

Тема 7. «Теория электролитической диссоциации»

План лекции:

1. Диссоциация неорганических веществ в воде

2. Реакции в растворах

Прим: под запись всё, что отмечено фигурной скобкой и выделено серым цветом, остальное – по желанию.

1. Диссоциация неорганических веществ в воде

Идея о распаде вещества в растворе на ионы была высказана С. Аррениусом в 1887 году. Однако в отличие от Менделеева Сванте Аррениус рассматривал процесс распада вещества в растворах как чисто физический процесс смешения двух и более соединений. Интересно, что долгое время физическая и химическая теория растворов противопоставлялись друг другу. Каждая из этих теорий находила экспериментальные подтверждения и, казалось, имела право считать себя обобщением опыта. Это противостояние двух теорий продолжалось до последнего десятилетия 19 века, пока И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский в 1891 году не предложили объединить обе теории и рассматривать растворение как совокупность процессов распада вещества и его взаимодействия с водой (гидратацией).

Таким образом, в настоящий момент теория электролитической диссоциации (ТЭД) представляет собой синтез идей Менделеева и Аррениуса и рассматривает растворение как физико-химический процесс сольватации, диссоциации и ионизации растворённого вещества. Центральные определения ТЭД:

1. Процесс распада вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**;

2. Вещества, которые в водных растворах или расплавах диссоциируют на ионы и растворы которых проводят электрический ток, называются **электролитами**.

Положения ТЭД:

1. Электролиты при растворении или расплавлении распадаются на ионы;

2. В растворе электролитов сольватированные (гидратированные) ионы движутся хаотически. При пропускании через раствор электрического тока **катионы (+)** двигаются к положительному катоду, а **анионы (-)** – к отрицательному аноду;

3. Диссоциация (ионизация) – процесс обратимый;

4. Процесс растворения вещества складывается из: сольватации, диссоциации и ионизации.

Сольватация – процесс образования сольватов, комплексных соединений вещества и воды.

Диссоциация – распад вещества на составляющие его атомы и атомные группы с зарядом или без него.

Ионизация – процесс образования заряженных частиц из нейтральных молекул.

Все эти три процесса с виду имеют схожую природу, но не являются тождественными друг другу. Например, при растворении углеводов (сахароза, глюкоза, фруктоза) наблюдается процесс взаимодействия воды с молекулами веществ – сольватация, – но ток эти растворы не проводят, то есть при растворении не образуются ионы.

В то же время диссоциация может протекать как в растворе, так и вне его. Так, известен процесс термической диссоциации вещества, когда при высоких температурах оно сначала разрушается до более простых веществ, затем – до положительных ядер и свободных электронов (в плазме). Диссоциация может протекать по двум путям:

1. С образованием свободных радикалов или атомов, если каждый атом при разрыве связи сохранил свой электрон из химической связи при себе;
2. С образованием ионов, если более электроотрицательный атом «забрал» электрон у менее электроотрицательного атома при разрыве химической связи (рис. 1).

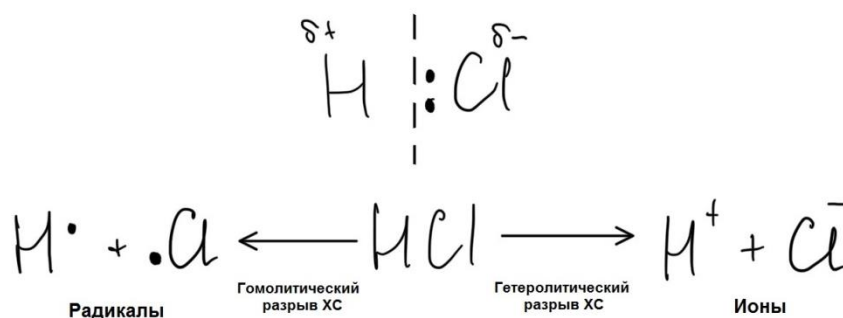


Рисунок 1. Варианты диссоциации молекулы соляной кислоты

Образование ионов при разрыве химической связи, в том числе в растворах возможно благодаря полярности молекул. Например, в молекуле HCl атом хлора более электроотрицателен, поэтому он притягивает к себе общую электронную пару. Вследствие этого его атом приобретает частично отрицательный заряд, а атом водорода – частично положительный. Когда происходит распад вещества, он может «оставить» эту общую электронную пару себе, и при этом образуется анион хлора с отрицательным зарядом за счёт «лишнего» электрона и катион водорода с положительным зарядом за счёт утраченного электрона.

Ионизация тоже может происходить не только при растворении веществ в воде, но и в газах под действием температур, электрического поля и ионизирующего электромагнитного излучения (рисунок 2).

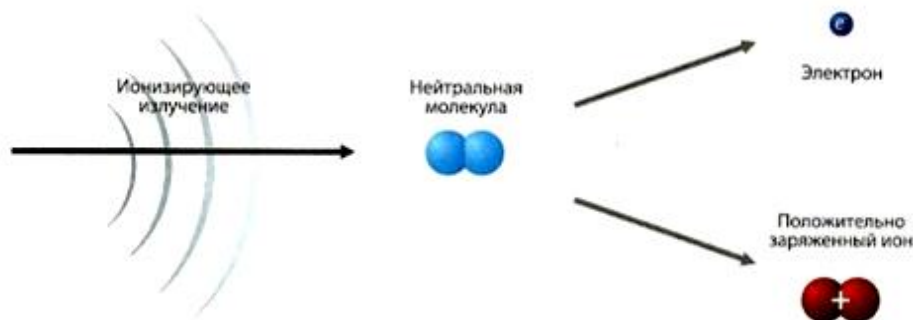


Рисунок 2. Ионизация электромагнитным излучением

Таким образом, все три характерных для растворения процесса могут существовать и отдельно друг от друга.

Механизмы растворения веществ с ионной и ковалентной кристаллической решёткой различны. Так как ионные вещества уже содержат в узлах кристаллической решётки положительно и отрицательно заряженные частицы, электролиты образуются за

счёт распада, то есть диссоциации вещества. Ковалентные соединения, в частности, кислоты, перед диссоциацией поляризуются растворителем – водой (рисунок 3).

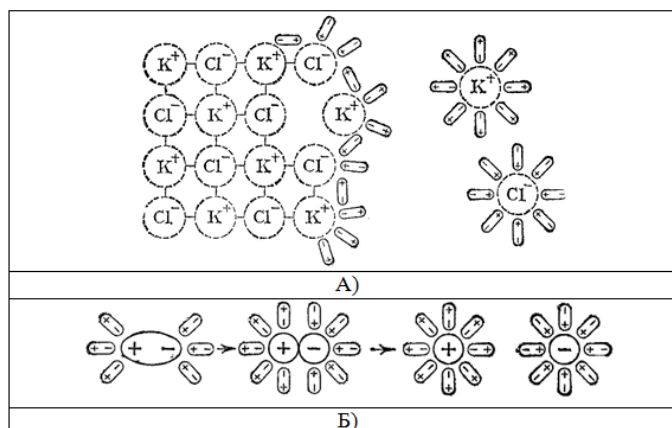
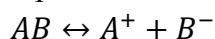


Рисунок 3. Процессы растворения веществ с разным типом связи: А – с ионной, Б – с ковалентной

Поляризация ковалентной молекулы происходит следующим образом. При попадании вещества в водный раствор молекулы растворителя – полярной воды – выстраиваются вблизи вещества особым образом: у отрицательного атома (например, у хлора в хлороводородной кислоте) они ориентируются к нему положительной частью (атомами водорода), у положительного атома (водорода в HCl) вода ориентируется к нему атомом кислорода. При этом сами атомы за счёт электростатического взаимодействия начинают отдаляться друг от друга до тех пор, пока их взаимное действие друг на друга не прекратится (за этим последует разрыв химической связи). Данный процесс был подробно описан и проиллюстрирован в теме 6.

Рассмотрим уравнение процесса распада вещества в растворе:



Это общая запись **уравнения электролитической диссоциации**. Образующиеся в ходе такого распада **катионы** и **анионы** под действием электромагнитного поля движутся к катоду и аноду, опосредуя тем самым электропроводность раствора.

Растворение вещества является **равновесным и обратимым процессом**, то есть в **растворе всегда одновременно существуют и молекулы недиссоциированные, и ионы, образующиеся в результате распада, а реакции соединения и распада протекают одновременно**. Иными словами, нельзя сказать, что в растворе вещество всегда распадается нацело.

Количественно диссоциация электролита на ионы в растворе характеризуется **степенью диссоциации, α** , равной отношению числа продиссоциировавших молекул $n_{\text{дисс}}$ к исходному числу молекул $n_{\text{исх}}$:

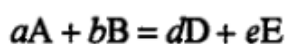
$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{исх}}} \times 100\%$$

Степень диссоциации (ионизации) α численно выражается либо в долях единицы, либо в процентах. Если $\alpha = 1$ (т. е. 100 %), то все исходные частицы в растворе распались на ионы; если $\alpha < 1$ (т. е. меньше 100 %), то не все исходные частицы распались на ионы, а только часть их. Соответственно, по способности к диссоциации электролиты разделяют на **сильные** и **слабые**. Сильные электролиты распадаются на ионы более чем на 30%. Это

– большинство солей, сильные кислоты, сильные основания. Слабые электролиты в растворах диссоциированы лишь частично. Это – слабые кислоты, слабые основания, комплексные соединения (их внутренняя сфера), некоторые соли (см. Приложения).

Степень распада соединений в растворе прямо связана с понятием силы кислот и оснований. Так, по ТЭД кислоты – это соединения, отдающие протон водорода при растворении, а основания – гидроксильную группу; и они тем сильнее, чем больше отдают своих групп, то есть чем лучше диссоциируют в воде.

К равновесию между ионами и недиссоциированными молекулами можно применить **закон действующих масс**. Его современная формулировка: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Так, для протекающей в растворе реакции:



скорость прямой реакции равна:

$$v_1 = k_1 \times c_A^a \times c_B^b$$

а скорость обратной реакции:

$$v_2 = k_2 \times c_D^d \times c_E^e$$

где k – коэффициенты пропорциональности (константы скорости прямой и обратной реакций), постоянные при данной температуре;

c_A и c_B – концентрации (в данный момент времени) исходных веществ А и В;

c_d и c_e – концентрации (в данный момент времени) продуктов реакции D и E;

a, b, d, e – стехиометрические коэффициенты.

Рано или поздно при неизменных условиях в данной системе наступит равновесие, то есть прямая и обратная скорости сравняются, и количество продуктов и реагентов перестанет изменяться. Как видно из уравнения, при заданных условиях такое равновесие достигается при достижении определённого соотношения концентраций продуктов и реагентов. В этом случае $k_1 = k_2$, так что мы можем установить **константу равновесия**:

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e}{c_A^a c_B^b}$$

Физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

При переходе от общих формул и выражений к частным, мы можем получить константу для процесса диссоциации, например, серной кислоты:

$$H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$
$$K_d = \frac{c(H^+)^2 \times c(SO_4^{2-})^1}{c(H_2SO_4)^1}$$

Для упрощения записи вместо выражения $c(H^+)$ используют запись $[H^+]$. Тогда уравнение принимает вид:

$$K_d = \frac{[H^+]^2 \times [SO_4^{2-}]^1}{[H_2SO_4]^1}$$

Выражение выше является **константой диссоциации вещества**. Её величина зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры, но не зависит от

концентрации раствора. Иными словами, она характеризует собственную способность данного вещества распадаться на ионы: чем выше K , тем легче электролит диссоциирует.

Таким образом, константа диссоциации позволяет химику сравнить силу кислот и оснований. Например, при исследовании таблиц с константами диссоциации (см. Приложения) и сравнении с рисунком 4 можно удостовериться, что серная, азотная и соляная кислота хорошо диссоциируют и действительно могут считаться сильнее, чем фосфорная и азотистая. То есть, если

$K_d > 0 \Rightarrow$ преобладает прямая реакция, продуктов реакции в растворе больше, чем исходного вещества, электролит сильный

$K_d < 0 \Rightarrow$ преобладает обратная реакция, исходного вещества в растворе больше, чем продуктов, электролит слабый

Все электролиты по значению КЭД можно поделить на группы следующим образом:

$K_d > 10^{-2}$ – сильные электролиты;

$10^{-2} < K_d < 10^{-4}$ – умеренно слабые электролиты;

$10^{-5} < K_d < 10^{-9}$ – слабые электролиты;

$K_d < 10^{-9}$ – очень слабые электролиты.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

$H_2SO_4 \leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$ $K_d = 1 \times 10^3$ (равновесие смещено вправо, в сторону продуктов)

$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ $K_d = 1,15 \times 10^{-2}$ (равновесие смещено влево, в сторону реагентов)

$H_3PO_4 \leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$ $K_d = 7,1 \times 10^{-3}$

$H_2PO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$ $K_d = 6,2 \times 10^{-8}$

$HPO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$ $K_d = 5,0 \times 10^{-13}$

Многокислотные основания часто диссоциируют нацело:

$Mg(OH)_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$ $K_d = 2,5 \times 10^{-3}$

Но не всегда:

$Fe(OH)_3 \leftrightarrow FeOH^{2+} + 2OH^-$ $K_d = 1,8 \times 10^{-11}$

$FeOH^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + OH^-$ $K_d = 1,35 \times 10^{-12}$

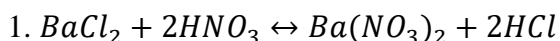
Из приведённых выше примеров видно, что константа диссоциации позволяет определить не только силу кислоты, но и предсказать, какие ионы будут представлены в растворе в наибольшем количестве. Например, исходя из значений константы для фосфорной кислоты, можно предсказать, что чаще всего мы в растворе встретим дигидрофосфат-анион, а фосфат-анион будет представлен в чрезвычайно малом количестве. Так можно объяснить существование кислых, основных, двойных и смешанных солей.

2. Реакции в растворах

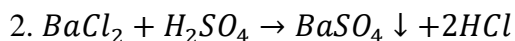
Специфическое состояние вещества в растворах обуславливает возможность протекания множества химических реакций, которые в твёрдых телах не наблюдаются. Как правило, те реакции, которые рассматриваются в курсе химии (за исключением спец.разделов) протекают именно в растворах и представляют собой реакции ионного обмена.

Реакции ионного обмена – химические реакции, протекающие между ионами в растворах. К ним относятся реакции обмена, замещения, соединения и окислительно-восстановительные реакции.

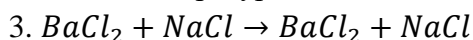
Рассмотрим такие взаимодействия:



Здесь продуктом ионного обмена является нитрат бария, который, согласно справочным данным, растворим в воде при нормальных условиях.

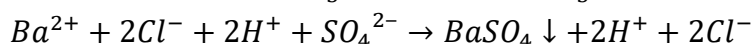
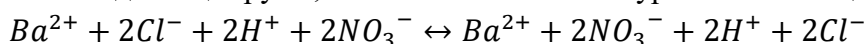


Здесь продуктом ионного обмена является сульфат бария, который крайне плохо растворим в воде в широком диапазоне температур.

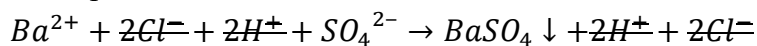


Здесь продуктом ионного обмена будет хлорид бария. Так как атомы одного элемента, а, соответственно, и его ионы друг от друга не отличаются в химическом смысле, в результате обмена не будет образовываться принципиально новое химическое соединение. По этой причине говорят, что такой реакции не существует.

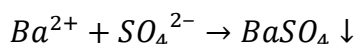
Полученные уравнения называются **молекулярными уравнениями**, поскольку все формулы веществ написаны в виде молекул. Если учитывать то, что в процессе растворения эти соли диссоциируют, можно записать те же уравнения в следующем виде:



Полученные уравнения носят название **полных ионных уравнений**, так как в них указаны все ионы, присутствующие в растворе, где протекает реакция. Если представить химическое уравнение как математическое (которым оно, по сути, и является), можно в соответствии с правилами линейной алгебры сократить те члены уравнений, которые встречаются с обеих сторон от знака « \Leftrightarrow »:

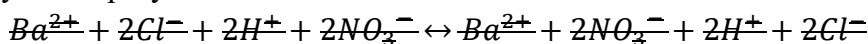


или можно записать:



Так можно получить **сокращённое ионное уравнение**.

Рассмотрим уравнение 2. Если попытаться сократить одинаковые ионы, мы получим следующий результат:



Про такие случаи обычно говорят, что реакция не происходит, поскольку в растворе одновременно существуют все ионы, не соединяясь в какое-либо вещество.

Таким образом, мы подошли к критериям протекания химических реакций. В целом, можно сказать, что в растворе произошло взаимодействие, если образовался какой-то продукт, не переходящий в воду. К таким продуктам относят:

1. Нерастворимые вещества;
2. Малорастворимые вещества или слабые электролиты (в т. ч. H_2O);
3. Газообразные или летучие вещества;

Когда в результате реакции образуются нерастворимые соединения и газы, реакции считаются **необратимыми**. Когда в результате взаимодействия образуются малорастворимые вещества и слабые электролиты, реакции считаются **обратимыми**.

Приложения

Таблица 1. Константы диссоциации кислот (298,15 К)

Название	Формула	K_1	K_2	K_3
Азотистая	HNO_2	$6,9 \times 10^{-4}$		
Азотная	HNO_3	$4,36 \times 10$		
Алюминиевая	H_3AlO_3	$2,0 \times 10^{-11}$		
Борная	H_3BO_3	$7,1 \times 10^{-10}$		
Бромная	HBrO_4	$\sim 10^8$		
Бромноватая	HBrO_3	$2,0 \times 10^{-1}$		
Бромноватистая	HBrO	$2,2 \times 10^{-9}$		
Бромоводородная	HBr	1×10^9		
Германиевая	H_4GeO_4	$7,9 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-13}$	
Иодная	H_5IO_6	$2,45 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-15}$
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \times 10^{-1}$		
Иодноватистая	HIO	$2,3 \times 10^{-11}$		
Иодоводородная	HI	1×10^{11}		
Марганцовая	HMnO_4	$\sim 10^8$		
Марганцовистая	H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$	$7,1 \times 10^{-11}$	
Мышьяковая	H_3AsO_4	$5,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-7}$	3×10^{-12}
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \times 10^{-10}$	3×10^{-14}	
Селенистая	H_2SeO_3	$1,8 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-9}$	
Селенистоводородная	H_2Se	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-11}$	
Селеновая	H_2SeO_4	1×10^3	$1,2 \times 10^{-2}$	
Серная	H_2SO_4	1×10^3	$1,15 \times 10^{-2}$	
Сернистая	H_2SO_3	$1,4 \times 10^{-2}$	$6,2 \times 10^{-8}$	
Сероводородная	H_2S	$1,0 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-13}$	
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-2}$	
Угольная	H_2CO_3	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-11}$	
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$7,1 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	$6,8 \times 10^{-4}$		
Хлористая	HClO_2	$1,1 \times 10^{-2}$		
Хлорная	HClO_4	$\sim 10^8$		
Хлорноватая	HClO_3	$\sim 10^3$		
Хлорноватистая	HClO	$2,95 \times 10^{-8}$		
Хлороводородная	HCl	10^7		
Хромовая	H_2CrO_4	$1,6 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-7}$	

Таблица 2. Константы диссоциации оснований (298,15 К)

Формула	K ₁	K ₂	K ₃
LiOH	$6,8 \times 10^{-1}$		
NaOH	5,9		
AgOH	$5,0 \times 10^{-3}$		
NH ₄ OH	$1,76 \times 10^{-5}$		
Ba(OH) ₂		$2,3 \times 10^{-1}$	
Be(OH) ₂		$5,0 \times 10^{-11}$	
Fe(OH) ₂		$1,3 \times 10^{-4}$	
Cd(OH) ₂		$5,0 \times 10^{-3}$	
Ca(OH) ₂		$4,0 \times 10^{-2}$	
Co(OH) ₂		$4,0 \times 10^{-5}$	
Mg(OH) ₂		$2,5 \times 10^{-3}$	
Mn(OH) ₂		$5,0 \times 10^{-4}$	
Cu(OH) ₂		$3,4 \times 10^{-7}$	
Ni(OH) ₂		$2,5 \times 10^{-5}$	
Pb(OH) ₂	$9,6 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-8}$	
Sr(OH) ₂		$1,5 \times 10^{-1}$	
Zn(OH) ₂		$4,0 \times 10^{-5}$	
Al(OH) ₃		$1,4 \times 10^{-9}$	
Fe(OH) ₃		$1,8 \times 10^{-11}$	$1,35 \times 10^{-12}$
Cr(OH) ₃			$1,0 \times 10^{-10}$