

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

1. **ЕЛЕКТРОЛІТИ** - це речовини, розчини або розплави, яких проводять електричний струм. Провідниками електричного струму є метали в твердому та розплавленому стані, водні розчини солей, лугів, кислот.

В той же час солі, основи в твердому стані, кислоти в рідкому та газоподібному стані, дистильована вода, прості сполуки неметалів (O_2 , Cl_2), більшість органічних речовин електричний струм не проводять.

2. **ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ** - це процес розпаду речовини на іони під час розчинення у воді чи іншому полярному розчиннику, або під час розплавлення.

Положення теорії електролітичної дисоціації (С.Арреніус).

1. Електроліти при розчиненні у воді чи розплавленні розпадаються на іони - позитивно та негативно заряджені. Сильні електроліти дисоціюють повністю, слабкі електроліти - частково.

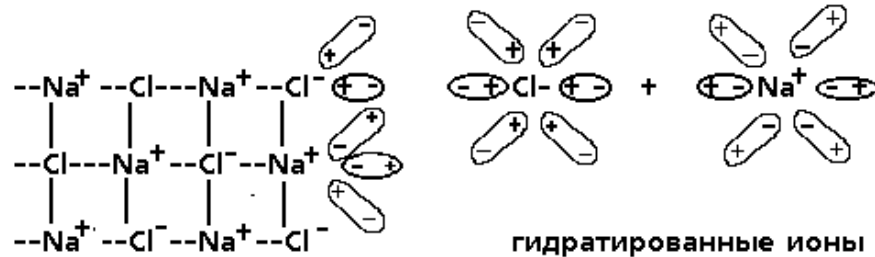
2. Під дією електричного поля позитивно заряджені іони рухаються до катоду (вони називаються катіонами), а негативно заряджені іони - до аноду (вони називаються аніонами).

3. Дисоціація це оборотний процес: паралельно з розпадом молекул на іони протікає протилежна реакція - об'єднання іонів в молекули (асоціація). Між цими процесами встановлюється динамічна рівновага.

4. Іони, що утворились, в водних розчинах оточені гідратною оболонкою.

3. МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ. ГІДРАТАЦІЯ ІОНІВ.

Причиною електролітичної дисоціації у водних розчинах є взаємодія молекул води з речовиною. Диполі води притягують іони, що знаходяться у вузлах ґраток кристалів і якщо сила взаємодії іонів з молекулами води перевищує силу зв'язків між іонами в кристалі то речовина розпадається на іони (приклад кристал $NaCl$). Полярні молекули (HCl , H_2SO_4) також можуть розриватися під дією молекул води.



У водних розчинах найкраще розпадаються сполуки з іонними зв'язками - солі, луги, і сполуки з сильнополярними ковалентними зв'язками (сильні неорганічні кислоти). Погано або зовсім не дисоціюють сполуки з малополярними або неполярними ковалентними зв'язками.

Іони відрізняються від нейтральних атомів чи молекул наявністю електричного заряду, хімічними властивостями. Наприклад, металічний натрій бурхливо розкладає воду, а іон натрію з водою не взаємодіє.

Кожен електроліт утворює катіони та аніони. Ці іони оточені полярними молекулами води - тобто гідратовані. Так, іон водню H^+ утворює іон гідроксонію - H_3O^+ ($H^+ + H_2O = H_3O^+$), або більш складні іони - $H(H_2O)_2^+$ (спрощено записують H^+). Набагато більше молекул води орієнтується навколо іонів літію, натрію, калію. Наявність гідратної оболонки перешкоджує об'єднанню іонів в недисоційовану молекулу.

1. Майже всі розчинні солі. Найкраще дисоціюють солі утворені однозарядними основами та кислотами (NaCl, NaBr, KI, NH₄Cl і т.д.).

2. Багато неорганічних кислот: H₂SO₄, HNO₃, HCl, HBr, HI, H₂MnO₄, HMnO₄, HIO₃, HBrO₃, HClO₃, HClO₄.

3. Основи лужних та деяких лужноземельних металів: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Середні електроліти - ступінь дисоціації - 5 - 30%. До них належать - H₃PO₄, H₂SO₃, HF, HCOOH та інші. Часто середні електроліти зараховують до сильних.

Слабкі електроліти - ступінь дисоціації менше 5%.

1. Малорозчинні солі - CaCO₃, CaSO₄, BaCO₃, BaSO₄, HgCl₂, AgCl і т.д.

2. Майже всі органічні кислоти

3. Деякі неорганічні кислоти - H₂CO₃, H₂S, HNO₂, H₂SiO₃, H₄SiO₄, HClO, HBrO, H₃AsO₃, H₃BO₃, HCN та інші.

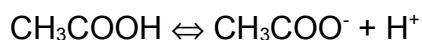
4. Всі основи, амфотерні гідроксиди, органічні аміни - Be(OH)₂, Mg(OH)₂, NH₄OH, Mn(OH)₂, Fe(OH)₂, Al(OH)₃, Cr(OH)₃, Zn(OH)₂, CH₃NH₂ та інші (за винятком основ лужних та деяких лужноземельних металів).

5. Вода

7. КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ (K).

Оскільки ступінь дисоціації залежить від концентрації електролітів, то використовують показник, який не залежить від концентрації - константу дисоціації (іонізації).

Це - відношення добутку рівноважних концентрацій іонів до рівноважної концентрації недисоційованих молекул. Наприклад, константа дисоціації оцтової кислоти



визначається за формулою:

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

в загальному вигляді

$$K = \frac{[\text{M}^+][\text{A}^-]}{[\text{MA}]}$$

Зі ступенем дисоціації константа з'язана рівнянням:

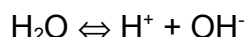
$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

де C - молярна концентрація;
 α - ступінь дисоціації в частках одиниці;
 αC - концентрація кожного з 2-х іонів;
 $(1-\alpha)C$ - концентрація недисоційованих молекул

Константа дисоціації не залежить від концентрації електроліту, але збільшується при підвищенні температури.

8. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ІОННИЙ ДОБУТОК ВОДИ

Вода, є слабким амфотерним електролітом і дисоціює на катіони водню та гідроксид-іони:



(взагалі реакція йде так: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$)

Константа дисоціації води це дуже маленька величина і при 25°C на іони розпадається тільки 10^{-7} моль/л молекул води. Константа дисоціації води описується формулою:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрацію недисоційованих молекул води можна не враховувати, оскільки ця величина є практично незмінною в порівнянні з незначною кількістю дисоціюючих молекул води. Тому в спрощеному вигляді константу дисоціації записуємо як **іонний добуток** води.

$$K_{\text{води}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (T=298\text{ K})$$

Іонний добуток води величина стала і залежить тільки від температури. При підвищенні температури дисоціація води, як більшості інших сполук, зростає, тому збільшується і іонний добуток води.

В чистій воді концентрація іонів водню дорівнює концентрації гідроксид-іонів - $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Розчин, в якому концентрації іонів водню та гідроксид-іонів однакові є **нейтральним**.

Якщо до нейтрального розчину додати кислоту, то концентрація іонів водню збільшиться. Внаслідок цього рівновага $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ зміститься в сторону утворення недисоційованих молекул води і концентрація гідроксид-іонів зменшиться у стільки разів у скільки зростає концентрація іонів водню. Наприклад, якщо $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ то $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$, але іонний добуток води залишиться тим же 10^{-14} .

Розчин, в якому концентрація іонів водню перевищує концентрацію гідроксид-іонів є **кислим**. Розчин, в якому концентрація гідроксид-іонів перевищує концентрацію іонів водню є **лужним**.

Оскільки іонний добуток води стала величина, то знаючи концентрацію одного іона легко можна знайти концентрацію іншого. Наприклад, знайдемо концентрацію іонів H^+ та OH^- в розчині HCl з концентрацією 0,01 моль/л ($\alpha = 100\%$). Концентрація іонів водню = 10^{-2} моль/л. Звідси концентрація гідроксид-іонів буде: $10^{-14} - 10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л.

Реакцію середовища звичайно виражають через концентрацію іонів водню, хоча можна виражати і через концентрацію гідроксид-іонів. Для зручності використовують показник рН.

Водневий показник (рН) - це від'ємний десятковий логарифм концентрації іонів водню.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Так, при концентрації водень-іонів = 10^{-3} моль/л, $\text{pH} = 3,0$, а при концентрації $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{pH} = -(\lg 3,0 + \lg 10^{-4}) = -0,47 + 4 = 3,53$.

В залежності від значення рН розрізняють **середовище**: нейтральне - $\text{pH} = 7,0$

слабокисле - $\text{pH} = 4,0-7,0$ (молоко - 6,6-6,9; томатний сік - 4,0-5,0)

сильнокисле - $\text{pH} = 0 - 3,0$ (шлунковий сік = 1 - 2; 0,1М HCl = 1,0).

слабколужне - $\text{pH} = 7,0 - 10,0$ (кров = 7,35 - 7,45; морська вода - біля 8)

сильнолужне - $\text{pH} = 11-14$ (25% аміак = 11,8; 0,1М NaOH = 13,0).

Визначення рН проводиться за допомогою індикаторів. Наприклад, фенолфталеїн при рН нижче 8,0 - безбарвний, а вище 8,0 стає малиновим; метилоранж до рН 3,0 має червоне забарвлення, а вище 3,0 - жовте, лакмус до рН 6,0 має червоне забарвлення, а вище 6,0 - синє. Більш точно рН вимірюється за допомогою спеціальних приладів - рН-метрів. Визначення рН має велике значення для хімії, агрохімії та медицини.

ВИЗНАЧЕННЯ pH РОЗЧИНІВ СИЛЬНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Вважають, що ступінь дисоціації сильних електролітів дорівнює одиниці. Тоді, при дисоціації кожної молекули кислоти утворюється кількість йонів водню, що дорівнює основності кислоти, а загалом

$$[\text{H}^+] = Z \cdot C$$

где Z — число еквівалентності кислоти (фактично — її основність)

C — молярна концентрація розчину кислоти.

Очевидно, що в розчинах сильних кислот концентрація водневих йонів дорівнюватиме нормальності розчину.

Подібним чином, для розчинів лугів

$$[\text{OH}^-] = Z \cdot C$$

где Z — число еквівалентності основи (фактично — її кислотність)

C — молярна концентрація розчину луку.

Очевидно, що в розчинах лугів концентрація гідроксид-йонів дорівнюватиме нормальності розчину.

ВИЗНАЧЕННЯ pH РОЗЧИНІВ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Для слабких електролітів дисоціація відбувається лише за першим ступенем. Концентрацію водневих йонів для розчинів слабких кислот можна знайти за виразом

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_a$$

де α — ступінь дисоціації кислоти

C_a — молярна концентрація кислоти у розчині

Оскільки ступінь дисоціації кислоти ривнянням $K_a = \frac{C \cdot a^2}{1 - a}$ пов'язана з константою дисоціації

а для слабких електролітів можна прийняти (враховуючи, що ступінь дисоціації не перевищує 0,05)

$$1 - \alpha \cong 1$$

то матимемо

$$K_a = C \cdot a^2$$

звідки

$$a = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

або ж

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}$$

Звертаємо увагу на те, що під коренем міститься константа дисоціації **кислоти**, і визначаємо за цією формулою концентрацію водневих йонів, тобто міру активної кислотності розчину.

Концентрацію водневих йонів для розчинів слабких основ можна знайти за виразом

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_b$$

де α — ступінь дисоціації основи

C_b — молярна концентрація основи у розчині
Оскільки ступінь дисоціації пов'язана з константою дисоціації основи рівнянням

$$K_b = \frac{C \cdot a^2}{1 - a}$$

а для слабких електrolітів можна прийняти (враховуючи, що ступінь дисоціації не перевищує 0,05)

$$1 - \alpha \cong 1$$

то матимемо

$$K_b = C \cdot a^2$$

звідки

$$a = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$$

або ж

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$$

Звертаємо увагу на те, що під коренем міститься константа дисоціації **ОСНОВИ**, і визначаємо за цією формулою концентрацію гідроксильних йонів, тобто міру активної лужності розчину.

Якщо прологарифмувати із зворотнім знаком рівняння для визначення концентрацій водневих або гідроксильних йонів, одержимо наступні залежності

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_a - \lg C)$$

де $pK_a = -\lg K_a$ - зворотній логарифм константи дисоціації **кислоти (!)**

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot (pK_b - \lg C)$$

де $pK_b = -\lg K_b$ - зворотній логарифм константи дисоціації **основи (!)**