§ 25. Электролитическая диссоциация веществ в растворах

К началу XIX века естествоиспытатели установили, что все растворы можно разделить на две большие группы — непроводящие электрический ток и проводящие его. Немецкий физик Г. С. Ом выявил, что растворы-проводники проводят ток по тем же законам, что и металлы-проводники. Английский физик М. Фарадей изучил явление электролиза и установил его основные законы. Наблюдаемые в растворах явления и закономерности в 1887 году объяснил шведский учёный Сванте Аррениус, предложивший *теорию электролитической диссоциации*. Её сущность можно выразить следующим образом:

электролиты распадаются на ионы в расплавах под действием высокой температуры, а в растворах вследствие взаимодействия с растворителем (рис. 56).

Сванте Август Аррениус — шведский физико-химик, автор теории электролитической диссоциации (1887 г.)

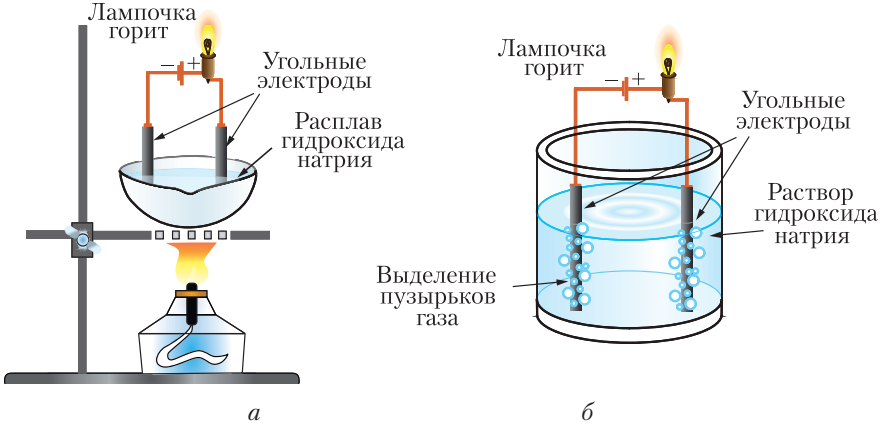

Рис. 56. Электролиты: *а* — расплав NaOH, *б* — раствор NaOH в воде

Процесс распада электролита на ионы называют **электролитической диссоциацией**.

В твёрдом состоянии большинство ионных и молекулярных соединений — это диэлектрики, не проводящие ток. Так, электропроводность твёрдого NaCl в 1000 млрд раз меньше, чем у металлов или графита. В то же время *водные растворы* электролитов проводят ток вследствие того, что ионные и многие

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

молекулярные соединения под влиянием полярных молекул воды при растворении распадаются (*диссоциируют*) на катионы и анионы.

Электролит — *это вещество, которое проводит электрический ток вследствие диссоциации на катионы и анионы в расплаве или в растворе.*

Электропроводность электролитов обусловлена *подвижностью* катионов и анионов в расплавах и растворах.

К электролитам относятся соли, щёлочи, кислоты, то есть соединения с ионной или ковалентной полярной химической связью.

Диссоциация соединений с ионным типом связи

Ионные кристаллы состоят из катионов и анионов, связанных между собой силами электростатического взаимодействия в упорядоченную кристаллическую структуру. Под воздействием полярных молекул воды происходит разрушение ионных кристаллов и их растворение с образованием гидратов ионов (рис. 57).

Изучите рисунок 57 и обратите внимание на относительный размер катионов Na^+, анионов Cl^-, молекул воды, а также знаки частичных зарядов на атомах H и O в молекуле воды. Обратите внимание на то, каким атомом молекула воды повёрнута к катиону Na^+, а каким — к аниону Cl^-. Почему молекула воды ориентирована к катиону Na^+ атомом кислорода, а к аниону Cl^- — атомом водорода?

Особенностью диссоциации ионных соединений (солей и щелочей) является то, что эти вещества *уже состоят из ионов* и полярные молекулы воды только разделяют катионы и анионы. Затрата энергии на диссоциацию компенсируется выделением энергии при гидратации ионов, и в целом процесс протекает самопроизвольно.

Являясь хорошо растворимыми в воде основаниями, щёлочи диссоциируют в водных растворах на гидроксид-анионы и катионы металла:

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-;$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-.$$

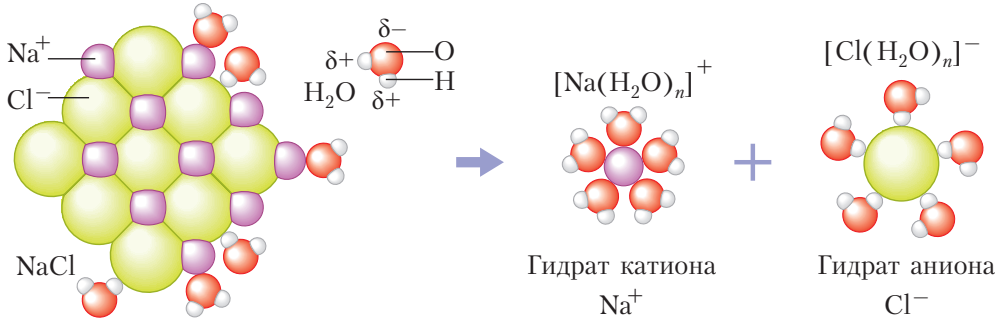

Рис. 57. Разрушение кристалла под действием молекул воды и гидратация образующихся ионов

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

В результате диссоциации солей в воде их ионные кристаллы распадаются на **катионы** металлов (или аммония) и **анионы** кислотных остатков:

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-};$$

$$(NH_4)_3PO_4 \rightarrow 3NH_4^+ + PO_4^{3-}.$$

Диссоциация соединений с ковалентным полярным типом связи

Большинство органических и неорганических кислот растворимы в воде и являются электролитами. В кислотах атомы водорода связаны ковалентными полярными связями с атомами кислотных остатков. В полярных молекулах готовых ионов нет. Рассмотрим процесс диссоциации кислот на примере молекулы H—Cl.

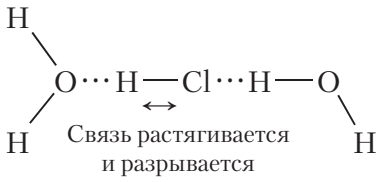

Рис. 58. Водородные связи между молекулами H_2O и HCl

Вначале полярные молекулы кислоты притягиваются к полярным молекулам воды и ещё больше *поляризуются*.

Образуются *водородные связи* между молекулами кислоты и воды (рис. 58).

Затем ковалентная полярная связь $\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{Cl}$ удлиняется и становится менее прочной. В результате она разрывается, то есть происходит образование ионов:

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

Получившийся при диссоциации кислоты катион H^+ присоединяется к молекуле воды с образованием *катиона гидроксония* H_3O^+ по *донорно-акцепторному* механизму, с которым вы познакомились, изучая материал § 13. Образовавшийся при ионизации ион хлора также оказывается гидратированным, что показано на рисунке 57.

Для упрощения уравнений реакций в ионной форме обычно записывают гидратированный катион водорода в виде H^+.

Аналогичным образом под действием полярных молекул воды происходит диссоциация и других соединений с ковалентным полярным типом связи.

Диссоциация включает процессы гидратации исходных молекул, их поляризации, разрушения связей в молекулах и их распада с образованием гидратированных ионов.

Молекулы кислот при диссоциации в водных растворах полностью или частично диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотных остатков:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-;$$

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

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

Сильные и слабые электролиты

Одновременно с *электролитической диссоциацией* в растворе электролита протекают процессы ассоциации ионов. Поэтому в электролитах лишь определённая *доля* вещества существует в виде *свободных ионов*, то есть вещество может не полностью распадаться на ионы.

Для количественной характеристики электролитической диссоциации используют понятие *степени диссоциации* α .

Степень диссоциации α — *это отношение числа молекул или формульных единиц электролита, распавшихся на ионы, к общему числу его растворённых молекул или формульных единиц*:

$$\alpha = \frac{N_{\text{расп}}}{N_{\text{общ}}}.$$

Число частиц и их количество (моль) связаны между собой соотношением:

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

где n — количество (моль) соответствующих молекул или формульных единиц.

Величину α выражают в долях единицы или процентах. Степень диссоциации показывает, какая часть электролита распалась и существует в растворе в виде свободных ионов. Например, степень диссоциации уксусной кислоты в растворе с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 равна 1,3 %. Это означает, что из 1000 молекул кислоты только 13 распались на катионы H^+ и анионы CH_3COO^-.

Вероятность ассоциации ионов снижается при уменьшении концентрации электролита, а следовательно, степень диссоциации в разбавленных растворах больше, чем в концентрированных. Это означает, что степень диссоциации зависит не только от природы вещества, но и от концентрации электролита.

В зависимости от численного значения α электролиты условно делятся на *сильные* и *слабые*.

Сильные электролиты — *это химические соединения, которые в разбавленных растворах практически полностью диссоциированы на ионы.* Степень диссоциации α сильных электролитов близка к 1.

К *сильным электролитам* относятся растворимые ионные соединения и некоторые вещества с ковалентным полярным типом связи; в их случае практически отсутствует процесс ассоциации образовавшихся ионов. Поэтому в уравнениях, отражающих электролитическую диссоциацию, вместо знака равенства ставят стрелку в одном направлении. В качестве примеров приведём уравнения диссоциации растворимых солей (*а*), щелочей (*б*) и сильных кислот (*в*) — H_2SO_4, HCl, HBr, HI, $HClO_4$, HNO_3:

а) $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$;

б) $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$;

в) $HBr \rightarrow H^+ + Br^-$.

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

Степень диссоциации слабых электролитов составляет, как правило, менее 5 %. К *слабым электролитам* относится вода ($H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$), а также:

• большинство органических кислот, фенол, ряд неорганических кислот: HNO_2, HCN, H_2S, H_3BO_3, H_2CO_3, H_2SiO_3 и др.;

• раствор аммиака в воде.

Слабые электролиты — *химические соединения, которые даже в разбавленных растворах незначительно диссоциируют на ионы.* Ионы слабых электролитов находятся в подвижном равновесии с молекулами, которые не продиссоциировали, или с веществом немолекулярного строения, которое не растворилось.

Диссоциацию слабых электролитов отображают уравнением распада со стрелками в двух направлениях: $HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$.

Провести чёткую границу между сильными и слабыми кислотами довольно трудно. Принято считать слабой кислотой плавиковую (HF), хотя она в разбавленных растворах диссоциирует на 8–25 %. Фосфорную H_3PO_4, сернистую H_2SO_3 и щавелевую HOOC—COOH кислоты также считают слабыми. По первой ступени диссоциации они диссоциируют на 10–30 % в концентрированных растворах и более 50 % — в разбавленных.

Например, в разбавленном растворе H_3PO_4 диссоциирует согласно уравнению:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-.$$

Степень диссоциации по этой ступени может достигать 50 %. На каждой последующей ступени степень диссоциации значительно уменьшается, а диссоциация протекает согласно уравнениям:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-};$$

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

Уменьшение степени диссоциации связано с усилением взаимодействия ионов водорода H^+ с кислотными остатками в ряду $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}.

Электролиты — это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

Процесс диссоциации молекулярных соединений с ковалентными полярными связями отличается от процесса диссоциации ионных соединений наличием стадии поляризации молекул и разрыва ковалентной связи.

По степени диссоциации различают сильные и слабые электролиты.

Степень диссоциации зависит не только от природы веществ, но и от концентрации растворов, и увеличивается с их разбавлением.

Правообладатель Адукацыя і выхаванне

Вопросы, задания, задачи

1. Почему соли проводят электрический ток после плавления?

2. Чем отличается электрический ток в металлах от электрического тока в растворах или расплавах электролитов?

3. Составьте уравнения диссоциации следующих веществ: $KHCO_3$, $HClO_4$, $Sr(OH)_2$, LiOH, $KHSO_4$, $NH_4H_2PO_4$, HNO_2.

4. Почему электролитическая диссоциация в растворах протекает самопроизвольно?

5. Сопоставьте окислительную и восстановительную способности: а) атома алюминия и иона Al^{3+}; б) атома железа и иона Fe^{2+}; в) атома серы и сульфид-иона; г) атома серы S^0 и атома серы в составе кислотного остатка SO_4^{2-}.

6. Почему для анионов большинства многоосно́вных кислот, например $H_2PO_4^-$, HS^-, HCO_3^-, HSO_3^-, диссоциация по второй ступени протекает слабее, чем по первой? Как изменится степень диссоциации при добавлении ионов водорода в растворы этих кислот?

7. В водном растворе содержится фтороводород количеством 50 моль. Чему равно суммарное число ионов, образовавшихся при его диссоциации, если $\alpha(HF) = 9$ %?

8. Определите суммарное количество катионов и анионов соли в растворе, содержащем сульфат натрия массой 2,84 г.

9. Чему равна молярная концентрация катионов H^+ в водном растворе уксусной кислоты объёмом 4 дм^3, если степень диссоциации кислоты равна 2,6 %, а масса кислоты — 6 г?

10. В растворе объёмом 2,5 дм^3 масса $Ba(OH)_2$ равна 14 г. Вычислите молярную концентрацию ионов OH^- в данном растворе.

§ 26. Понятие о водородном показателе (pH) раствора

Вода является слабым электролитом и только в небольшой степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^-:

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

При 25 °C степень диссоциации α воды равна примерно $2 \cdot 10^{-9}$. Это означает, что из миллиарда молекул воды только две молекулы находятся в виде ионов H^+ и OH^-.

Концентрация ионов водорода $c(H^+)$ равна 10^{-7} моль/дм^3. Такова же концентрация гидроксильных групп $c(OH^-)$.

Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах является величиной постоянной при определённой температуре. Так, при 25 °C:

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

Растворы, в которых концентрация катионов водорода равна концентрации гидроксид-анионов, называют нейтральными. Если концентрация катионов водорода в растворе больше концентрации гидроксид-анионов, то есть $c(H^+) > c(OH^-)$, то среда раствора кислая. Если же в растворе преобладают гидроксид-анионы, то есть $c(OH^-) > c(H^+)$, то среда раствора щелочная.

Правообладатель Адукацыя і выхаванне