

Лекция № 13

Электролитическая диссоциация

Основные понятия: электролитическая диссоциация, истинная и кажущаяся степени диссоциации (α), слабые и сильные электролиты, константа диссоциации (K_D), закон разбавления, ионные равновесия, концентрация ионов ($C_{и}$), активность ионов (a), коэффициент активности (γ).

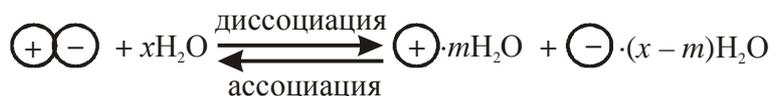
Перечень умений: составлять уравнения диссоциации электролитов; вычислять концентрацию ионов в растворе, степень и константу диссоциации, изотонический коэффициент.

Электролитами называются вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. Перенос электрического заряда в расплавах и растворах осуществляется ионами, поэтому электролиты в отличие от электронных проводников являются ионными проводниками (проводниками второго рода). Высокая ионная проводимость возможна и в твердом состоянии, однако такие вещества – твердые электролиты – в нашем курсе не рассматриваются. Электролитами являются соли, кислоты и основания.

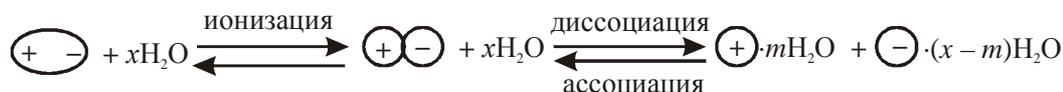
Электролитической диссоциацией называется самопроизвольный процесс распада вещества в растворе или в расплаве на ионы. Механизм этого процесса объясняется теорией электролитической диссоциации, основные идеи которой впервые сформулированы С.Аррениусом (1887) и получили дальнейшее развитие в трудах И.А.Каблукова (1891) и многих других ученых.

Диссоциируют главным образом вещества с ионной связью или о ковалентной полярной. Электролитическая диссоциация в растворах протекает под действием полярных молекул растворителя.

В веществах с ионной связью (в солях, щелочах) уже имеются готовые ионы. Поэтому под действием полярных молекул растворителя происходит разрыв ионной связи и переход ионов в раствор (диссоциация), что можно представить такой схемой:



Если же растворять электролит, состоящий из полярных молекул, то вначале под действием растворителя происходит поляризация химической связи, приводящая к образованию ионов, а затем диссоциация, что можно представить такой схемой:



Чем больше полярность молекул растворителя, которая может быть охарактеризована его диэлектрической проницаемостью (ϵ), тем легче протекает процесс электролитической диссоциации. Из жидких растворителей наибольшую полярность имеют молекулы вода ($\epsilon = 81$).

Обратите внимание на то, что в растворах электролитов ионы находятся не в свободном виде, а соединены с определенным количеством молекул растворителя, образуя сольваты (гидраты – если растворителем является вода).

Число молекул растворителя в сольватной (гидратной) оболочке ионов изменяется в зависимости от природы иона, температуры и концентрации раствора. Например, ион водорода соединяется с одной молекулой воды, образуя ион гидроксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$, а катион Na^+ может присоединять шесть и более молекул воды.

Сольватные (гидратные) оболочки экранируют электрические заряды ионов и противодействуют объединению противоположно заряженных ионов в молекулы – ассоциации ионов.

При написании уравнений диссоциации обычно ионы записывают без молекул растворителя, например:



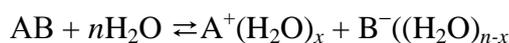
Количественно электролитическая диссоциация может быть охарактеризована степенью диссоциации α , которая показывает долю растворенных молекул, распавшихся на ионы. Степень диссоциации может иметь значения от 0 до 1 (от 0 до 100%). В зависимости от величины α все электролиты делятся на сильные и слабые.

Сильные электролиты диссоциируют практически полностью. К ним относятся все соли (кроме некоторых солей ртути), гидроксиды щелочных, щелочноземельных и некоторых других (Tl, La) металлов, сильные кислоты (например, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄).

Слабыми являются электролиты, у которых $\alpha \ll 1$. К слабым электролитам относятся H₂O, H₂CO₃, H₂SO₃, H₂S, HCN, CH₃COOH и многие другие органические кислоты, NH₄OH, а также гидроксиды большинства металлов, кроме перечисленных выше.

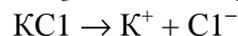
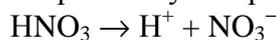
В большинстве случаев электролитическая диссоциация является эндотермическим процессом. Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье с повышением температуры степень диссоциации α возрастает.

Так как электролитическая диссоциация представляет собой обратимый процесс, который можно выразить схемой:



то разбавление раствора водой будет способствовать смещению равновесия вправо, т.е. повышению степени диссоциации электролита АВ.

При составлении уравнения диссоциации сильных электролитов вместо знака равенства можно писать одну стрелку, направленную вправо, например:



Обратимость процесса диссоциации слабых электролитов необходимо отражать при составлении уравнений диссоциации, например:



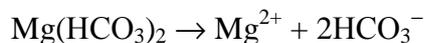
Диссоциация слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований протекает по стадиям (ступенчатая диссоциация), например:



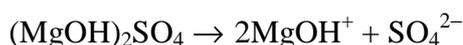
или

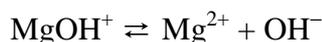


Обратите внимание, что кислые и основные соли, образованные от слабых кислот или слабых оснований, вначале диссоциируют как сильные электролиты, а затем образовавшиеся кислотные или основные остатки диссоциируют как слабые электролиты, например:



или





Экспериментально степень диссоциации можно определить по отклонениям коллигативных свойств электролитов от свойств растворов неэлектролитов той же концентрации, т.е. используя изотонический коэффициент. В разделе 12 было показано, что

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

где n – общее число ионов, на которые распадается молекула электролита. Следовательно

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (3)$$

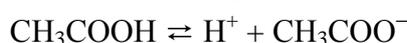
Равновесие процесса диссоциации



характеризуется константой равновесия, которая в этом случае носит специальное название – константа диссоциации K_d

$$K_d = \frac{[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n}{[A_m B_n]} \quad (7)$$

Например, для уксусной кислоты, диссоциирующей по схеме

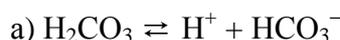


$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

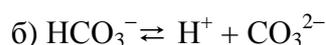
Константа диссоциации обладает всеми свойствами константы равновесия. Как и степень диссоциации, она количественно характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше K_d , тем сильнее электролит. Величина K_d зависит от природы электролита и от температуры, но, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации раствора.

При ступенчатой диссоциации каждая ступень характеризуется своим значением K_d , причем для каждой последующей ступени K_d всегда меньше, чем для предыдущей.

Например, для угольной кислоты известны два значения K_d (при 25°C):



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Равновесию суммарного процесса диссоциации



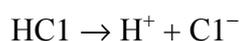
соответствует константа диссоциации

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,16 \cdot 10^{-17} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

которая равна произведению ступенчатых констант диссоциации:

$$K_d = K_{d_1} + K_{d_2}.$$

Константа диссоциации, выраженная через концентрации ионов, может быть использована для характеристики только слабых электролитов. В случае сильных электролитов, когда отклонения от идеального поведения становятся существенными, следует вместо концентрации ионов и молекул использовать величины их активностей. Например, для соляной кислоты



константа диссоциации при 25°C:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha(\text{H}^+) \cdot \alpha(\text{Cl}^-)}{\alpha(\text{HCl})} = 10^7 \text{ моль/л.}$$

Для бинарных электролитов, диссоциирующих по схеме



из выражения для константы равновесия легко получить следующую взаимосвязь константы диссоциации, степени диссоциации и концентрации электролита

$$K_{\text{д}} = \frac{C_{\text{М}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для очень слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$ и поэтому допустимо в знаменателе пренебречь ею по сравнению с 1. Тогда

$$K_{\text{д}} = C_{\text{М}} \cdot \alpha^2 \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_{\text{М}}}} \quad (9)$$

Зависимости (8) и (9) между α и $K_{\text{д}}$ являются математическим выражением закона разбавления, установленного в 1888 г. В. Оствальдом, в соответствии с которым степень диссоциации слабого электролита возрастает при снижении концентрации, т.е. при его разбавлении.

Ионные равновесия в растворах слабых электролитов можно смещать в ту или другую сторону. Чтобы сместить равновесие диссоциации вправо, надо понизить концентрацию ионов (разбавить водой) или повысить температуру. Для смещения равновесия влево (в сторону ассоциации) надо понизить температуру или повысить концентрацию одного из ионов, добавив сильный электролит, содержащий одноименные ионы. Например, в водном растворе аммиака имеется такое равновесие:



Если к этому раствору добавить NH_4Cl , который как сильный электролит практически полностью диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^- , то тем самым в исходном растворе повысится концентрация NH_4^+ и равновесие сместится влево.

Следовательно, при введении в раствор слабого электролита одноименных ионов степень диссоциации этого электролита уменьшается.

Наряду с константой диссоциации $K_{\text{д}}$, способность электролита диссоциировать на ионы, т.е. силу электролита, удобно характеризовать величиной $pK_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$. Например, для уксусной кислоты CH_3COOH $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а $pK_{\text{д}} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 4,75$. Чем меньше $pK_{\text{д}}$, тем сильнее электролит.

Так как при ступенчатой диссоциации суммарная $K_{\text{д}}$ равна произведению констант диссоциации всех ступеней, т.е. $K_{\text{д}} = K_{\text{д}_1} \cdot K_{\text{д}_2} \cdot K_{\text{д}_3} \cdot \dots$, то суммарный $pK_{\text{д}} = pK_{\text{д}_1} + pK_{\text{д}_2} + pK_{\text{д}_3} + \dots$