

Лекція на тему:

Електролітична дисоціація кислот, солей та лугів

Розпад електролітів на іони під час розчинення у воді або розплавлення називається електролітичною дисоціацією.

Розглянемо розчинення у воді такої, наприклад, іонної сполуки, як хлорид натрію. Іони постійно здійснюють невеликі теплові коливання, але удержуються у вузлах кристалічної решітки, оскільки притягуються протилежно зарядженими іонами.

Як відомо, в молекулі води, зв'язки між атомами водню і атомом кисню ковалентні, полярні. Електронні пари, що зв'язують атоми зміщені від атому водню до атома кисню. Тому на атомах водню зосереджений частковий позитивний заряд, а на атомі кисню - негативний. Зв'язки кожного атома водню з киснем у молекулі води утворюють між собою, тому центри позитивний і негативних зарядів у молекулі не збігаються. Якщо врахувати лише взаємну перпендикулярність осей електронних хмар, утворених р-електр. атомів, то кут між зв'язками, що розглядаються становить 90° . Насправді такий кут 105° . Одна з причин збільшення кута - взаємне відштовхування однойменно заряджених атомів водню один від одного. Полярну молекулу води зображають у вигляді диполя, позначаючи заряди на полюсах знаками "+" і "-".

Коли кристал сам занурюють у воду, молекули води притягуються до іонів на поверхні кристала до позитивно заряджених іонів - своїми негативними полюсами, а до негативно заряджених іонів - позитивними полюсами.

Якщо іон відривається від поверхні кристала, він являється оточеним молекулами води, які притягуються до нього. Ці молекули води утворюють гідратну оболонку іона, що складається з 5 - 7, а то й більшої кількості молекул.

Іон оточений гідратною оболонкою називається гідратованим.

Отже, розчинення у воді твердої речовини з іонною кристалічною решіткою супроводжується виділенням теплоти в тому випадку, коли сума енергії гідратації всіх іонів у кристалі

більша від енергії, необхідної для розривання зв'язків між іонами. Властивості їхні помітно відрізняються від властивостей гідратованих іонів. У безводному сульфаті міді CuSO_4 негідровані іони Cu^{2+} і SO_4^{2-} - безбарвні, але від розчинення солі у воді іони Cu^{2+} гідратуються і забарвлюють в голубий колір. Воду, яка виходить з кристалів, називають кристалізаційною водою, а речовини, що містять кристалізаційну воду, називають кристалогідратами.

Поведінку електролітів у водному розчині вперше пояснив у 1887 році шведський вчений С. Арреніус. Розроблена ним теорія дістала назву "теорія електролітичної дисоціації". Після винаходу в 1800 р. гальванічно-го елемента італійцем А. Вольта вчені різних країн почали поглиблено вивчати хімічну дію електричного струму. Англієць В. Нікольсон і Н. Карлейль здійснили електроліз води, англієць Г. Деві у 1803 р. одержав лужні та лужно-земельні метали (К, Na, Ba, Ca, амальгами) електролізом розплавлених лугів і солей.

У 1830 р. англієць М. Фарадей відкрив закони електролізу. Він увів терміни, які й зараз широко вживаються (катод і анод, електроліт і неелектроліт, йон, катіон і аніон, електрохімічний еквівалент). Катодом він називав негативно заряджений електрод, анодом — позитивно заряджений електрод, електролітами — речовини, які розкладаються електричним струмом на йони. Однак останнє визначення було помилковим. Катіонами та аніонами він вважав йони, які роз-
ряджаються на катоді й аноді. Швед С. Арреніус у результаті експериментальних досліджень розробив теорію електролітичної дисоціації, за що йому в 1903 р. було присуджено Нобелівську премію. Він довів, що розклад речовин у розчині на йони відбувається й без дії електричного струму. У цей час Д. І. Менделєєв сформулював гідратну теорію розчинів, згідно з якою під час розчинення речовин відбувається сольватація — поєднання молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника, унаслідок чого утворюються сольвати (у водних розчинах — гідрати). На

перший погляд, ці дві теорії здавалися протилежними, але в 1888–1891 рр. працями російських учених

І. Каблукова і В. Кистяковського вони були об'єднані в одну сучасну теорію електролітичної дисоціації. Отже, механізм електролітичної дисоціації — це єдність протилежних процесів: сольватації та йонізації, йонізації та асоціації. У процесі сольватації утворюються нові хімічні зв'язки. Під час йонізації хімічні зв'язки руйнуються. Сольватація є причиною йонізації, йонізація є наслідком сольватації. У розплавах йонних речовин причиною руйнування кристалічних ґраток та йонізації речовини є температура, відповідна для кожної речовини (температура плавлення).

Електролітична дисоціація кислот

Між атомами в молекулах кислот, наприклад, соляної HCl , сірчаної H_2SO_4 , азотної HNO_3 , фосфорної H_3PO_4 існують полярні ковалентні зв'язки. Розглянемо поведінку у водному розчині молекули хлороводню HCl . Зв'язок між атомами в цій молекулі полярний ковалентний. Оскільки хлор більш електронегативний елемент, ніж водень, то електронна пара, що з'єднує атоми в молекулі, зміщена до атома хлору. Внаслідок цього в атомі хлору виникає частковий негативний заряд, а на атомі водню — позитивний заряд. Тому до молекули хлороводню у водному середовищі приєднуються диполі, тобто молекули води.

До атома водню HCl в молекулі, молекули води притягуються своїм негативним полюсом з боку атома кисню. У зовн. елект. шарі цього атома є дві неподілені електронні пари. Атом кисню, що підійшов, віддає цьому атому одну з двох своїх вільних електр. пар. В результаті взаємодії молекул хлороводню з молекулами води, електронна пара, якою атоми водню й хлору зв'язані між собою, майже повністю переходять до хлору. Зв'язок між ними стає іонним, і молекула HCl дисоціює на іони H^+ ; Cl^- .

Іон H^+ відрізняється від всіх інших іонів тим, що в них немає електронної оболонки, вони є протонами. Тому іони приєднуються до молекул води за рахунок електронної пари зовнішнього шару атома кисню.

Утворюється іон гідроксонію H_3O^+ в якому є 3 ковалентні зв'язки водню з киснем. Ці зв'язки утворилися по-різному: два — внаслідок спарювання електронів атома кисню з електронами атомів водню, а третій — приєднання протона до вільної електронної хмари атома кисню.

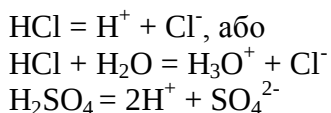
В останньому випадку атом кисню молекули води дає для утворення ковалентного зв'язку з протоном не один, а пару електронів: його називають донором, а протон — акцептором. Механізм такого утворення ковалентного зв'язку називається донорно-акцепторним.

Отже, у водному розчині молекули хлороводню дисоціюють на два гідратованих іони — іон гідроксонію H_3O^+ і хлорид-іон Cl^- .

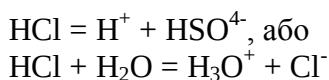
Рівняння дисоціації кислот, лугів і солей

Електролітичну дисоціацію виражають рівняннями, як і будь-які інші хімічні реакції. Записуючи ці рівняння, звичайно не зазначають формул молекул води, які приєднуються до іонів, бо в хімічних реакціях електролітів вони не беруть участь.

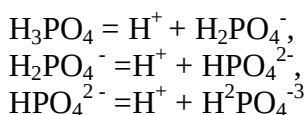
Рівняння дисоціації кислот записуються так:



Розглянемо дисоціацію кислот (сульфатної) як багатоосновної детальніше. По суті процес відбувається ступінчасто. Іони водню відщеплюються від молекул не одночасно, а послідовно:

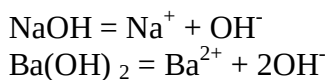


Аналогічно відбувається і дисоціація трьохосновної фосфорної кислоти:

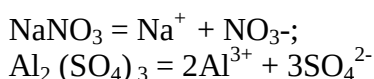


Отже, кислоти дисоціюють на іони водню і іони кислотного залишку. Дисоціація кислот за першим ступенем відбувається значно сильніше, ніж за другим. Це пов'язано тим, що позитивно заряджений іон H^+ відщеплюється від нейтральної молекули кислоти легше, ніж від негативно заряджених іонів.

Дисоціація лугів і солей відбувається в одну стадію. Внаслідок їх дисоціації утворюються іони металу та гідроксид іон.



Солі дисоціюють на іони металу і іони кислотного залишку.



Оскільки молекула - не кристал будь-якої речовини в цілому електронейтральні, та загальна сума зарядів позитивно заряджених іонів, що утворюються в результаті дисоціації, завжди дорівнюють загальній сумі зарядів негативно заряджених іонів.

Властивості розчинників електrolітів - властивості іонів.

Хлор отруйний, а в міру посолена їжа, крім користі, нашому організму не приносить. Але проста речовина Na складається з атомів натрію, а проста речовина хлор - з молекул Cl_2 . Розчин кухонної солі містить не атоми натрію Na^+ , а молекули хлору, а хлорид - іони Cl^- . Хімічна активність вільного натрію визначається наявністю в його атомах валентного електрона, що його віддає натрій, реагуючи з водою, з виділенням водню і перетворенням в іон Na^+ .

Хімічна активність Cl_2 , зокрема отруйність, пов'язана з тим, що його молекули порівняно легко розпадаються на атоми, а в атомі хлору не вистачає одного електрона у зовнішньому електронному шарі до його завершення.

У хлорид-іонах, що містяться в кристалах кухонної солі, і її розчині, зовнішній електричний шар заповнений. Тому хімічні властивості хлорид-іонів, зовсім інші, ніж властивості вільного хлору: хлорид іони Cl^- на відміну від молекул хлору, безбарвні, не мають ніякого запаху і неотруйні.

Кислоти дисоціюють на іони водню і іони кислотного залишку. Отже розчини всіх кислот містять один і той самий вид іонів - іон H^+ .

Луги дисоціюють на іони металу і гідроксид - іони. Тому розчини всіх лугів містять один і той самий вид іонів гідроксид-іони OH^- . Леткість розчинів лугів на дотик, дія на лакмус,

роз'їдання рослинний і тваринних тканин - все це властивості не молекул лугів, а гідроксид-іонів, які є у їхніх розчинах.

Гідратовані іони Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} - безбарвні, а тому і розчини солей безбарвні NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3 , Na_2SO_4 .

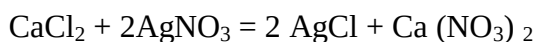
Є й забарвлені іони. Будь-яка розчинна сіль міді, розчиняючись у достатній кількості води, утворює розчини однаково голубого кольору. Цього гідратованого забарвлення - гідратовані іони Cu^{2+} .

Позитивно заряджені іони називаються катіонами, а негативно заряджені іони - аніонами. Сильні електроліти у водних розчинах практично цілком розпадаються на іони. Тому всі властивості водних розчинів сильних електролітів - це властивості іонів, що в них містяться.

У розчинах слабких електролітів, крім іонів, є недисоційовані молекули. Вони зумовлюють індивідуальні властивості таких розчинів, тобто властивості тільки одного електроліту.

Реакції обміну

Кожна хімічна властивість, що проявляється сильними електролітами в розчинах - це властивість іонів, на які він розпався. А тим часом реакції обміну між електролітами у водному розчині ми раніше зображали молекулярними рівняннями, не враховуючи того, що в цих реакціях беруть участь не молекули електроліту, і іони, на які він дисоційований. Змішуючи розчини хлориду кальцію і нітрату срібла, ми спостерігаємо утворення осаду хлориду срібла AgCl , а в розчині залишається нітрат кальцію.

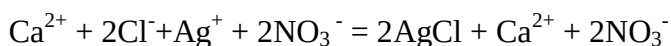


Обидві вихідні солі - сильні електроліти і в розчині повністю дисоційовані:

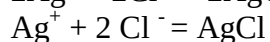
CaCl_2 - на іони Ca^{2+} і іони Cl^- ,

AgNO_3 на іони Ag^+ і NO_3^- .

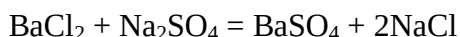
Одна з солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ лишається в розчині дисоційованою на іони Ca^{2+} і NO_3^- :



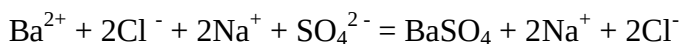
Такий запис називають повним іонним рівнянням:



Змішуючи розчини хлориду барію та сульфату натрію, ми спостерігаємо випадання осаду сульфату барію:



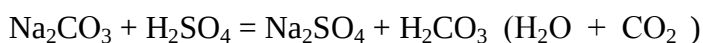
Повне рівняння реакції записуємо так:



Виключивши з рівняння знаки іонів Na^+ і Cl^- , що не брали участі в реакції, дістанемо скорочене іонне рівняння.

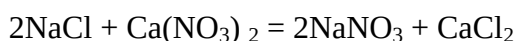
Таким чином, загальна властивість сульфатної кислоти й усіх її розчинних солей утворювати при взаємодії з солями барію осад, що не розчиняються ні у воді, ні в кислотах, є властивістю іонів кислотного залишку SO_4^{2-} .

Від вливання в розчин солі вугільної кислоти, наприклад, карбонату натрію, розчину сильної, наприклад, сульфатної кислоти в результаті реакції обміну теж повинні утворитися сіль - сульфат натрію і вугільна кислота H_2CO_3 . Розчин наче закипає наповнюючись бульбашками вуглекислого газу, що із нього виділяється.

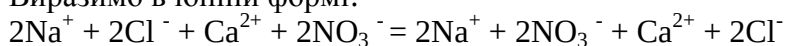


Реакції обміну в розчинах електролітів відбувається тільки в тих випадках, коли в результаті їх утворюється малодисоціююча речовина або речовина яка виходить з розчину у вигляді осаду чи газу.

Якщо в реакції беруть участь тільки сильні електроліти, то реакція обміну в розчині не перебігає:



Виразимо в іонній формі:



Усі реакції обміну в розчинах електролітів відбуваються в напрямі зв'язування іонів.

Отже, взаємодію іонів у розчині називають йонною реакцією обміну.

У розчинах електролітів вона відбувається лише в тому разі, якщо серед утворених речовин будуть малорозчинні або газоподібні сполуки чи вода.

Тобто, реакції обміну відбуваються до кінця за таких умов:

- 1) якщо утворюється осад;
- 2) якщо виділяється газ;
- 3) якщо утворюється вода або інший слабкий електроліт.

Одним з основних понять теорії розчинів є ступінь дисоціації.

Ступінь дисоціації - відношення числа молекул електроліту, що розщепились у розчині на йони, до загального числа молекул у розчині.

Залежно від ступеня дисоціації електроліти бувають сильні та слабкі.

Ступінь дисоціації вимірюють у частках від одиниці або у відсотках. Якщо ступінь дисоціації дорівнює 0,5 %, значить, половина всіх молекул розпалася на йони, якщо 1 або 100 % — розклалися всі молекули. Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненого електроліту й розчинника, концентрації розчину, температури. Тому разом зі ступенем дисоціації електроліту завжди слід указувати його концентрацію та температуру.

Наприклад, ступінь дисоціації 0,05М розчину сульфатної кислоти за температури 18 °С дорівнює 58 %. Електроліти, ступінь дисоціації яких навіть у відносно концентрованих розчинах великий (понад 30 %), називають сильними. Сильні електроліти практично повністю дисоціюють на йони в розчинах будь-якої концентрації. Сильними електролітами є більшість солей, кислоти - HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI та луги NaOH , KOH , CaOH_2 , BaOH_2 .

Електроліти, ступінь дисоціації яких навіть у розчинах малий (менший 3 %), називаються слабкими. До них належить переважна більшість органічних і деяких неорганічних кислот (HClO , H_2S , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HClO та ін.), нерозчинні гідроксиди металів, вода, амоній гідроксид. Електроліти, ступінь дисоціації яких дещо більший — 3 %

H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, але їх здебільшого відносять до слабких електролітів

Константа дисоціації

Для порівняння сили слабких електролітів частіше, ніж ступінь дисоціації, використовують константу дисоціації, оскільки вона, на відміну від ступеня дисоціації, не залежить від концентрації електроліту. У водних розчинах слабкі електроліти дисоціюють частково. Між молекулами та йонами слабого електроліту в розчині встановлюється хімічна рівновага.

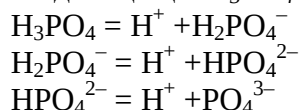
Константа дисоціації електроліту - це фізична величина, що дорівнює відношенню добутку концентрацій йонів, на які дисоціював електроліт, до концентрації недисоційованих молекул електроліту. Цю константу називають ще константою йонізації. Константа дисоціації електроліту залежить від температури, природи електроліту та розчинника, але незалежить від їх концентрацій. Вона є кількісною характеристикою сполук. Чим більша константа дисоціації, тим сильніше дисоціює електроліт.

Завдання.

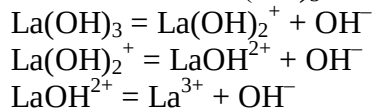
Складіть рівняння електролітичної дисоціації таких сполук:

- HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄,
- HNO₂, H₂SO₃, H₃PO₄,
- HClO, HClO₂, H₂S, H₂CO₃, H₂SiO₃,
- HCOOH, CH₃COOH, H₂C₂O₄, C₆H₅COOH,
- NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂, NH₄OH,
- NaBr, K₂SO₄, Na₃PO₄, Al₂(SO₄)₃, Ba(NO₃)₂, (NH₄)₂S, KAl(SO₄)₂, CaOCl₂,
- KHCO₃, RbHSO₄, NH₄HS, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, MgOHNO₃, AlOHCl₂,
- CH₃COONa, (CH₃COO)₂Mg, Na₂C₂O₄
- [Ag(NH₃)₂]Cl, Na[Al(OH)₄], K₂[Zn(OH)₄], Na₃[Cr(OH)₆]

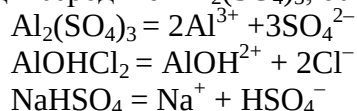
Приклад 1. Ступінчаста дисоціація H₃PO₄



Приклад 2. Ступінчаста дисоціація La(OH)₃



Приклад 3. Дисоціація середньої Al₂(SO₄)₃, основної AlOHCl₂ і кислій NaHSO₄ солей



Література

1. *Архипов В. Н.* Задачи и упражнения по неорганической химии.— М.: Высшая школа, 1990.— С. 30–35.
2. *Васюченко С. И.* Химия.— М.: Высшая школа, 1986.— С. 15–20.
3. *Макареня А. А.* Повторим химию.— М.: Высшая школа, 1989.— С. 43–49.
4. *Пилипенко А. Г.* Довідник з елементарної хімії.— К.: Наукова думка, 1985.— С. 48–54.
5. *Сухан В. В.* Хімія.— К.: Либідь, 1995.— С. 144–146.
6. *Хомченко Г. П.* Химия для поступающих в вузы.— М.: Высшая школа, 1989.—

С. 115–117.

7. *Хомченко Г. П.* Хімія.— К.: Вища школа, 1991.— С. 79–83.