

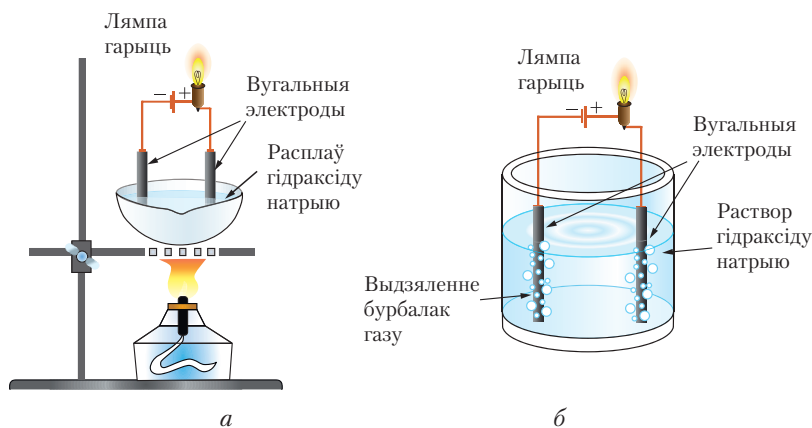
§ 25. Электралітычная дысацыяцыя рэчываў у растворах

Да пачатку XIX стагоддзя прыродазнаўцы ўстанавілі, што ўсе растворы можна падзяліць на дзве вялікія групы — якія не праводзяць электрычны ток і якія яго праводзяць. Нямецкі фізік Г. С. Ом выявіў, што растворы-праваднікі праводзяць ток па тых жа законах, што і металы-праваднікі. Англіійскі фізік М. Фарадэй вывучыў з'яву электролізу і ўстанавіў яго асноўныя законы. Убачаныя ў растворах з'явы і заканамернасці ў 1887 годзе патлумачыў шведскі вучоны Свантэ Арэніус, які прапанаваў тэорыю *электралітычнай дысацыяцыі*. Яе сутнасць можна выказаць наступным чынам:

электраліты распадаюцца на іоны ў расплаве пад дзеяннем высокай тэмпературы, а ў растворах у выніку ўзаемадзеяння з растваральнікам (мал. 56).



Свантэ Аўгуст Арэніус — шведскі фізіка-хімік, аўтар тэорыі электралітычнай дысацыяцыі (1887 г.)



Мал. 56. Электраліты: а — расплаў NaOH, б — раствор NaOH у вадзе

Працэс распаду электраліта на іоны называюць электралітычнай дысацыяцыяй.

У цвёрдым стане большасць іонных і малекулярных злучэнняў — гэта дыэлектрыкі, якія не праводзяць ток. Так, электраправоднасць цвёрдага NaCl у 1000 млрд разоў меншая, чым у металаў або графіту. У той жа час *водныя растворы* электралітаў праводзяць ток, таму што іонныя і многія

малекулярныя злучэнні пад уплывам палярных малекул вады пры растварэнні распадаюцца (*дысацыіруюць*) на катыёны і аніёны.

Электраліт — гэта рэчыва, якое праводзіць электрычны ток у выніку дысацыяцыі на катыёны і аніёны ў расплаве або ў растворах.

Электраправоднасць электралітаў абумоўлена рухомасцю катыёнаў і аніёнаў ў расплавах і растворах.

Да электралітаў адносяцца солі, шчолачы, кіслоты, гэта значыць злучэнні з іоннай або кавалентнай палярнай хімічнай сувяззю.

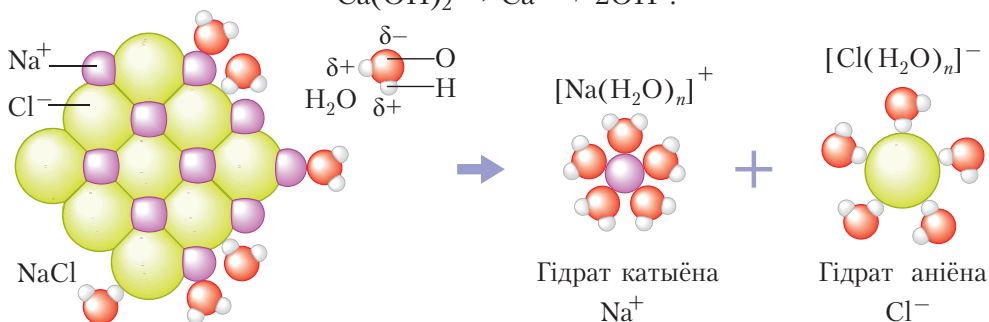
Дысацыяцыя злучэнняў з іонным тыпам сувязі

Іонныя крышталі складаюцца з катыёнаў і аніёнаў, звязаных паміж сабой сіламі электростатычнага ўзаемадзеяння ў спарадкаваную крышталічную структуру. Пад уздзеяннем палярных малекул вады адбываецца разбурэнне іонных крышталёў і іх растварэнне з утварэннем гідратаў іонаў (мал. 57).

Разгледзьце малюнак 57 і звярніце ўвагу на адносны памер катыёнаў Na^+ , аніёнаў Cl^- , малекул вады, а таксама знакі частковых зарадаў на атамах H і O ў малекуле вады. Звярніце ўвагу на тое, якім атамам малекула вады павернута да катыёнаў Na^+ , а якім — да аніёнаў Cl^- . Чаму малекула вады арыентавана да катыёнаў Na^+ атамам кіслароду, а да аніёнаў Cl^- — атамам вадароду?

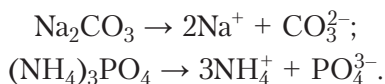
Асаблівасцю дысацыяцыі іонных злучэнняў (солей і шчолачаў) з'яўляецца тое, што гэтыя рэчывы ўжо складаюцца з іонаў і палярных малекул вады толькі падзяляюць катыёны і аніёны. Затрачаная на дысацыяцыю энергія кампенсуецца вылучэннем энергіі пры гідратацыі іонаў, і ў цэлым працэс працякае самаадвольна.

З'яўляючыся добра растваральнымі ў вадзе асновамі, шчолачы дысацыіруюць у водных растворах на гідраксід-аніёны і катыёны металу:



Мал. 57. Разбурэнне крышталю пад дзеяннем малекул вады і гідратацыя іонаў, якія ўтвараюцца

У выніку дысацыяцыі солей у вадзе іх іонныя крышталі распадаюцца на катыёны металаў (або амонію) і аніёны кіслотных астаткаў:



Дысацыяцыя злучэнняў з кавалентным палярным тыпам сувязі

Большасць арганічных і неарганічных кіслот растваральныя ў вадзе і з'яўляюцца электралітамі. У кіслотах атамы вадароду звязаны кавалентнымі палярнымі сувязямі з атамамі кіслотных астаткаў. У палярных малекулах гэтых іонаў няма. Разгледзім працэс дысацыяцыі кіслот на прыкладзе малекулы $\text{H}-\text{Cl}$.

Спачатку палярныя малекулы кіслаты прыцягваюцца да палярных малекул вады і яшчэ больш *палярызуюцца*.

Утвараюцца вадародныя сувязі паміж малекуламі кіслаты і вады (мал. 58).

Затым кавалентная палярная сувязь $\text{H}-\text{Cl}$ падаўжаецца і становіцца менш трывалай. У выніку яна разрываецца, гэта значыць адбываецца ўтварэнне іонаў:



Атрыманы пры дысацыяцыі кіслаты катыён H^+ далучаецца да малекулы вады з утварэннем *катыёна гідраксонію* H_3O^+ па *донарна-акцептарным механізме*, з якім вы пазнаёміліся, вывучаючы матэрыял § 13.

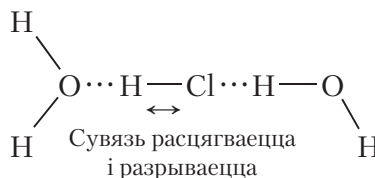
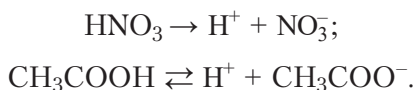
Іон хлору, што ўтварыўся пры іанізацыі, таксама аказваецца гідраціраваным, што паказана на малюнку 57.

Для спрашчэння ўраўненняў рэакцый у іоннай форме звычайна запісваюць гідраціраваны катыён вадароду ў выглядзе H^+ .

Аналагічным чынам пад дзеяннем палярных малекул вады адбываецца дысацыяцыя і іншых злучэнняў з кавалентным палярным тыпам сувязі.

Дысацыяцыя ўключае працэсы гідратацыі зыходных малекул, іх палярызацыі, разбурэння сувязей у малекулах і іх распаду з утварэннем гідраціраваных іонаў.

Малекулы кіслот пры дысацыяцыі ў водных растворах поўнасю або часткова дысацыіруюць на катыёны вадароду і аніёны кіслотных астаткаў:



Мал. 58. Вадародныя сувязі паміж малекуламі H_2O і HCl



Моцныя і слабыя электраліты

Адначасова з электралітычнай дысацыяцыяй у раствору электраліту працякаюць працэсы асацыяцыі іонаў. Таму ў электралітах толькі вызначаная доля рэчыва існуе ў выглядзе *свабодных іонаў*, гэта значыць рэчыва можа не цалкам распадацца на іоны.

Для колькаснай характарыстыкі электралітычнай дысацыяцыі выкарыстоўваюць паняцце *ступені дысацыяцыі α* .

Ступень дысацыяцыі α — гэта адносіны колькасці малекул або формульных адзінак электраліту, якія распаліся на іоны, да агульнай колькасці яго раствораных малекул або формульных адзінак:

$$\alpha = \frac{N_{\text{расп}}}{N_{\text{ар}}}$$

Лік часціц і іх колькасць (моль) звязаныя паміж сабой суадносінамі:

$$N = n \cdot N_A, \text{ значыць } \alpha = \frac{N_{\text{расп}}}{N_{\text{ар}}} = \frac{n_{\text{расп}}}{n_{\text{ар}}},$$

дзе n — колькасць (моль) адпаведных малекул або формульных адзінак.

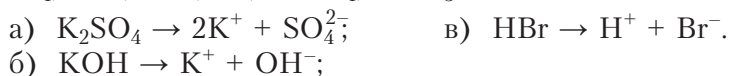
Велічыню α выражаюць у долях адзінкі або працэнтах. Ступень дысацыяцыі паказвае, якая частка электраліту распалася і існуе ў раствору ў выглядзе свабодных іонаў. Напрыклад, ступень дысацыяцыі вадатнай кіслаты ў раствору з малярнай канцэнтрацыяй 0,1 моль/дм³ роўная 1,3 %. Гэта азначае, што з 1000 малекул кіслаты толькі 13 распаліся на катыёны H⁺ і аніёны CH₃COO⁻.

Верагоднасць асацыяцыі іонаў зніжаецца пры памяншэнні канцэнтрацыі электраліту, а значыць, ступень дысацыяцыі ў разбаўленых растворах большая, чым у канцэнтраваных. Гэта азначае, што ступень дысацыяцыі залежыць не толькі ад прыроды рэчыва, але і ад канцэнтрацыі электраліту.

У залежнасці ад колькаснага значэння α электраліты ўмоўна дзеляцца на *моцныя і слабыя*.

Моцныя электраліты — гэта хімічныя злучэнні, якія ў разбаўленых растворах практычна цалкам дысацыіраваны на іоны. Ступень дысацыяцыі α моцных электралітаў блізкая да 1.

Да *моцных электралітаў* адносяцца растваральныя іонныя злучэнні і некаторыя рэчывы з кавалентным палярным тыпам сувязі; у іх выпадку практычна адсутнічае працэс асацыяцыі ўтвораных іонаў. Таму ва ўраўненнях, якія адлюстроўваюць электралітычную дысацыяцыю, замест знака роўнасці ставяць стрэлку ў адным кірунку. У якасці прыкладаў прывядзём ураўненні дысацыяцыі растваральных солей (*а*), шчолачаў (*б*) і моцных кіслот (*в*) — H₂SO₄, HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃:



Ступень дысацыяцыі слабых электралітаў складае, як правіла, менш як 5 %. Да слабых электралітаў адносяцца вада ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$), а таксама:

- большасць арганічных кіслот, фенол, шэраг неарганічных кіслот: HNO_2 , HCN , H_2S , H_3BO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 і інш.;
- раствор аміяку ў вадзе.

Слабыя электраліты — хімічныя злучэнні, якія нават у разбаўленых растворах нязначна дысацыіруюць на іоны. Іоны слабых электралітаў знаходзяцца ў рухомай раўнавазе з малекуламі, якія не прадысацыіравалі, або з рэчывам немалекулярнай будовы, якое не растварылася.

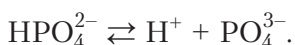
Дысацыяцыю слабых электралітаў адлюстроўваюць ураўненнем распаду са стрэлкамі ў двух кірунках: $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$.

Правесці выразную мяжу паміж моцнымі і слабымі кіслотамі даволі цяжка. Прынята лічыць слабай плавиковую кіслату (HF), хоць яна ў разбаўленых растворах дысацыіруе на 8–25 %. Фосфарную H_3PO_4 , сярністую H_2SO_3 і шчаўевую $\text{HOOC}-\text{COOH}$ кіслоты таксама лічаць слабымі. Па першай ступені дысацыяцыі яны дысацыіруюць на 10–30 % у канцэнтраваных растворах і на больш як 50 % — у разбаўленых.

Напрыклад, у разбаўленым раствору H_3PO_4 дысацыіруе згодна з ураўненнем:



Ступень дысацыяцыі α па гэтай ступені можа дасягаць 50 %. На кожнай наступнай ступені значэнне α істотна памяншаецца, а дысацыяцыя працякае паводле ўраўненняў:



Памяншэнне ступені дысацыяцыі звязана з узмацненнем узаемадзеяння іонаў вадароду H^+ з кіслотнымі астаткамі ў радзе H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} і PO_4^{3-} .

Электраліты — гэта рэчывы, водныя растворы або расплавы якіх праводзяць электрычны ток.

Працэс дысацыяцыі малекулярных злучэнняў з кавалентнымі палярнымі сувязямі адрозніваецца ад працэсу дысацыяцыі іонных злучэнняў наяўнасцю стадыі палярызацыі малекул і разрыву кавалентнай сувязі.

Па ступені дысацыяцыі адрозніваюць моцныя і слабыя электраліты.

Ступень дысацыяцыі залежыць не толькі ад прыроды рэчываў, але і ад канцэнтрацыі раствораў, і павялічваецца з іх развядзеннем.





Пытанні, заданні, задачы

1. Чаму солі праводзяць электрычны ток пасля плаўлення?
2. Чым адрозніваецца электрычны ток у металах ад электрычнага току ў растворах або расплавах электралітаў?
3. Складзіце ўраўненні дысацыяцыі наступных рэчываў: KHCO_3 , HClO_4 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, LiOH , KHSO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, HNO_2 .
4. Чаму электралітычная дысацыяцыя ў растворах працякае самаадвольна?
5. Супастаўце акісляльную і аднаўленчую здольнасці: а) атама алюмінію і іона Al^{3+} ; б) атама жалеза і іона Fe^{2+} ; в) атама серы і сульфід-іона; г) атама серы S^0 і атама серы ў саставе кіслотнага астатку SO_4^{2-} .
6. Чаму для аніёнаў большасці многаасноўных кіслот, напрыклад H_2PO_4^- , HS^- , HCO_3^- , HSO_3^- , дысацыяцыя па другой ступені працякае слабей, чым па першай? Як зменіцца ступень дысацыяцыі пры дабаўленні іонаў вадароду ў растворы гэтых кіслот?
7. У водным раствору ўтрымліваецца фторавадарод колькасцю 50 моль. Чаму роўная сумарная колькасць іонаў, якія ўтварыліся пры яго дысацыяцыі, калі $\alpha(\text{HF}) = 9\%$?
8. Вызначце сумарную колькасць катыёнаў і аніёнаў солі ў растворы, які ўтрымлівае сульфат натрыю масай 2,84 г.
9. Чаму роўная малярная канцэнтрацыя катыёнаў H^+ у водным раствору воцатнай кіслата аб'ёмам 4 дм^3 , калі ступень дысацыяцыі кіслата роўная 2,6 %, а маса кіслата — 6 г?
10. У раствору аб'ёмам 2,5 дм^3 маса $\text{Ba}(\text{OH})_2$ роўная 14 г. Вылічыце малярную канцэнтрацыю іонаў OH^- у дадзеным раствору.

§ 26. Паняцце аб вадародным паказчыку (рН) раствору

Вада з'яўляецца слабым электралітам і толькі ў невялікай ступені дысацыіруе на іоны H^+ і OH^- :



Пры 25 °С ступень дысацыяцыі α вады роўная прыкладна $2 \cdot 10^{-9}$. Гэта азначае, што з мільярда малекул вады толькі дзве малекулы знаходзяцца ў выглядзе іонаў H^+ і OH^- .

Канцэнтрацыя іонаў вадароду $c(\text{H}^+)$ роўная 10^{-7} моль/ дм^3 . Такая ж канцэнтрацыя гідраксільных груп $c(\text{OH}^-)$.

Здабытак канцэнтрацый іонаў H^+ і OH^- у вадзе і водных растворах з'яўляецца велічынёй пастаяннай пры пэўнай тэмпературы. Так, пры 25 °С:

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^2.$$

Растворы, у якіх канцэнтрацыя катыёнаў вадароду роўная канцэнтрацыі гідраксід-аніёнаў, называюць нейтральнымі. Калі канцэнтрацыя катыёнаў вадароду ў раствору большая за канцэнтрацыю гідраксід-аніёнаў, гэта значыць $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, то асяроддзе раствору кіслае. Калі ж у раствору пераважаюць гідраксід-аніёны, гэта значыць $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, то асяроддзе раствору шчолачнае.