

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

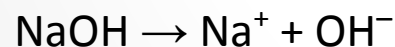
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролиты - вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К ним относятся вода, кислоты, основания и соли.

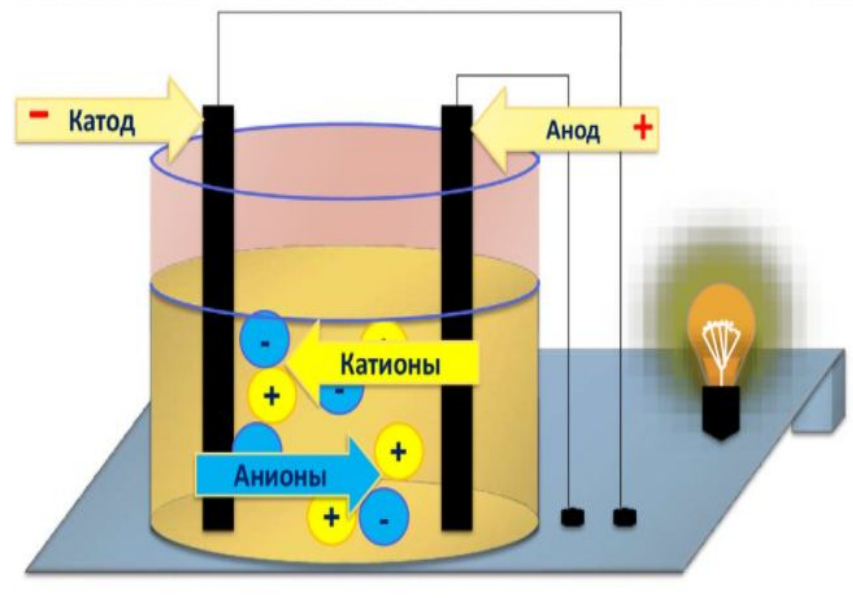
Неэлектролиты - вещества, не обладающие в растворе или расплаве электрической проводимостью.

Причиной электропроводности является наличие подвижных ионов в расплаве и растворе электролита.

В расплаве под действием температуры, а в растворе под влиянием полярных молекул растворителя электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы:

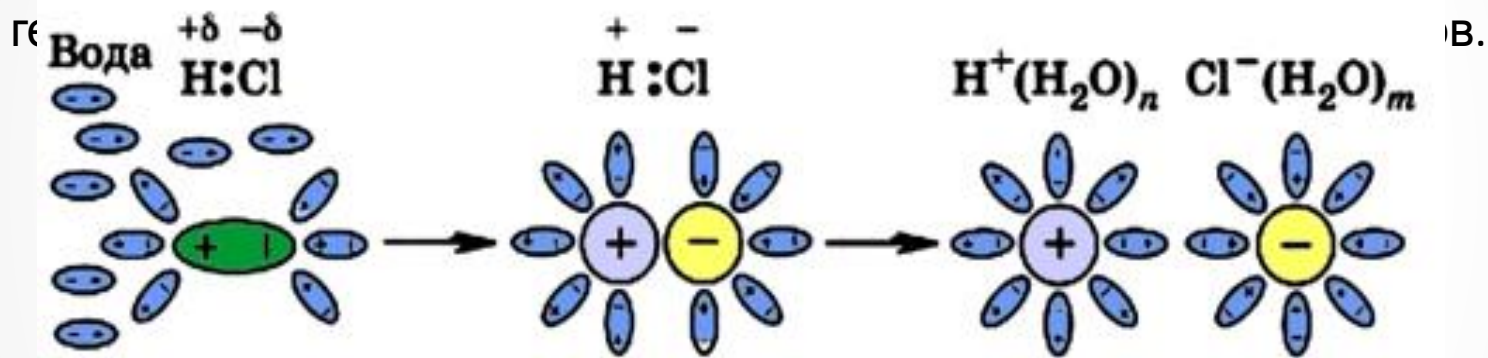


Процесс распада электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя называется **электролитической диссоциацией**.



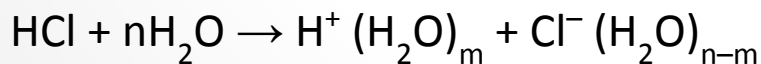
При растворении электролита диполи воды за счет ориентационного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионным кристаллам растворенного вещества.

Полярные молекулы вещества в силовом поле окружающих их молекул растворителя поляризуются и, вследствие сильного смещения связывающих электронов, связь становится ионной. Происходит



Переход ионов в раствор сопровождается их сольватацией.

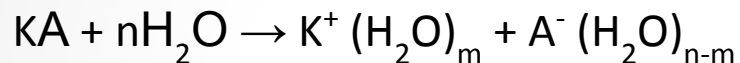
Каждый ион имеет сольватную (в случае, если растворитель – вода, гидратную) оболочку:



Сильные и слабые электролиты

Диссоциация может быть полной или частичной, что зависит от полярности связи в электролите.

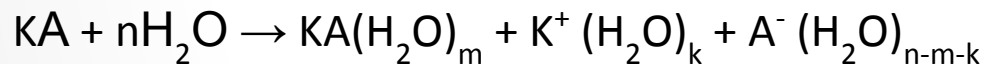
Сильные электролиты в водном растворе полностью распадаются на ионы:



К ним относятся вещества с ионной или сильнополярной связью:

- многие неорганические кислоты – HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$ и др.,
- гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов,
- почти все соли.

Слабые электролиты частично диссоциируют на ионы при растворении в воде.



К ним относятся

- вода,
- почти все органические кислоты (CH_3COOH , $HCOOR$, $H_2C_2O_4$ и др.),
- некоторые минеральные кислоты (HNO_2 , HCN , H_2S , H_2SiO_3 , H_2CO_3 и др.),
- гидроксид аммония NH_4OH ,
- все нерастворимые основания металлов,
- некоторые соли – $Mg(CN)_2$, $HgCl_2$.

Количественные характеристики электролитической диссоциации

Степень диссоциации, α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул:

$$\alpha = (N_{\text{дис.}} / N_{\text{общ.}}) \times 100\%$$

Степень диссоциации измеряется в процентах или долях единицы.

Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует (**неэлектролит**),

если $\alpha = 1$ или **100%**, то диссоциация полная (**сильный электролит**).

Степень диссоциации зависит от природы растворителя, температуры, концентрации раствора.

При разбавлении раствора степень диссоциации возрастает.

При диссоциации слабых и средних электролитов в растворе устанавливается равновесие:



где прямой процесс – диссоциация на ионы,

обратный процесс – ассоциация ионов в молекулы.

При диссоциации слабых и средних электролитов в растворе устанавливается равновесие:



где прямой процесс – диссоциация на ионы,
обратный процесс – ассоциация ионов в молекулы.

Применяя к данному равновесию закон действующих масс, получим:

$$K_d = [K^+][A^-] / [KA],$$

где K_d – константа равновесия, называемая константой диссоциации.

Чем больше величина K_d , тем сильнее электролит.

Константа диссоциации зависит от природы электролита и от температуры, но не зависит от концентрации.

Зависимость степени диссоциации от концентрации слабого электролита определяется законом разбавления Оствальда.

Если концентрация слабого электролита составляет C моль/л,

а степень диссоциации равна α ,

то концентрация каждого иона (K^+ и A^-) будет равна αC моль/л,

а концентрация недиссоциированных молекул составит $c - \alpha c = c(1 - \alpha)$ моль/л.

Тогда:
$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Для очень слабых электролитов, когда значение α стремится к 0, константу

диссоциации можно рассчитывать по уравнению: $K_d = \alpha^2 c$.

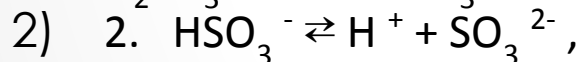
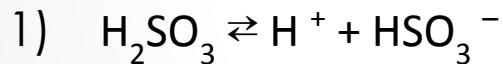
Кислоты и основания в теории электролитической диссоциации

Свойства водных растворов кислот и оснований определяются теми ионами, на которые они диссоциируют.

Кислоты можно определить как электролиты, образующие при диссоциации в водных растворах в качестве катионов **только ионы водорода**,

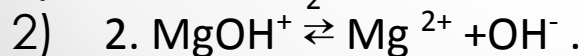
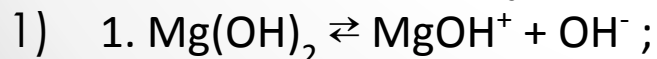
а **основания** – как электролиты, образующие в качестве анионов **только гидроксид-ионы**.

Многоосновные кислоты диссоциируют обычно постепенно (ступенчатая диссоциация):



причем по первой ступени степень диссоциации больше, чем по второй.

Ступенчатая диссоциация характерна и для оснований, содержащих несколько гидроксигрупп в молекуле:



- Ступенчатость диссоциации кислот и оснований обуславливает возможность образования кислых и основных солей

Известны электролиты, которые при диссоциации образуют **и ионы водорода, и гидроксид-ионы**. Такие соединения называются **амфотерными**.

Характер диссоциации гидроксидов Э-O-H зависит от сравнительной степени полярности связей: Э-O и O-H .

Если полярность связи H-O больше полярности связи Э-O , гидроксид диссоциирует **по кислотному типу**, например: $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$.

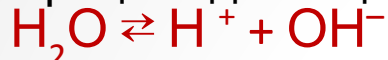
Если полярность связи H-O меньше полярности связи Э-O , гидроксид диссоциирует **по основному типу**, например: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Если полярность связи H-O примерно равна полярности связи Э-O , то гидроксид диссоциирует **по амфотерному типу**; например, простейшим амфотерным соединением является вода: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

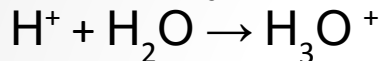
Электролитическая диссоциация воды

Вода – это слабый амфотерный электролит.

Процесс диссоциации воды протекает с образованием ионов H^+ и OH^- :



и последующей гидратацией ионов водорода:



Вода является слабым электролитом, при 22 °С степень диссоциации воды равна $1,8 \times 10^{-9}$, т.е. из 555 миллионов молекул диссоциирует только одна.

Применяя к процессу диссоциации воды закон действующих масс, можно выразить $K_{\text{д}}$ воды:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При 22 °С $K_{\text{д}} = 1,8 \times 10^{-16}$.

Так как степень диссоциации воды очень мала, то концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать постоянной и равной:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18,016 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{д}} \times [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,56 = 10^{-14} = K_{\text{w}} \text{H}_2\text{O}.$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_{\text{w}} \text{H}_2\text{O}$$

Таким образом, и для чистой воды и для водных растворов произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов величина постоянная и называется ионным произведением воды.



Величина K_w (H_2O) позволяет рассчитывать характер среды в водных растворах.

Для нейтральной среды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$,

в кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$,

а в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$.

Для удобства пользуются не величиной концентрации ионов водорода, а величиной водородного показателя, pH.

Он равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода: $pH = -\lg[H^+]$.

В нейтральной среде $pH = 7$,

в кислой среде $pH < 7$,

в щелочной среде $pH > 7$.



Реакции в растворах электролитов

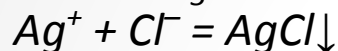
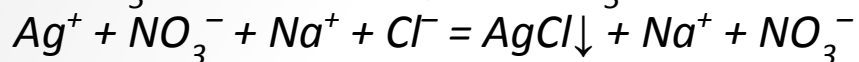
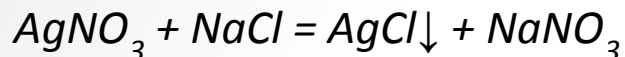
Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, называются **ионообменными реакциями**.

Различают 4 типа ионообменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в сторону продуктов реакции.

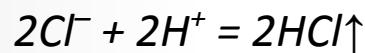
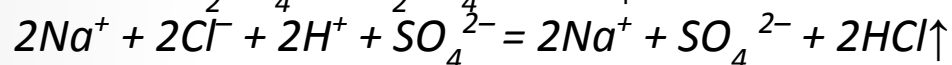
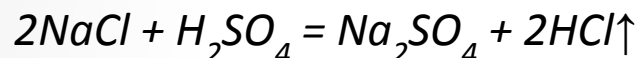
Протекание таких реакций определяется **правилом Бертолле** – **реакции обмена в растворах электролитов идут практически необратимо и до конца, когда в качестве продуктов реакции образуется**

- либо малорастворимые вещества (осадки и газы),
- либо малодиссоциированные соединения (слабые электролиты или комплексные ионы).

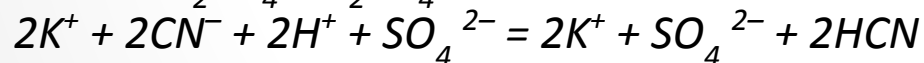
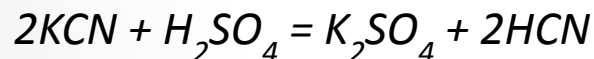
1. Реакции, протекающие с образованием осадка.



2. Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ.



3. Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов.



4. Реакции, протекающие с образованием комплексных ионов.

