

# Электролитическая диссоциация

Лекция 14 по курсу «Общая и неорганическая  
ХИМИЯ»



# Электролиты и неэлектролиты

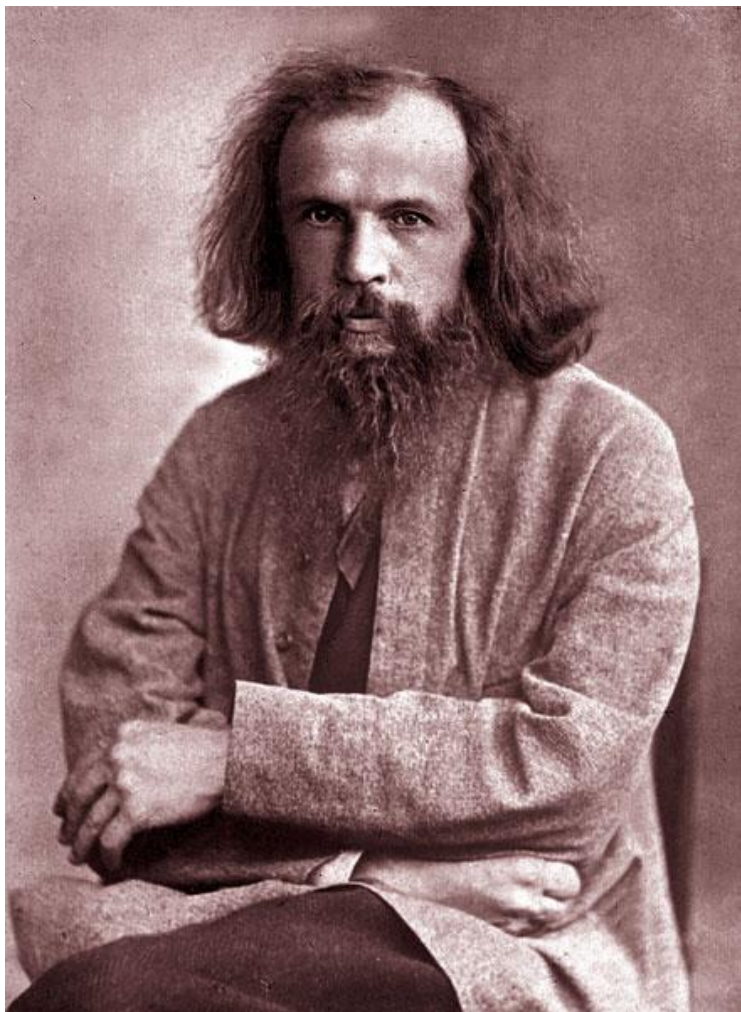


- Соли
- Кислоты
- Щелочи



- Простые вещества-неметаллы
- Органические водорастворимые вещества (кроме кислот, аминов, солей)

# Две теории растворов



**Д.И.Менделеев**

## Химическая теория

«Рассуждение о соединении спирта с водой», 1861

«Растворы – химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным веществом»

# Две теории растворов

## Теория электролитической диссоциации



**С.Аррениус**

- «Электролиты в растворах состоят частично из **диссоциированных** молекул, число которых *растет* при разбавлении раствора;
- Образующиеся при диссоциации молекул **ионы** определяют специфические физические и химические свойства растворов электролитов;
- В бесконечно разбавленных растворах молекулы существуют **только** в виде ионов;
- Вещество в растворе тем более **активно**, чем больше оно диссоциировано на ионы».

# Физико-химическая теория растворов

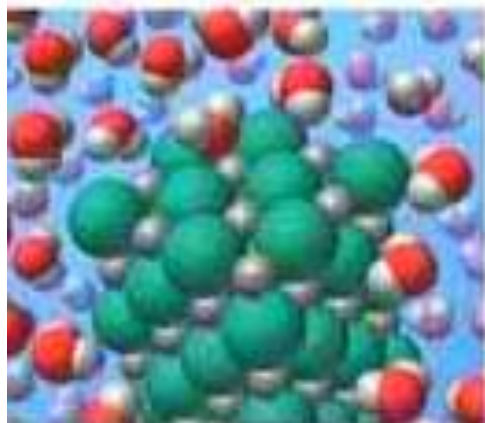


Ионизация =  
диссоциация  
+  
гидратация

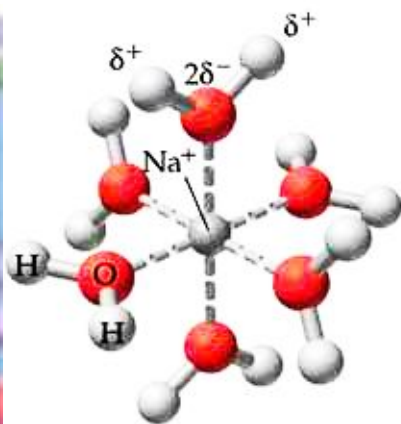


В.А.Кистяковский

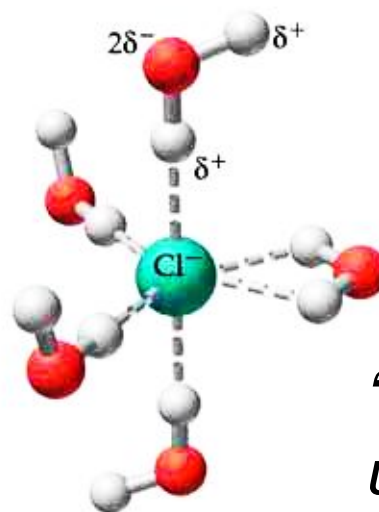
И.А.Каблуков



Ионизация



Гидратированные ионы

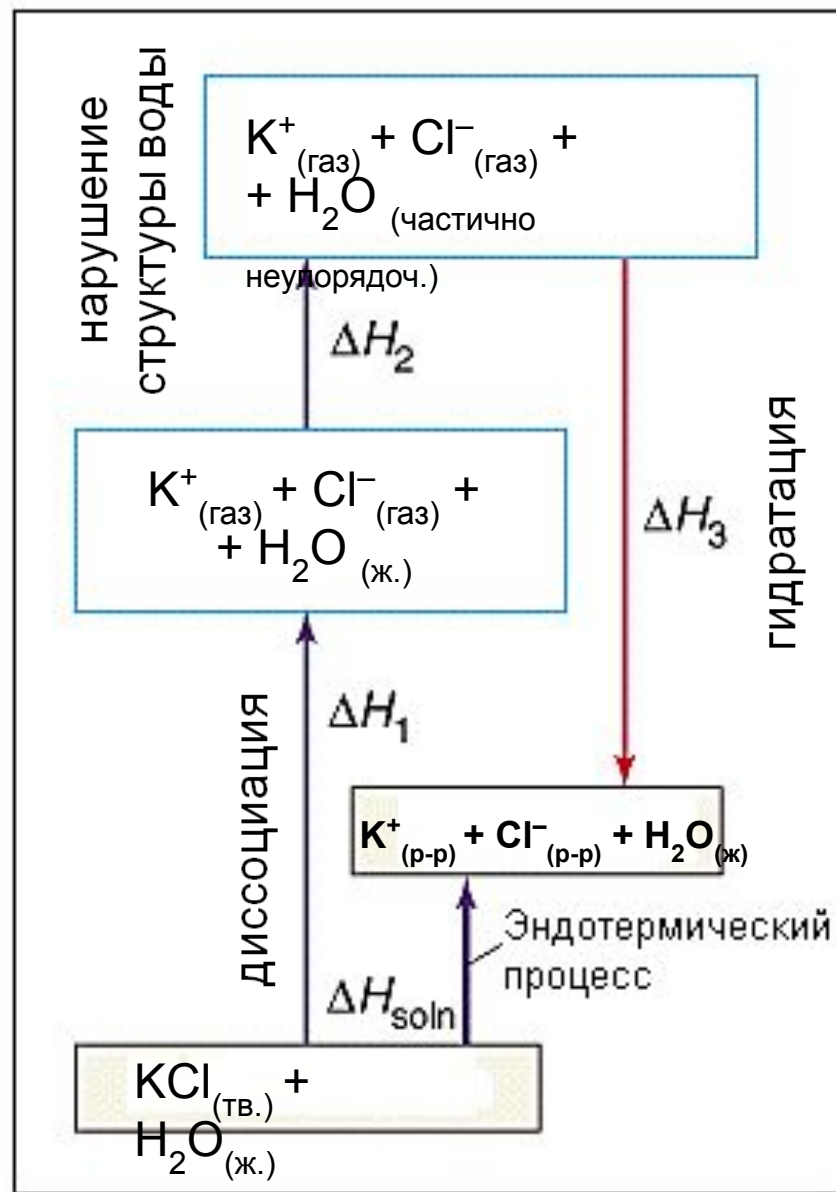
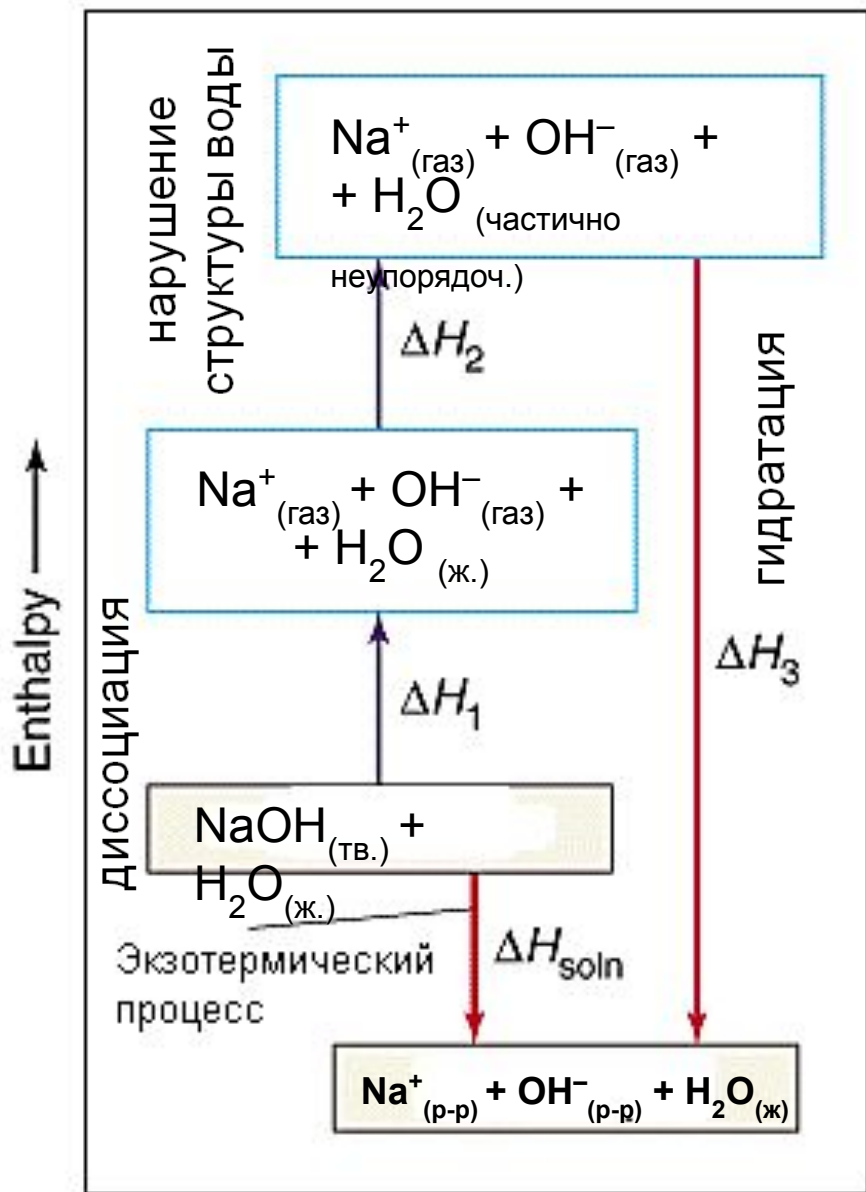


(прототип  
Рассеянного с  
Бассейной)

*“...лопа колбнула,  
и кусочек глаза  
попал в стекло”.*



# Энергетика диссоциации

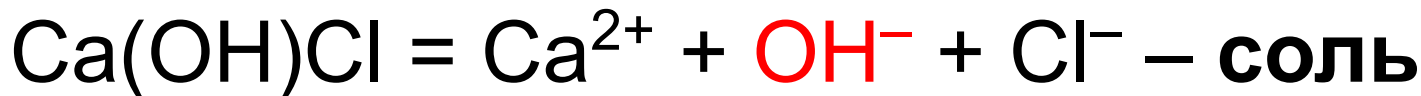
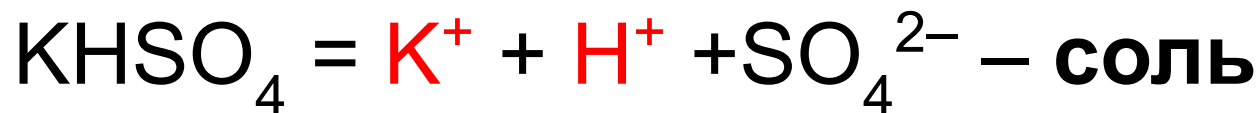


# Кислоты, основания, соли

**Кислота:** катионы при диссоциации – **только**  $\text{H}^+$

**Основание:** анионы при диссоциации – **только**  $\text{OH}^-$

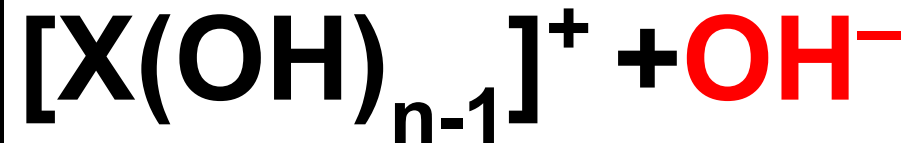
**Соль:** любые другие катионы **и** анионы



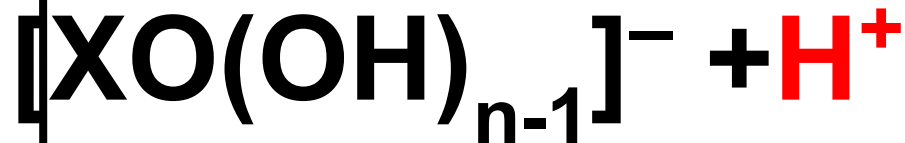
# Амфотерные гидроксиды



n

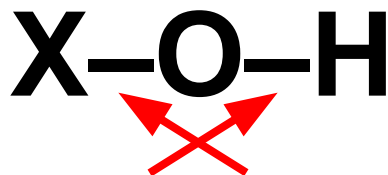


Диссоциация по  
основному типу



Диссоциация по  
кислотному типу

От чего зависит?



Какая из связей полярнее?

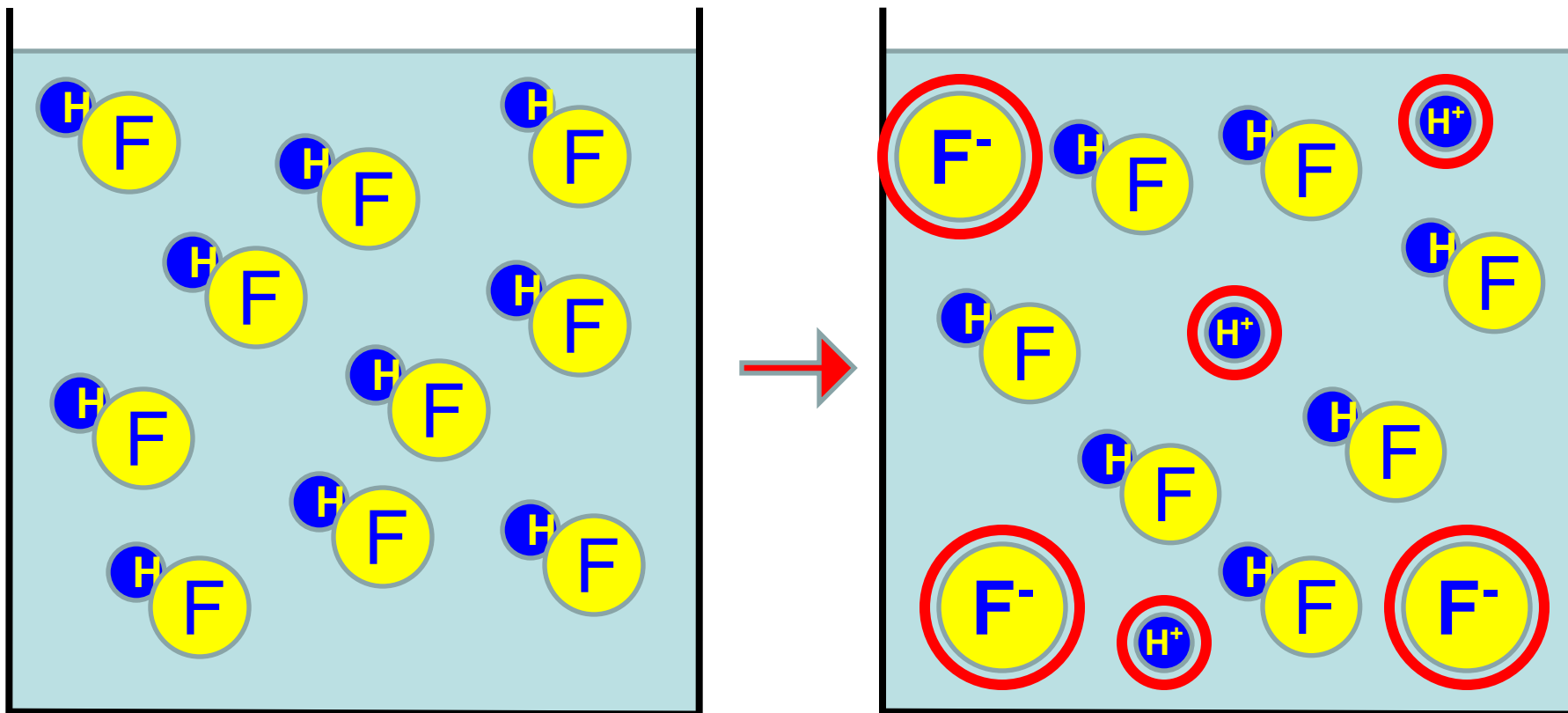


# Сильные электролиты

Диссоциируют полностью или почти полностью

Класс	Примеры
Соли	Практически все
Основания	<b>Неорганические:</b> гидроксиды металлов групп IA и IIA (кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ); $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амф. <b>Органические:</b> четвертичные аммониевые основания $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ , гуанидин $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$
Кислоты	<b>Неорганические:</b> $\text{HClO}_4$ , $\text{HClO}_3$ , $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , $\text{HI}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{HMnO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ( <u>редкие примеры сильных двухосновных кислот!</u> ), все комплексные кислоты ионного строения ( $\text{H}[\text{BF}_4]$ , $\text{H}[\text{SbF}_6]$ , $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и т.д.) <b>Органические:</b> сульфокислоты $\text{RSO}_3\text{H}$ , алкилсульфаты $\text{ROSO}_3\text{H}$

# Степень диссоциации

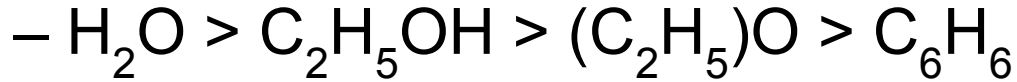


$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{общ}}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + [\text{HF}]} = \frac{[\text{F}^-]}{[\text{F}^-] + [\text{HF}]}$$

Для сильных  $\alpha \approx 1$ , для слабых  $\alpha < 1$

# От чего зависит $\alpha$ ?

## 1. Природа растворителя (полярность и др.)



HCl в безводном эфире не реагирует с Na!

## 2. Природа электролита

– Ионная связь – сильные электролиты

– Ковалентная полярная – сильные и слабые

– Ковалентная неполярная – неэлектролиты

## 3. Концентрация

– Для слабых электролитов –  $C \uparrow \Rightarrow \alpha \downarrow$

## 4. Присутствие одноименных ионов

–  $\alpha \downarrow$  – принцип Ле Шателье

## 5. Температура

– Обычно  $\Delta H_{\text{дисс}} > 0 \Rightarrow$  с ростом температуры  $\alpha \uparrow$

# Закон разбавления Оствальда

Только для очень разбавленных растворов слабых электролитов!



$$\alpha \sim 1/\sqrt{C_{\text{KtAn}}}$$

$$C \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha \rightarrow 1$$



К.В.Оствальд

В очень разбавленных растворах даже слабые электролиты диссоциируют почти полностью!

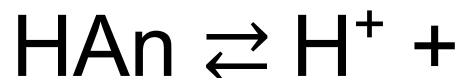
HCl – при разбавлении в 10 раз

[H<sup>+</sup>] падает в **10** раз

CH<sub>3</sub>COOH – при разбавлении в 10 раз

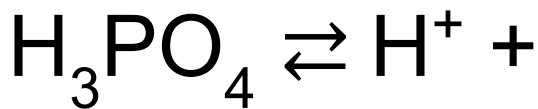
[H<sup>+</sup>] падает только в **~ 3,1** раза!

# Константа диссоциации

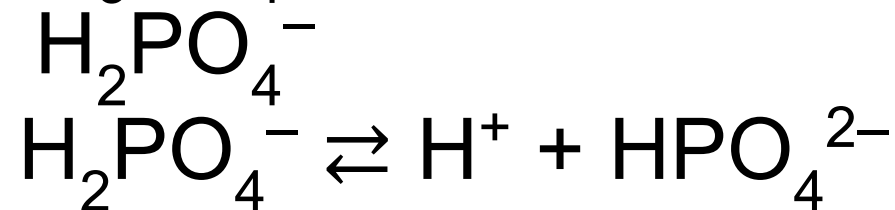


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \text{ — константа диссоциации}$$

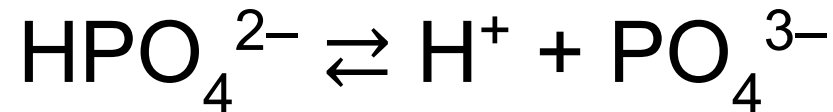
Для многоосновных кислот – ступенчатая диссоциация



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 \cdot 10^{-3}$$



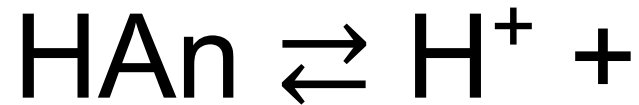
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \cdot 10^{-8}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2.14 \cdot 10^{-13}$$

Чем дальше, тем слабее!

# Вывод закона разбавления



$C_0$	$C_{\text{HAn}}$	$0$	$0$
$\Delta C$	$-x$	$x$	$x$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{x \cdot x}{C_{\text{HAn}} - x}$$

равн

Т.к.  $x \ll C_{\text{HAn}}$ , то:

$$K_a \approx \frac{x^2}{C_{\text{HAn}}}$$

$$x = \sqrt{K_a C_{\text{HAn}}}$$

Т.к.  $\alpha = \frac{x}{C_{\text{HAn}}}$ , то:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{HAn}}}}$$

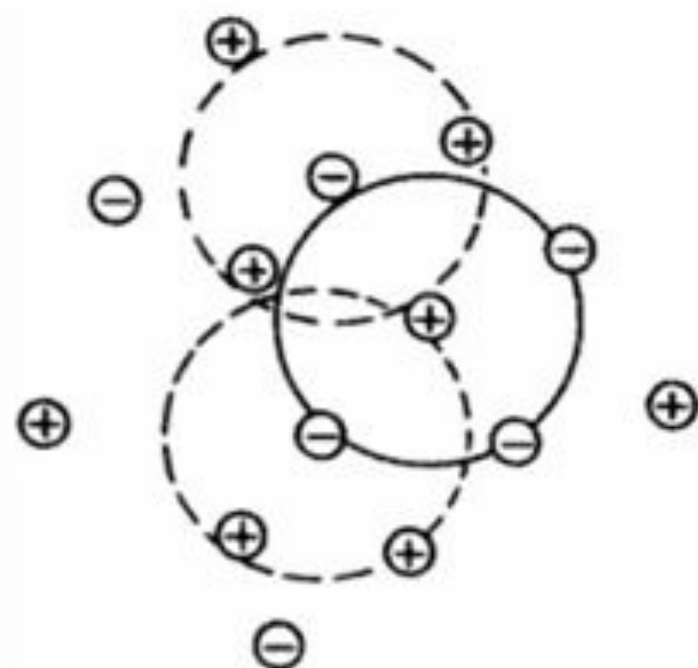


# АКТИВНОСТЬ

Кажущаяся концентрация ионов с учетом электростатического взаимодействия

$$a_x = \gamma_x C_x$$

$\gamma_x$  - коэффициент активности  
 $0 < \gamma_x < 1$



**Почему?**

Ионная атмосфера  
снижает подвижность  
ИОНОВ