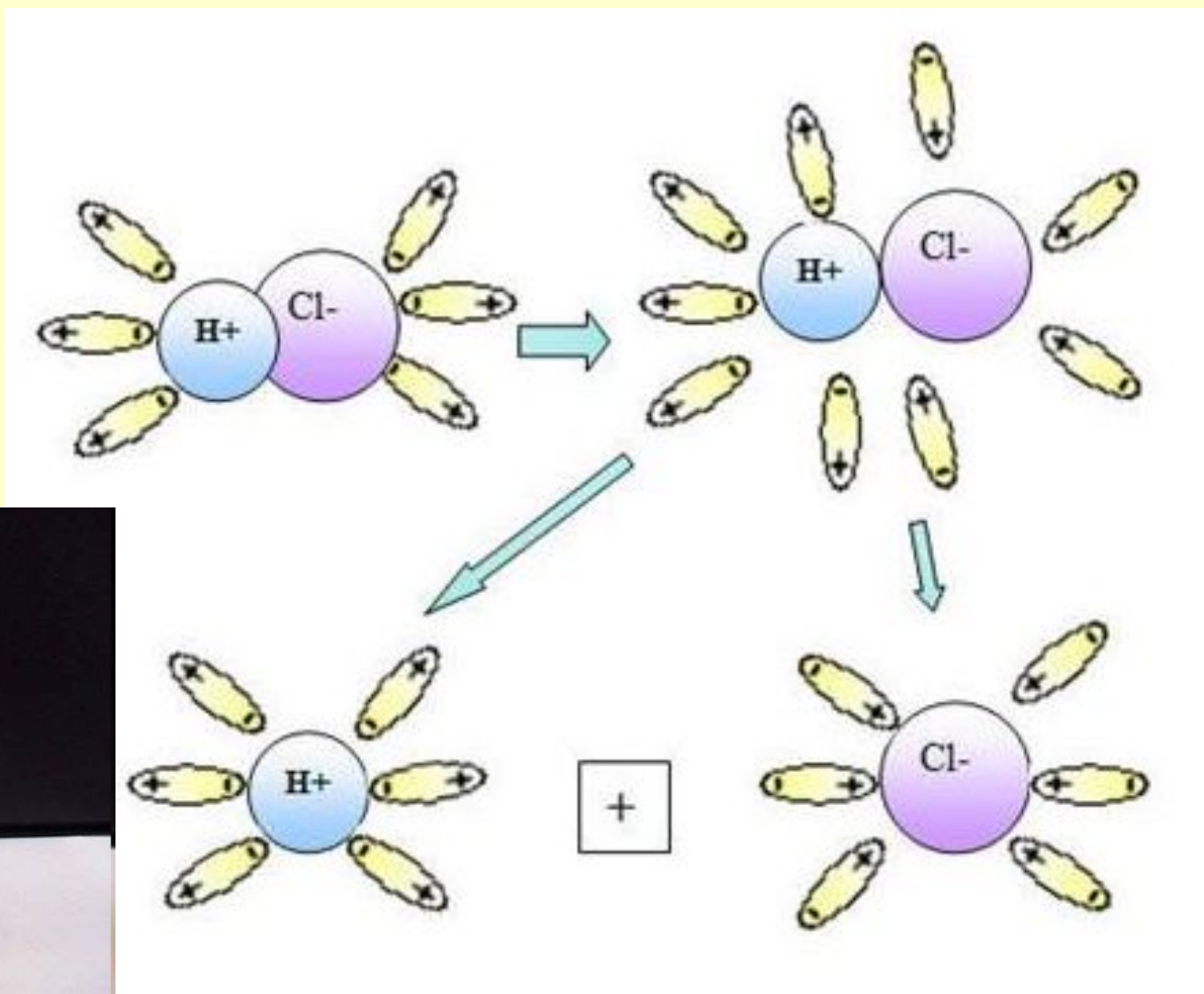


Механизм ЭД полярных веществ

- ориентация диполей воды вокруг полярной молекулы.
- еще большая поляризация полярной молекулы и превращение полярной связи ее в ионную.
- образование свободных гидратированных ионов.



Схема диссоциации полярной молекулы хлороводорода:



Электролиты

- Сильные

- при растворении в воде практически полностью распадаются на ионы.

- Слабые

- частично распадаются на ионы. Их растворы содержат ионы и нераспавшиеся молекулы, поэтому концентрация ионов мала.

Сильные электролиты

- вещества с ионными или сильно полярными связями.
- все хорошо растворимые соли, сильные кислоты (HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3) и сильные основания: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



Слабые электролиты

вещества с неполярными и малополярными связями:

- 1) почти все органические кислоты
(CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и др.);
- 2) некоторые неорганические кислоты
(H_2CO_3 , H_2S и др.);
- 3) почти все малорастворимые в воде соли, гидроксиды амфотерные и аммония
($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; NH_4OH);



Степень диссоциации

Степень диссоциации (α) -
отношение числа распавшихся на ионы
молекул (n) к общему числу
растворенных молекул (N):

Степень диссоциации

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$



Электролитическая диссоциация веществ, идущая с образованием свободных ионов объясняет электрическую проводимость растворов.

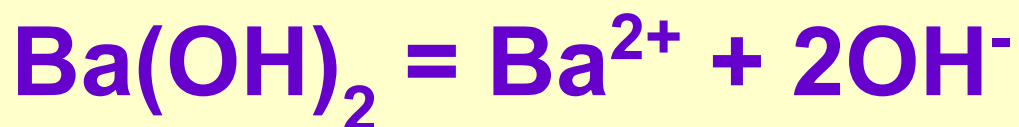
- $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$
- $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 = \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$
- $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$

Диссоциация кислот

- осуществляется ступенчато. На каждой ступени отщепляется один ион водорода.
- $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ (I ступень)
- $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (II ступень)

Кислоты - при диссоциации образуют катионы водорода и анионы кислотного остатка.

Диссоциация оснований



Основания - при диссоциации образуют катионы металла и анионы - гидроксид-ионы.

Диссоциация солей

- **Средние соли** – соли, состоящие из атомов металла и кислотного остатка, диссоциируют в одну ступень:
- $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$
- $\text{KBr} = \text{K}^+ + \text{Br}^-$
- $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Диссоциация солей

- **Кислые соли** — соли, в состав молекул которых кроме атомов металла входят атомы водорода, распадаются ступенчато. Сначала отрываются все катионы металла, а затем ионы водорода по- одному.
- $\text{KHSO}_3 = \text{K}^+ + \text{HSO}_3^-$
- $\text{HSO}_3^- = \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$

Диссоциация солей

- **Основные соли** – соли, в состав молекул которых кроме атомов металла входит гидроксид ион, распадаются ступенчато. Сначала отрываются все анионы кислотного остатка, а затем ионы гидроксида по одному.
- $\text{CuOHCl} = \text{CuOH}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{CuOH}^+ = \text{Cu}^{+2} + \text{OH}^-$

Шведский ученый Сванте Аррениус(1859-1927)

- В 1887 году создал теорию ЭД.
- В 1903 году был удостоен Нобелевской премии "За чрезвычайные заслуги в развитии химии".





Каблуков И.А.



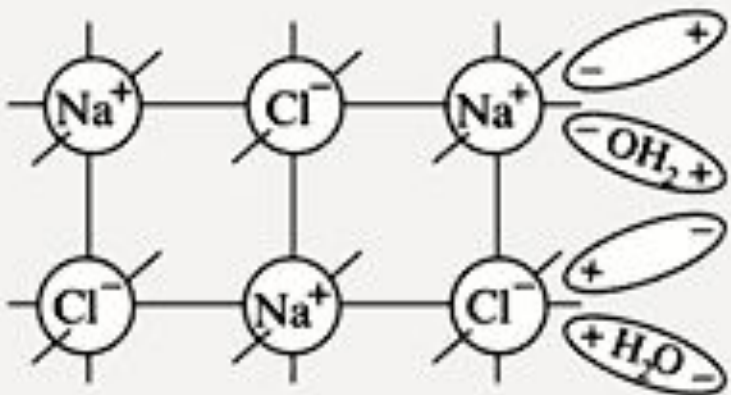
Кистяковский В.А.

Русские химики И.А.Каблуков и В.А. Кистяковский применили к объяснению электролитической диссоциации химическую теорию растворов Д.И. Менделеева и доказали, что при растворении электролита происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы.

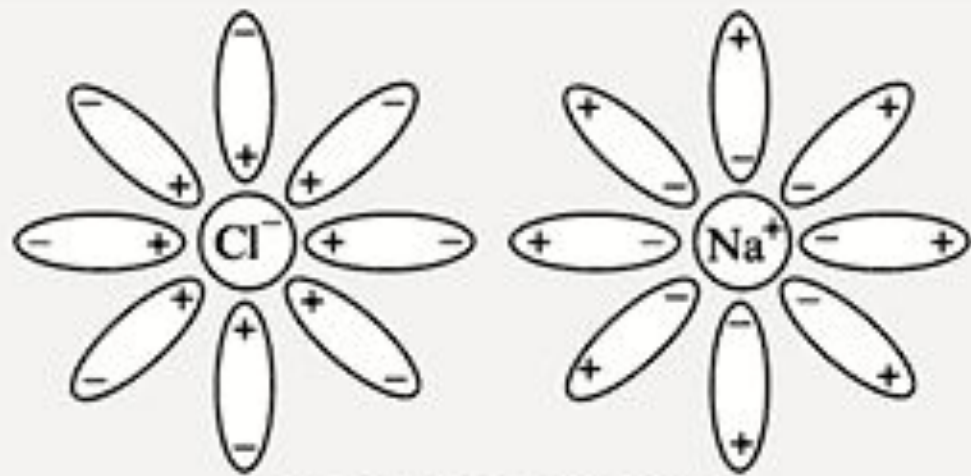
Основные положения теории ЭД

1. Электролиты в водной среде (и в расплавленном состоянии) распадаются на положительно заряженные ионы (катионы) и отрицательно заряженные ионы (анионы).

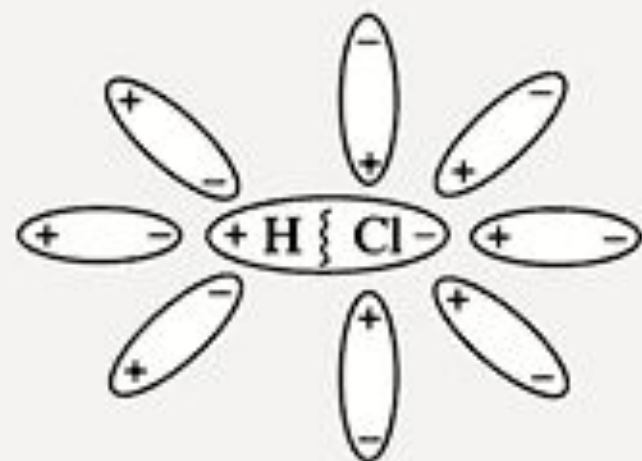




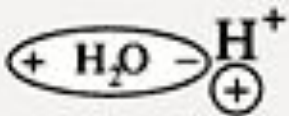
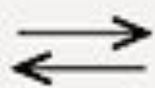
кристалл соли NaCl
в воде до растворения



гидратированные ионы
в растворе



молекула HCl в воде
до диссоциации



или
 $[H_3O]^+$
гидратированный
катион водорода
(ион гидроксония)



гидратированный
анион хлора

Основные положения теории ЭД

2. Беспорядочное движение ионов в растворе под действием электрического поля становится направленным: положительно заряженные ионы (катионы) движутся к электроду с отрицательным зарядом (катоду), а анионы – к аноду.

Основные положения теории ЭД

3. Диссоциация – обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциацией) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости. $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Основные положения теории ЭД

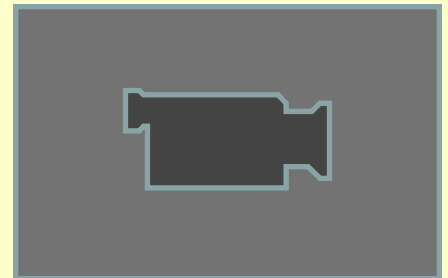
4. Степень электролитической диссоциации (α) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n) к общему числу молекул, введенных в раствор (N).

Основные положения теории ЭД

5. Свойства ионов резко отличаются от свойств нейтральных атомов составляющих их элементов. Ионы в водных растворах гидратированы.

I. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

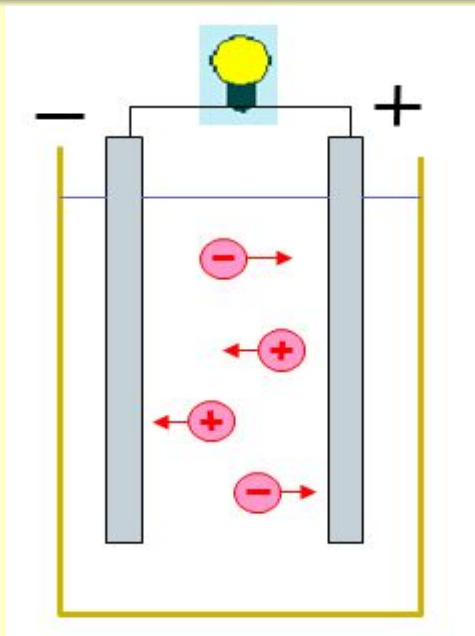


1. Основные положения теории электролитической диссоциации (теория Аррениуса)

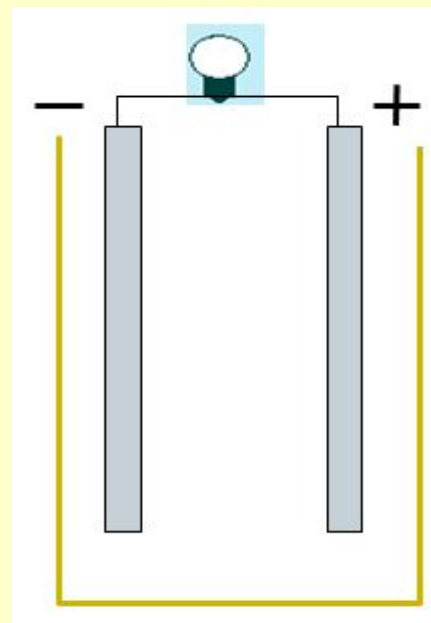
I положение:

все вещества по их способности проводить электрический ток в растворах делятся на:

Электролиты



Неэлектролиты



ЭЛЕКТРОЛИТЫ

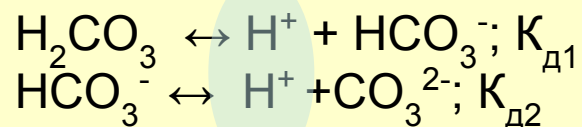
Сильные

(все соли, HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, NaOH, KOH)



Слабые

(HF, H₂CO₃, H₃PO₄, HClO, H₂S, Cu(OH)₂, NH₄OH, H₂O, органические кислоты и основания)



II положение:

диссоциация количественно оценивается величиной степени диссоциации (α).

Степень диссоциации — это отношение числа диссоциированных молекул к их общему числу в растворе.

Для сильных электролитов: $\alpha = 1$

Для слабых электролитов: $0 < \alpha < 1$

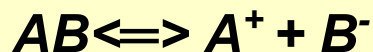
Степень диссоциации зависит:

- от температуры
- присутствия других электролитов в растворе
- концентрации

III положение:

к процессу диссоциации применим закон действующих масс, позволяющий записать выражение для константы диссоциации.

Для электролита АВ равновесие при диссоциации имеет вид:



Выражение для константы равновесия (K_d):

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

«Закон разведения» Оствальда:

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

или

$$K_d = C \cdot \alpha^2$$

для слабых
электролитов

Константа диссоциации - это величина, характеризующая данный электролит.

K_d не зависит от концентрации раствора.

Формула для расчета степени диссоциации **слабого электролита** при заданной концентрации раствора и **известной K_d** :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$$

2. Электропроводность растворов электролитов

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ - это способность растворов электролитов проводить электрический ток за счет движения ионов, на которые распадается электролит при диссоциации.

U_+ и U_- - скорость движения катиона и аниона
(приведены в справочниках).

Скорость движения ионов зависит от:

- 1. Размеров иона:** чем больше эффективный радиус иона, тем больше скорость (по таблице Менделеева в группах сверху вниз эффективный радиус иона увеличивается) (исключения ионы H^+ и OH^-).
- 2. Заряда иона:** при $\uparrow$ заряда, скорость движения $\uparrow$
- 3. Природы растворителя:** с $\uparrow$ вязкости растворителя, скорость движения $\downarrow$.
- 4. Температуры:** с $\uparrow$ T , скорость движения $\uparrow$

2.1. Удельная электрическая проводимость (κ)

это электрическая проводимость раствора, помещенного между 2 электродами площадью 1 см^2 на расстоянии 1 см .

$$\kappa = K \cdot L, \quad [\text{См/см}]$$

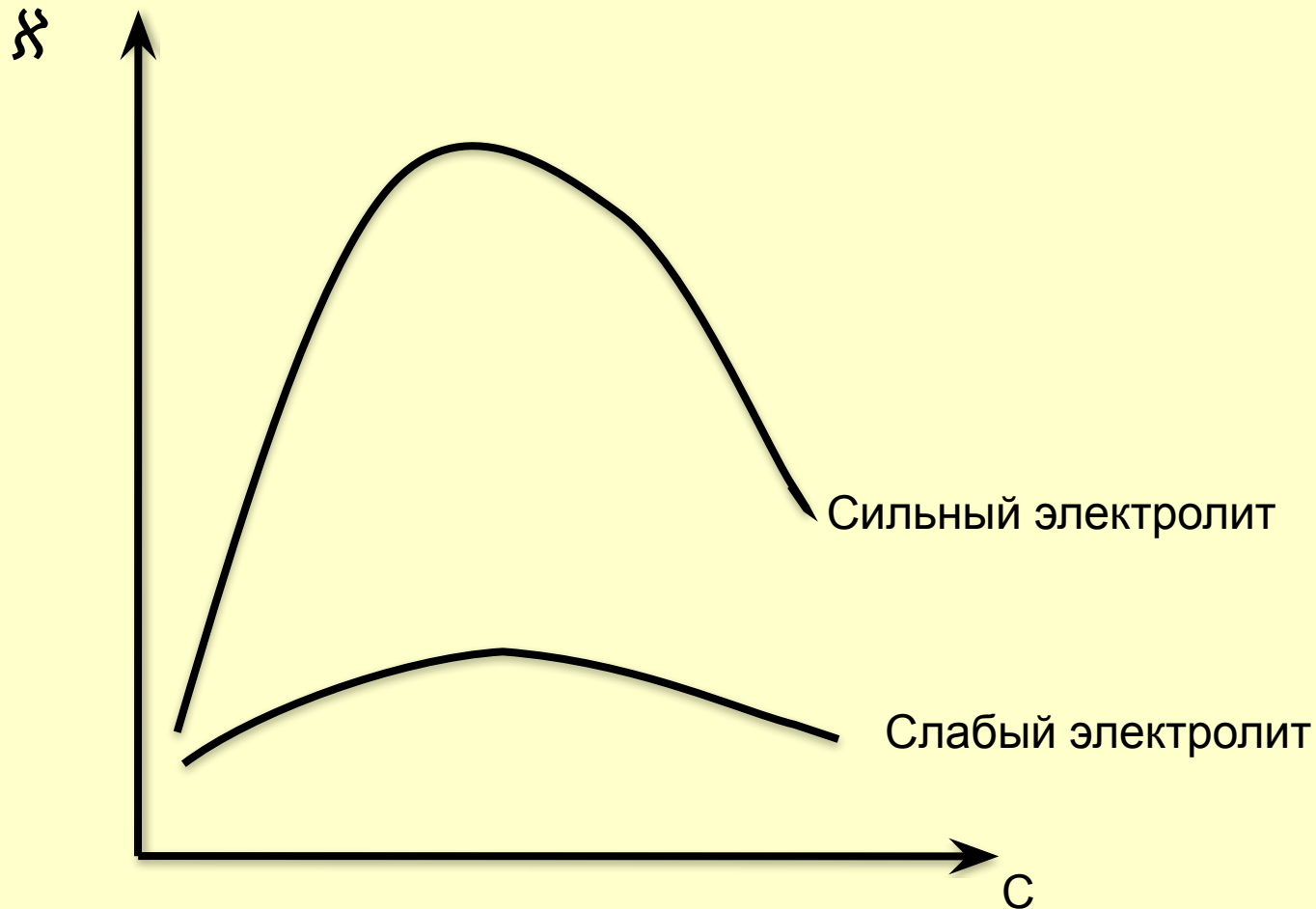
K – константа кондуктометра, см^{-1}

L – электрическая проводимость раствора, См (сименс)

Удельная электрическая проводимость зависит от:

- температуры: при $\uparrow t^0$, $\kappa \uparrow$.
- природы растворенного вещества и растворителя: при $\uparrow$ концентрации и U ионов, $\kappa \uparrow$
- концентрации: в разбавленных растворах $\uparrow$, в концентрированных $\downarrow$

Зависимость удельной электрической проводимости растворов от концентрации



2.2. Молярная (эквивалентная) электропроводность (Λ)

это электрическая проводимость раствора, содержащего 1 моль вещества при расстоянии между электродами 1 см.

$$\lambda = \kappa \frac{1000}{C},$$

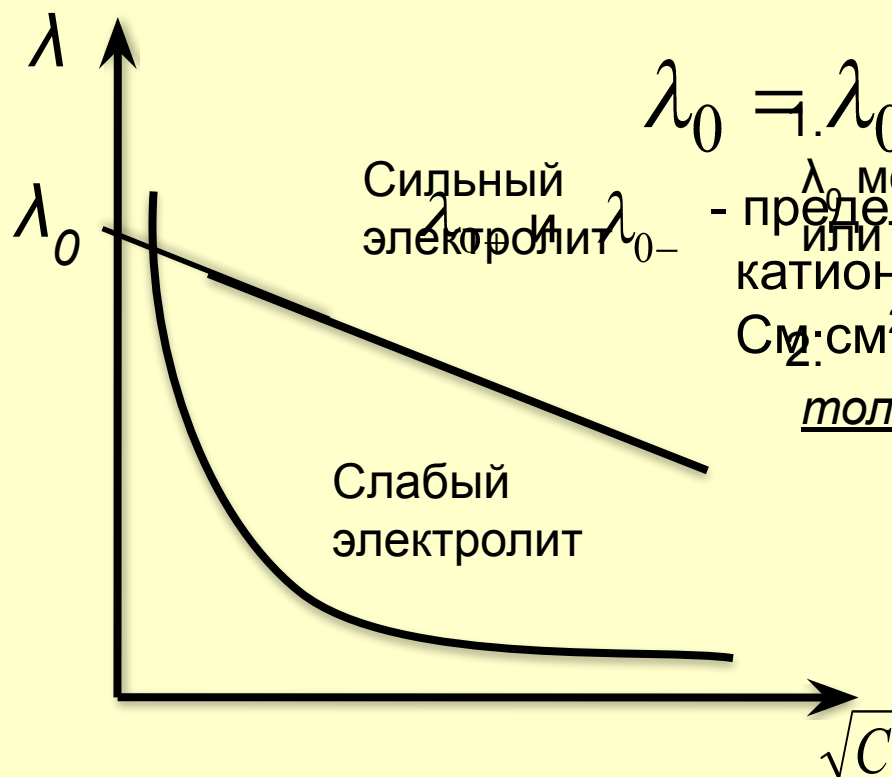
$$\left[\frac{C_m \cdot \text{см}^2}{\text{моль}} \right]$$

Зависимость λ от концентрации описывается з. Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$

λ_0 — предельная молярная проводимость электролита или проводимость при бесконечном разбавлении, $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$

A — эмпирический коэффициент.



$$\lambda_0 = \lambda_{0+} + \lambda_{0-}$$

1. для **сильных** электролитов: λ_0 можно определить по графику или рассчитать, λ_{0+} — предельная подвижность катиона и аниона,

$\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$
2. для **слабых** электролитов λ_0 только рассчитывается.

Для слабых электролитов:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_0$$

Для сильных электролитов:

$$\lambda = \lambda_0$$