



## 4. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

### 4.1 Теория электролитической диссоциации

Характер взаимодействия веществ с наиболее распространённым растворителем – водой всегда интересовал экспериментаторов. Практика показывает, что одни вещества вступают с ней в химическую реакцию, другие инертны по отношению к воде, но ряд веществ при расплавлении или растворении в воде образуют системы, обладающие электропроводностью. Последнее свойство послужило причиной деления всех соединений на *электролиты* – вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток, и *неэлектролиты*. Причины такого поведения электролитов долгое время оставались неизвестны.

Первое экспериментальное подтверждение распада молекул электролитов на ионы было получено в 1886 году Аррениусом, который сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации. Однако в конце XIX века большинство учёных идею о распаде нейтральных молекул на заряженные частицы не приняли, так как Аррениусу не удалось объяснить причины и механизм электролитической диссоциации.

Противником теории Аррениуса был Менделеев, который выдвинул химическую теорию растворов. Согласно представлениям Дмитрия Ивановича, образование раствора – это всегда химическое взаимодействие растворённого вещества с растворителем и именно оно обеспечивает энергией, разрыв внутримолекулярных связей с образованием ионов. Менделеев считал, что в растворах происходят, по сути, химические реакции между растворённым веществом и растворителем, тогда как по теории Аррениуса водные растворы представляли собой механическую смесь ионов и воды.

Научные споры длились не один год, пока последователи химической теории растворов русские учёные Иван Алексеевич Каблуков и Владимир Александрович Кистяковский не ввели представление о *сольватации* ионов – электростатическом взаимодействии ионов электролита с полярными молекулами раство-

рителя. Их работы положили начало сближению физической и химической теорий растворов.

### **Основные положения теории электролитической диссоциации**

1. При растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы, т.е. подвергаются **электролитической диссоциации**. Электролитическая диссоциация – обратимый процесс.

2. Образование ионов в водном растворе сопровождается их гидратацией (сольватацией) – образованием электростатических связей молекул воды (растворителя) с заряженными ионами.

3. Под действием электрического тока, положительно заряженные катионы двигаются к катоду, а отрицательно заряженные анионы – к аноду.

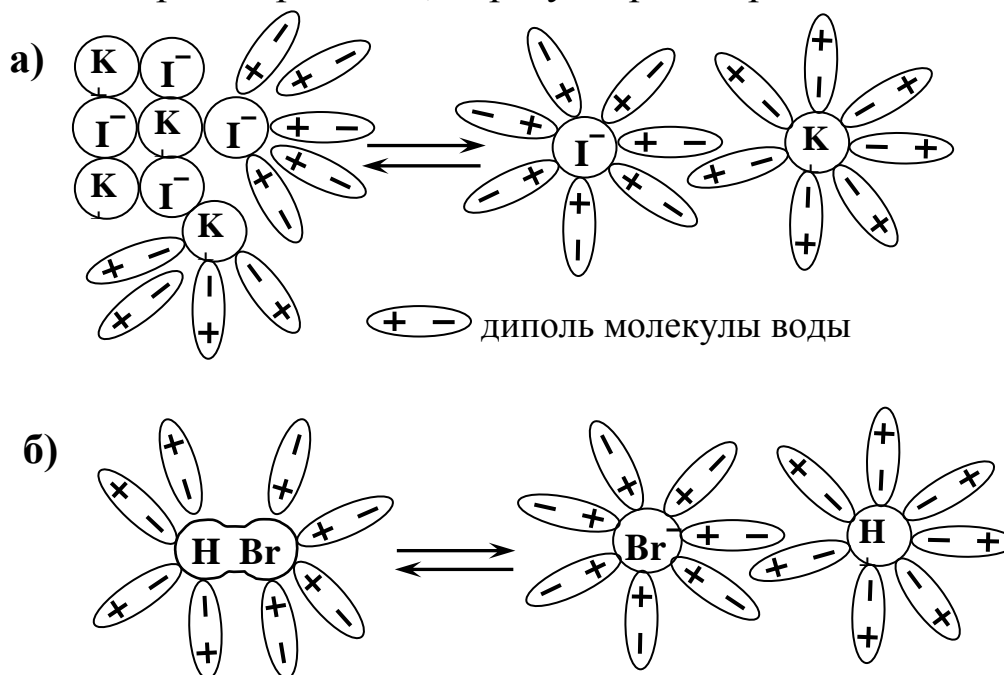
4. Электролиты обладают разной способностью к диссоциации. Характеристикой силы электролита является **степень диссоциации** ( $\alpha$ ). Она равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы к общему числу молекул, введённых в раствор.

### **Механизм электролитической диссоциации**

При растворении соединений с ионными связями (например, KI) процесс электролитической диссоциации начинается с ориентации диполей воды вокруг ионов кристаллической решетки соединения (рис. 6.1а). Ориентируясь вокруг поляризованных частиц, молекулы воды образуют с ними либо водородные, либо донорно-акцепторные связи. При этом выделяется большое количество энергии (*энергия гидратации*), величина которой сравнима с энергией кристаллической решетки. Поэтому происходит разрушение кристаллической решетки слой за слоем, при котором гидратированные ионы переходят в фазу растворителя и, перемешиваясь с его молекулами, образуют раствор.

Аналогично диссоциируют вещества, молекулы которых образованы полярными ковалентными связями. Вокруг каждой полярной молекулы вещества (например, HBr), определённым образом ориентируются диполи воды (рис. 6.1б). В результате взаимодействия с диполями воды полярная ковалентная связь молекулы ещё сильнее поляризуется и превращается в ионную связь,

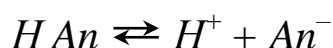
далее образуются свободные гидратированные ионы, которые смешиваясь с растворителем, образуют раствор.



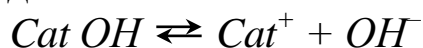
**Рисунок 6.1.** Механизм электролитической диссоциации.

**Способностью к электролитической диссоциации в водных растворах обладают кислоты, основания, амфолиты и соли.**

**Кислоты** – это электролиты, способные в водных растворах диссоциировать с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка.

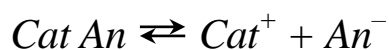


**Основания** – это электролиты, способные в водном растворе или расплаве диссоциировать с образованием катионов основного остатка и гидроксид-анионов.



**Амфотерные гидроксиды** являются **амфолитами** – веществами, способными диссоциировать в водном растворе, как по типу основания, так и по типу кислоты.

**Соли** – это электролиты, диссоциирующие в водном растворе или расплаве с образованием катионов основного и анионов кислотного остатка.



## 4.2 Сильные и слабые электролиты

Количественной характеристикой способности вещества к электролитической диссоциации является *степень диссоциации* ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\% ,$$

где  $n$  – число молекул, распавшихся на ионы в растворе,  $N$  – общее число молекул. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, температуры раствора, концентрации вещества.

Чем полярнее молекулы растворителя, тем сильнее их поляризующее действие на внутримолекулярные связи растворяющихся веществ и тем выше будет степень диссоциации молекул. Наиболее важным и распространённым растворителем является вода, частицы которой обладают большим дипольным моментом, что обеспечивает их высокое поляризующее действие на молекулы электролитов.

Электролитическая диссоциация – энергозатратный обратимый процесс, поэтому увеличение температуры, как правило, приводит к возрастанию степени диссоциации веществ.

Процесс диссоциации электролитов в растворах происходит при непосредственном участии молекул растворителя, поэтому в соответствии с законом действующих масс – чем больше частиц растворителя, тем легче протекает электролитический распад вещества. Чем выше концентрация вещества, тем ниже степень его диссоциации. Особенно заметно влияние концентрации на степень диссоциации слабых электролитов.

**Сильными** электролитами считают вещества, которые при растворении практически полностью диссоциируют на ионы. Понятие «сильный электролит» относительно. Оно характеризует взаимодействие вещества с данным растворителем.

По отношению к воде сильными электролитами являются следующие группы веществ:

- почти все простые соли и соли с комплексными ионами;

- сильные кислоты: марганцевая, хлорная, азотная, хлороводородная, бромоводородная, иодоводородная, серная (по первой ступени диссоциации) и т.д.
- сильные основания: все щёлочи, малорастворимые гидроксиды кальция, стронция и т.д.

Под *слабыми* электролитами подразумевают вещества, которые в данных условиях не полностью диссоциируют.

По отношению к воде слабыми электролитами являются следующие группы веществ:

- слабые кислоты: азотистая, угольная, ортофосфорная, сернистая, ортокремниевая, циановодородная, сероводородная, фтороводородная, муравьиная, уксусная, щавелевая; многие органические кислоты и т.д.
- слабые основания: гидроксид магния, гидроксид аммония, многие органические основания и т.д.
- амфотерные электролиты (амфолиты), вода.

Степень диссоциации зависит от температуры и концентрации раствора, поэтому для  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $c_n = 0,1$  моль/л существует условное деление электролитов на:

сильные  $30 < \alpha < 100\%$ , средние  $3 < \alpha < 30\%$  и слабые  $\alpha < 3\%$

Многие слабые электролиты являются многоосновными или многокислотными гидроксидами. Диссоциация таких электролитов происходит ступенчато. При этом каждая последующая ступень диссоциации протекает труднее предыдущей и характеризуется своей константой диссоциации. Сравнить константы диссоциации электролитов по разным ступеням можно воспользовавшись таблицей 4 в приложении.

Электролитическая диссоциация – обратимый процесс. Поэтому для него можно записать выражение константы равновесия, которая применительно к данному процессу носит название *константы диссоциации* или *константы ионизации* вещества.



$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \cdot$$

Для сильных электролитов, полностью распадающихся на ионы в растворе,  $K \rightarrow \infty$ , для слабых  $K \ll 1$ . Константа диссоциации зависит только от природы растворителя и температуры.

В насыщенном растворе, когда  $[AB_{\text{ТВ}}]=1$ , константу диссоциации называют произведением растворимости и используют для характеристики содержания в растворе ионов труднорастворимых веществ:

$$K = [A^+][B^-] = \text{ПР} - \text{произведение растворимости.}$$

Для труднорастворимых веществ  $\text{ПР} < 10^{-10}$ .

### 4.3 Ионные реакции

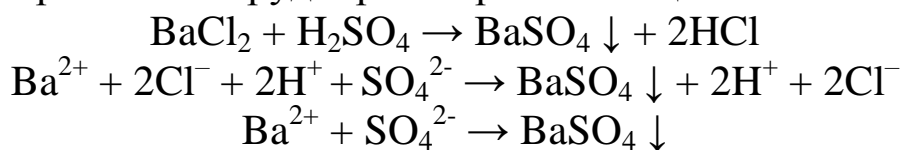
Реакции, протекающие между электролитами в условиях их диссоциации, называются *ионными реакциями*. Ионные реакции могут иметь обменный или окислительно-восстановительный характер.

Взаимодействие веществ отражают с помощью молекулярных уравнений реакций. Полные и сокращённые ионно-молекулярные уравнения реакций записывают с учётом возможной диссоциации электролитов. При этом труднорастворимые вещества и слабые электролиты в ионном виде не записывают.

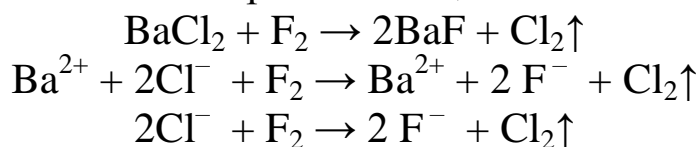
Большинство ионных реакций обратимы, однако, при протекании взаимодействия, сопровождающегося связыванием ионов, ионные реакции практически необратимы.

#### Условия необратимости ионных реакций обмена

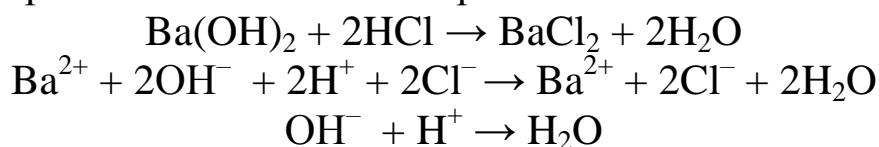
1. Образование труднорастворимых веществ.



2. Образование газообразных веществ.



3. Образование слабых электролитов.



4. Образование комплексных ионов и соединений.

