ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

- Кафедра неорганічної та фізичної хімії

Електроліти – речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм**.** Це розчини лугів, кислот і розчинних солей.

Розпад молекул або кристалів електроліта на іони під впливом полярних молекул води чи розплавлення називають ***електролітичною дисоціацією***.

Речовини

Електропровідність

Електроліти

речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм

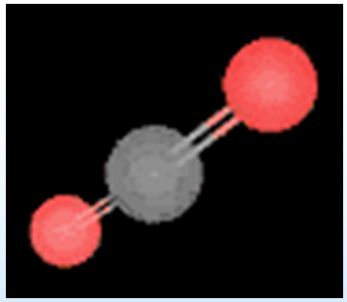
Неелектроліти

речовини, розчини і розплави яких не проводять електричний струм

Причини дисоціації речовин у воді

1. Вода це полярна молекула

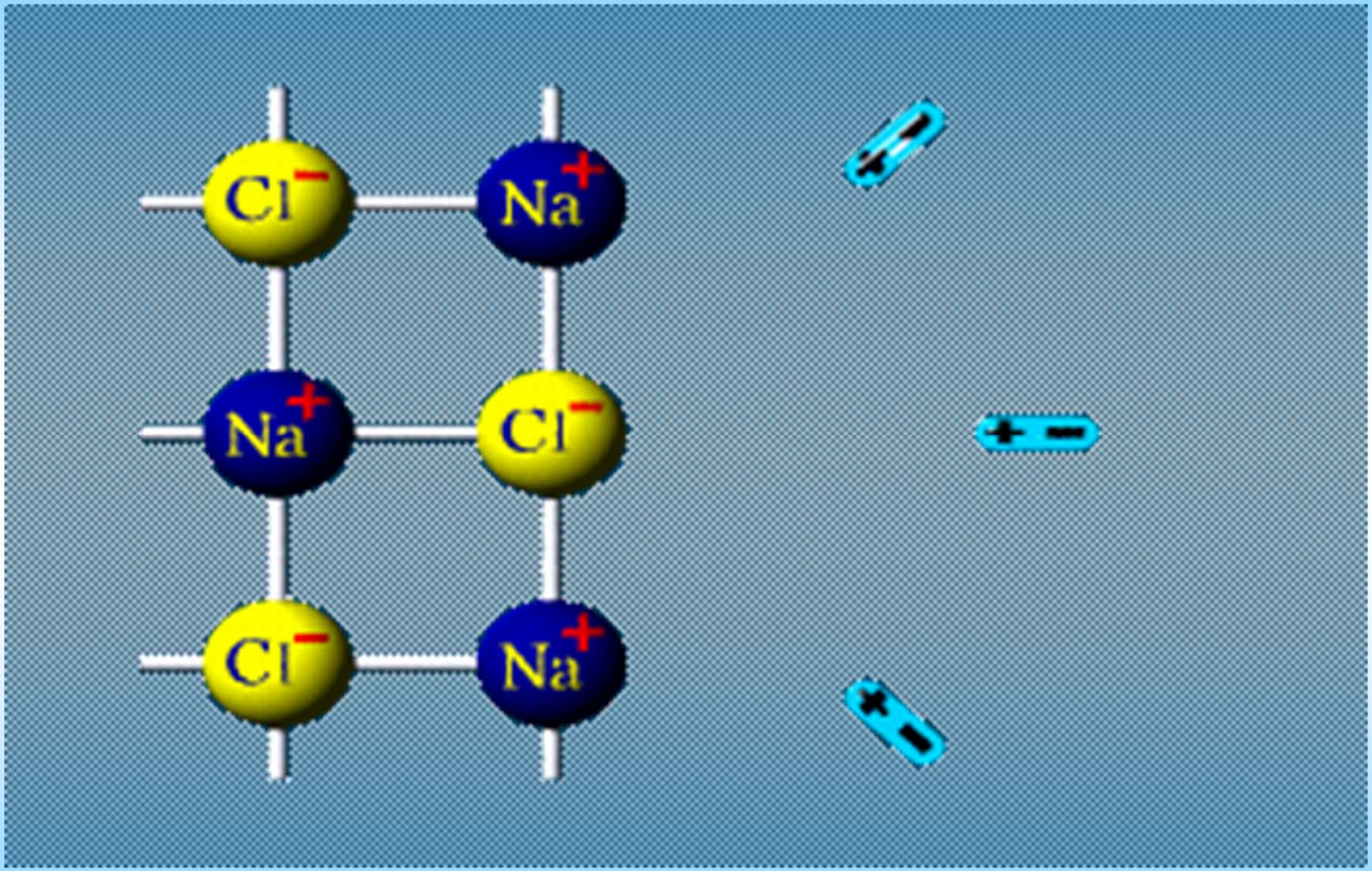
2. Вода ослаблює взаємодію між іонами у 81 раз.



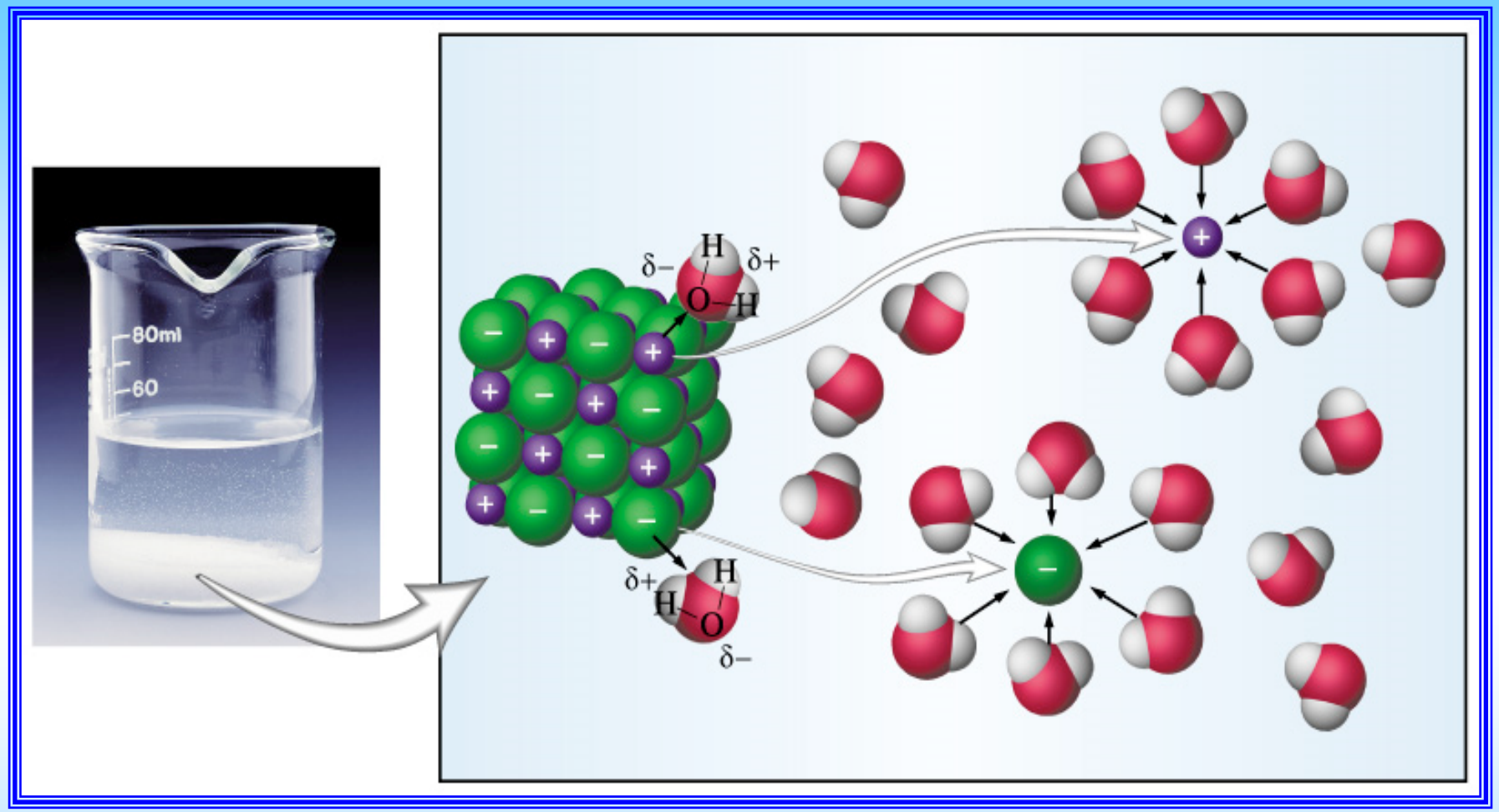
диполі води "виривають" іони з кристалічної решітки

Кристалічна решітка руйнується

Дисоціація іонних сполук

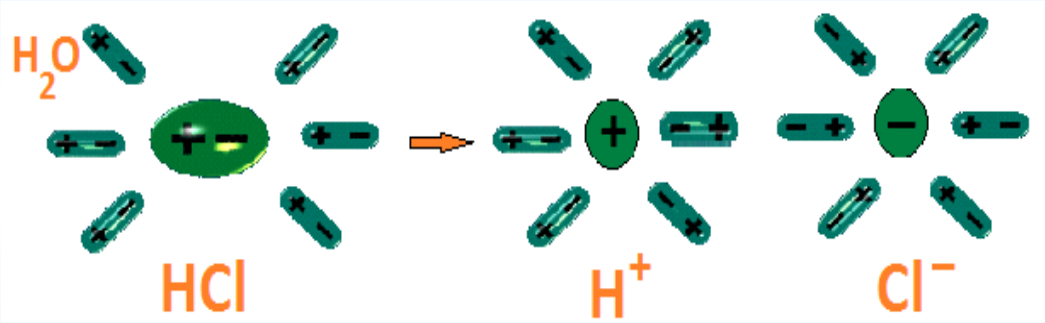


Дисоціація. Розчинення речовин з іонним типом хімічного зв’язку.



В розчин переходять гідратовані іони

Іонізація. Розчинення речовин з ковалентним полярним зв’язком.



Ступінь і константа дисоціації

Для кількісної оцінки дисоціації введені поняття:
–ступінь дисоціації;
–константа дисоціації.

Ступінь дисоціації α ***яка частка молекул електроліта розпалися у водному розчині на іони***:

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

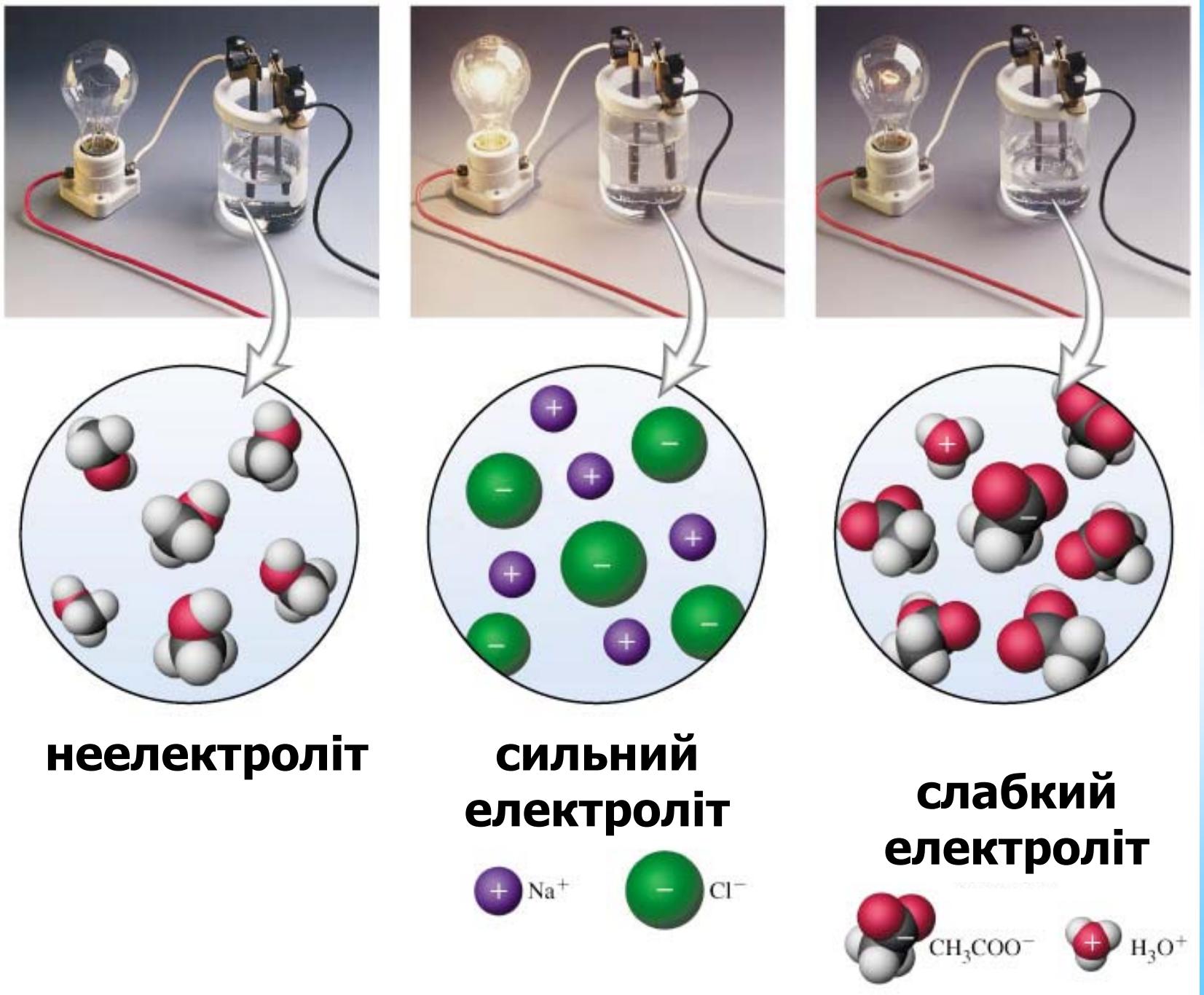
α от 0 до 100

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

α от 0 до 1

Величина ступені дисоціації залежить від:
– природи розчиненої речовини,
– природи розчинника,
– температури розчину,
– концентрації розчина.

Природа електролітів	Межі значень α для електролітів		
	Сильні α >30%	Середні 3%< α <30%	Слабкі α< 3%
Основи	луги ($LiOH$, $NaOH$, KOH, $RbOH$, $CsOH$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$	$Ca(OH)_2\downarrow$	розчинний $NH_3 \cdot H_2O$ і інші слабкі нерозчинні основи
Кислоти	HCl, HBr, HI, $HMnO_4$, $HClO_4$, $HClO_3$, HNO_3, H_2SO_4, H_2CrO_4, $H_2Cr_2O_7$	HNO_2, H_2SO_3, H_3PO_4, $HCOOH$, $H_2C_2O_4$	$HClO$, $HClO_2$, H_2S, HCN, H_2SiO_3, H_2CO_3, CH_3COOH
Солі	майже всі розчинні у воді солі	–	малорозчинні і нерозчинні солі


неелектроліт
сильний електроліт
Na+
Cl−
слабкий електроліт
CH3COO−
H3O+

Сильні електроліти в розведених розчинах дисоціюють повністю, незворотньо.
Для них α = 1 (100%).

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
0,1M 0,1M 0,1M

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$
0,1M 0,2M 0,1M

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
0,1M 0,1M 0,1M

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
0,1M 0,1M 0,2M

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$
0,1M 0,2M 0,3M

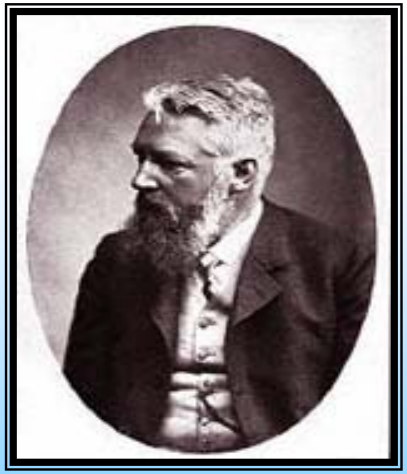
Слабкі електроліти навіть в дуже розбавлених розчинах дисоціюють незначною мірою, ступінчато і зворотньо. Для них $\alpha << 1$.

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

вираз константи дисоціації має вигляд:

$$K_д = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Математичний вираз закону розведення Оствальда. Це рівняння показує залежність ступеня дисоціації слабкого електроліта від концентрації розчина:



Вільгельм Оствальд (Ostwald W.F.) (2.IX.1853 - 4.IV.1932)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_д}{C_M}}$$

Ступінь дисоціації збільшується при розбавленні розчина

Користуючись математичним виразом закону розведення Оствальда, обчислюють кислотність середовища слабкого електроліта (кислоти):

$$[H^+] = \alpha C_M \quad \text{або} \quad [H^+] = C_M \sqrt{\frac{K_д}{C_M}} = \sqrt{K_д C_M}$$

Аналогічно для розчину слабкої основи:

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

$$K_д = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$[OH^-] = \rightleftarrows \sqrt{K_Д C_M}$$

Завдання 1.

Обчисліть концентрацію OH^--іонів в 0,01 М ($1 \cdot 10^{-2}$ М) розчині амоній гідроксида, якщо $К_д = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

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

$$\alpha = \sqrt{\frac{К_Д}{С_м}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-3}} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 0{,}042 = 4{,}2 \cdot 10^{-2}$$

$$[OH^-] = \alpha \cdot См = 4{,}2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 4{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Концентрацію гідроксид-іонів також можна обчислити, користуючись фурмулою:

$$[OH^-] = \sqrt{К_д \cdot С},$$ так як $$[OH^-] = С\alpha = С\sqrt{\frac{К_д}{С}} = \sqrt{\frac{С^2 К_д}{С}} = \sqrt{К_д С}$$

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{0{,}18 \cdot 10^{-6}} = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$$ моль/л

Ступінчата дисоціація слабких електролітів:

I ступінь $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ $K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$

II ступінь $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$ $K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]}$

III ступінь $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ $K_3 = \frac{[H^+][HPO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$

Сумарна константа дисоціації ортофосфатної кислоти має вигляд:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{заг.} = \frac{[H^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

и дорівнює добутку ступінчатих констант дисоціації:

$$K_{заг.} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-13} = 2{,}2 \cdot 10^{-22}$$

Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчато:

I ступінь $Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOH^+ + OH^-$ $K_1 = \frac{[PbOH^+][OH^-]}{[Pb(OH)_2]}$

II ступінь $PbOH^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + OH^-$ $K_2 = \frac{[Pb^{2+}][OH^-]}{[PbOH^+]}$

Сумарна константа дисоціації:

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

$$K_1 = \frac{[Pb^{2+}][OH^-]^2}{[Pb(OH)_2]}$$

Якщо в молекулі електроліта є зв'язки з різною полярністю, в першу чергу дисоціюють найбільш полярні зв'язки

Дисоціація кислих і основних солей

$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

$AlOHCl_2 \rightarrow AlOH^{2+} + 2Cl^-$

$AlOH^{2+} \rightleftarrows Al^{3+} + OH^-$

Іонні рівняння реакцій

це реакції, які відбуваються між іонами в розчинах або розплавах електролітів.

Вони можуть бути незворотніми $\rightarrow$ і зворотніми $\rightleftarrows$

Умови пербігу незворотніх іонних реакцій

Умови перебігу	Приклад реакції
1. Випадає осад малорозчинної речовини	$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaNO_3$ $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$
2. Виділяється газ, практично нерозчинний у воді	$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$ $S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$
3. Утворюється малодиссоційована речовина, наприклад, вода	$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Для молекулярного рівняння реакції:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Повне іонне рівняння має вигляд:

$$2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6Na^+ + 6OH^- \rightleftarrows 2Cr(OH)_3\downarrow + 6Na^+ + 3SO_4^{2-}$$

Скорочене іонне рівняння

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

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$$

$$Na^+ + HCO_3^- + H^+ + Cl^- = Na^+ + Cl^- + H_2O + CO_2$$

$$HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$$

Дисоціація води. Іонний добуток води

Вода – дуже слабкий електроліт:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$$К_д = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{при} \quad 25°C \quad К_д\ H_2O = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

де $[H_2O]$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул води, $[H_2O]$ = const, дорівнює її молярній концентрації.

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55{,}56 \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$К_д \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] \quad \text{або} \quad 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$К_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ (при 25°C) – **іонний добуток води**

$К_{H_2O}$ –***постійна води*.**

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$[H^+] > 10^{-7}$ моль/л кисле середовище;

$[H^+] < 10^{-7}$ моль/л лужне середовище

Концентрація іонів Гідрогену в розчині характеризує його кислотність. Кислотність середовища позначають показником концентрації катіонів Гідрогену ***pH***.

Водневий показник концентрації катіонів Гідрогену pH – від'ємний десятичний логарифм концентрації іонів Гідрогену:

$pH = -\ell g[H^+]$ або $[H^+] = 10^{-pH}$,

де $[H^+]$ – молярна концентрація іонів Гідрогена в розчині.

Показник концентрації катіонів Гідрогену pH, 298К

Кислая середовище	Нейтральне середовище	Лужне середовище
$[H^+] > [OH^-]$ $pH < 7$	$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л $pH = -\ell g10^{-7} = 7$	$[H^+] < [OH^-]$ $pH > 7$

$[H^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

← підсилення кислотності

підсилення лужного середовища →

pH фізіологічних середовищ організму людини

Кров	7,35 – 7,40
Слина	6,40 – 6,90
Шлунковий сік	1,12 – 3,00
Жовч	6,60 – 7,60
Кишковий сік	7,80 – 8,00
Сеча	5,00 – 8,00

Розрахунок pH в розчинах сильних і слабких електролітів

Завдання: Обчислити pH в 0,01M розчині HCl

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

0,01M 0,01M 0,01M

$[H^+] = c = 0{,}01 = 10^{-2}$

$pH = -\ell g[H^+] = -\ell g[10^{-2}] = 2$

Завдання: Обчислити pH в 0,01M розчині NaOH

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

0,01M 0,01M 0,01M

$[OH^-] = c = 0{,}01 = 10^{-2}$

$[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$

$$[H^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

$pH = -\ell g[H^+] = -\ell g[10^{-12}] = 12$

Завдання: Обчислити pH в 0,01М розчині HCN , $К_{д}\cdot_{HCN} = 8\cdot10^{-10}$

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

$$[H^{+}] = \alpha C \quad \text{або} \quad [H^{+}] = C\sqrt{\frac{К_{д}}{C_{м}}} = \sqrt{К_{д}C_{м}}$$

$$[H^{+}] = \sqrt{8\cdot10^{-8}\cdot10^{-2}} = \sqrt{8\cdot10^{-10}} = 2{,}8\cdot10^{-5}$$

$$pH = -\ell g[H^{+}] = -\ell g[2{,}8\cdot10^{-5}] = 5 - \ell g2{,}8 = 5 - 0{,}45 = 4{,}55$$

Завдання: Обчислити pH в 0,01М розчині NH_4OH, $K_{д\cdot NH4OH} = 1{,}8\cdot10^{-5}$

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

$$[OH^-] = \alpha C_M \quad \text{або} \quad [OH^-] = C_M\sqrt{\frac{K_д}{C_M}} = \sqrt{K_д C_M}$$

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot10^{-2}} = \sqrt{1{,}8\cdot10^{-7}} = \sqrt{18\cdot10^{-8}} = 4{,}24\cdot10^{-4}$$

$$[H^+][OH^-] = 1\cdot10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{1\cdot10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1\cdot10^{-14}}{4{,}24\cdot10^{-4}} = 0{,}23\cdot10^{-8} = 2{,}3\cdot10^{-9}$$

$$pH = -\ell g[H^+] = -\ell g[2{,}3\cdot10^{-9}] = 9 - \ell g2{,}3 = 9 - 0{,}36 = 8{,}64$$

Рівновага в розчинах малорозчинних сполук.
Добуток розчинності

$$CuS_{(т)}\downarrow \rightleftarrows Cu^{2+}_{(р)} + S^{2-}_{(р)}$$

$$K_p = \frac{[Cu^{2+}][S^{2-}]}{[CuS]},$$

Оскільки [CuS] = const,

Для гетерогенних систем таку константу називають ***добутком розчинності і позначають ДР***. Тому

$$ДРCuS = [Cu^{2+}][S^{2-}]$$

$$Ag_2S_{(т)}\downarrow \rightleftarrows 2Ag^{+}_{(р)} + S^{2-}_{(р)}$$

$$ДРAg_2S = [Ag^{+}]^2[S^{2-}]$$

Добуток розчинності характеризує розчинність речовини: чим **більше** значення добутку розчинності, тим більша, за даної температури, розчинність малорозчинного електроліта. Якщо **розчинність** $CaSO_4$ (бінарний електроліт) позначають через **S** $CaSO_4$ (моль/л), то згідно рівнянню дисоціації:

$$CaSO_{4(т)}\downarrow \rightleftarrows Ca^{2+}_{(р)} + SO_4^{2-}{}_{(р)}$$

рівноважні концентрації іонів в розчині дорівнюють концентрації розчинної сполуки:

$[CaSO_4] = [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S$ або $ДР = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2$

Тому

$$S_{CaSO_4} = \sqrt{ДР}$$

Дисоціація потрійного електроліта:

$$Ag_2CrO_{4\,(т)}\downarrow \rightleftarrows 2Ag^+_{(р)} + CrO_4^{2-}{}_{(р)}$$

$[Ag^+] = 2S$ $[CrO_4^{2-}] = S$

$ДР = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$

$$S = \sqrt[3]{\frac{ДР}{4}}$$

Умови утворення осаду:

Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів в насиченому розчині дорівнює добутку розчинності малорозчинного електроліта, то гетерогенна система знаходиться в стані рівноваги:

$$AgCl\downarrow \rightleftarrows Ag^{+} + Cl^{-} \qquad ДРAgCl = [Ag^{+}][Cl^{-}]$$

Малорозчинний електроліт випадає в осад, якщо добуток рівноважних концентрацій іонів більша за значення добутка розчинності:

$[Ag^{+}][Cl^{-}] > ДРAgCl$	осад випадає
$[Ag^{+}][Cl^{-}] < ДРAgCl$	осад розчиняється
$[Ag^{+}][Cl^{-}] = ДРAgCl$	стан рівноваги

Дисоціація кислот, основ, солей

Сильні кислоти, луги, розчинні солі належать до сильних електролітів, які дисоціюють незворотньо. Оскільки дисоціація сильних електролітів відбувається повністю, а зворотній процес асоціації здійснюється з утворенням іонних пар, а не вихідних молекул, рівняння електролітичної дисоціації сильних електролітів найчастіше зображають однією стрілкою.

$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ $\qquad$ $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$ $\qquad$ $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$

Слабкі кислоти, основи, малорозчинні солі – слабкі електроліти, які навіть в дуже розбавлених розчинах дисоціюють незначною мірою, ступінчато і зворотньо:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

$$Mg(OH)_2\downarrow \rightleftarrows MgOH^+ + OH^-$$

Теорія електролітичної дисоціації

С. А. Арреніус
(1859-1927)

Згідно теорії електролітичної дисоціації, ***кислотами*** ***називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів Гідрогена:***

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

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

Основами ***називають сполуки, які дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів:***

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Амфотерні гідроксиди дисоціюють у водному розчині одночасно по типу кислот і основ. Вони відщеплюють катіони Гідрогена і гідроксид-іони:

$$H^+ + HZnO_2^- \rightleftarrows H_2ZnO_2 = Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnOH^+ + OH^-$$

Солями називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням:

*а) катіонів металу і аніонів кислотного залишку (**середні солі**) :*

$$K_3PO_4 \rightarrow 3K^+ + PO_4^{3-}$$

*б) катіонів металу або амонія і гідроаніонів кислотного залишку (**кислі солі**):*

$$Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2-}$$

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

*в) гідроксокатіонів металу і аніонів кислотного залишку (**основні солі**):*

$$(CuOH)_2SO_4 \rightleftarrows 2CuOH^+ + SO_4^{2-}$$

$$CuOH^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + OH^-$$

Подвійні солі дисоціюють одностадійно. Вони розпадаються у водному розчині з утворенням відповідних катіонів і аніона кислотного залишку:

$$KAl(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$$

Електронна теорія кислот і основ Г. Льюіса

Кислота – частинка-акцептор електронної пари (H^+, BF_3, $AlCl_3$, Ag^+, Ni^{2+})

Основа – частинка-донор електронної пари (OH^-, NH_3, CO_3^{2-}, CN^-, H_2O)

- $AlCl_3 + :Cl^- \rightarrow [AlCl_4]^-$
- $H^+ + :OH_2 \rightarrow H_3O^+$
- $Ag^+ + :CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$

Дякую за увагу!