

ТЕОРИЯ НА ЕЛЕКТРОЛИТНАТА ДИСОЦИАЦИЯ

ЕЛЕКТРОЛИТИ И НЕЕЛЕКТРОЛИТИ

От съвременно гледище електролитите са вещества, които спонтанно се разпадат на йони в разтвор или стопилка.

Противно на електролитите, неелектролитите са вещества, чиито водни разтвори или стопилки не съдържат йони.

ОТКЛОНЕНИЕ В СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ ОТ СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА НЕЕЛЕКТРОЛИТИ

Той установява, че окритият от него закон за осмотичното налягане

$$\pi = C.R.T$$

не се спазва при разтвори на електролити, като опитно измереното налягане е по-голямо от теоретично изчисленото.

За да избегне това несъответствие Вант Хоф въвежда един поправъчен коефициент

$$i \rightarrow \pi = i.C.R.T ,$$

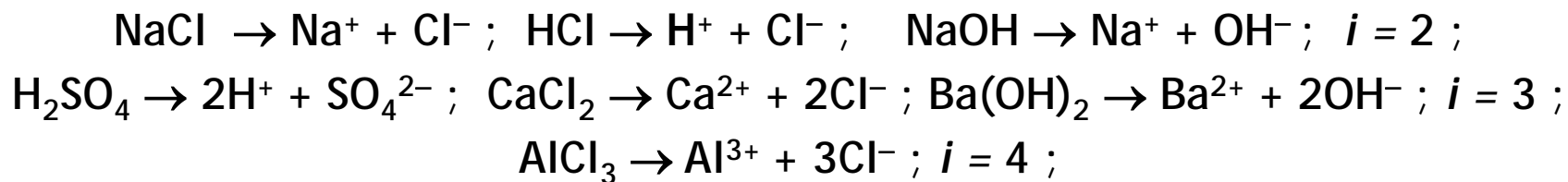
който се нарича изотоничен коефициент или коефициент на Вант Хоф и се определя експериментално.

Така например в разтвор на оцетна киселина, която частично се дисоциира на йони:



изотоничният коефициент е по-голям от единица, но значително по-малък от 2, тъй като само една малка част от молекулите CH_3COOH при дисоциацията си дават две частици - два йона.

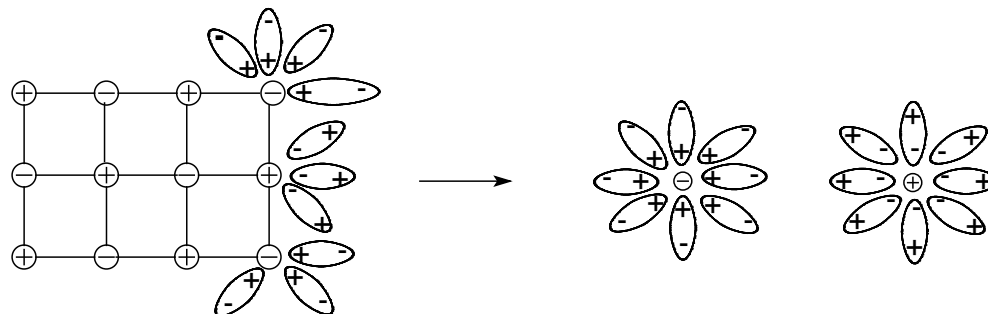
В разтворите на разтворимите соли или силните киселини и основи (т.нар. силни електролити), опитно измереното осмотично налягане може да бъде 2, 3 и дори 4 пъти по-голямо от теоретично изчисленото. Следователно в тези случаи стойностите на изотоничния коефициент i могат да бъдат 2, 3, 4 - например:



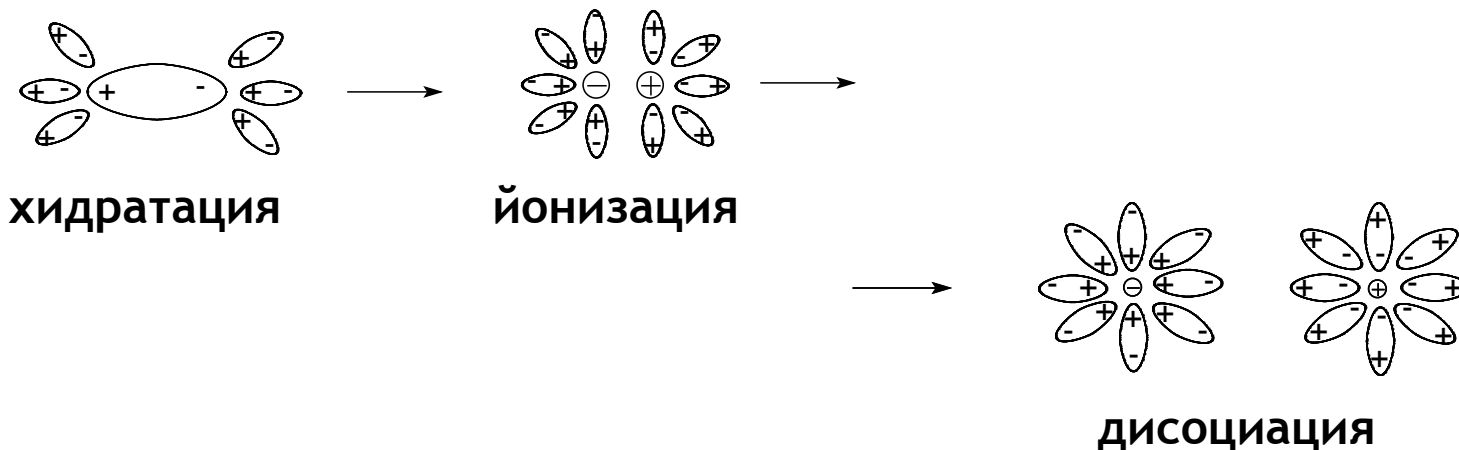
Спонтанното разпадане на електролитите на разноименно заредени йони в разтвори или стопилки, Арениус нарича електролитна дисоциация.

МЕХАНИЗЪМ НА ЕЛЕКТРОЛИТНАТА ДИСОЦИАЦИЯ

При веществата с йонна кристална структура електролитната дисоциация се свежда до разграждане на кристалната решетка под действието на полярните молекули на разтворителя.



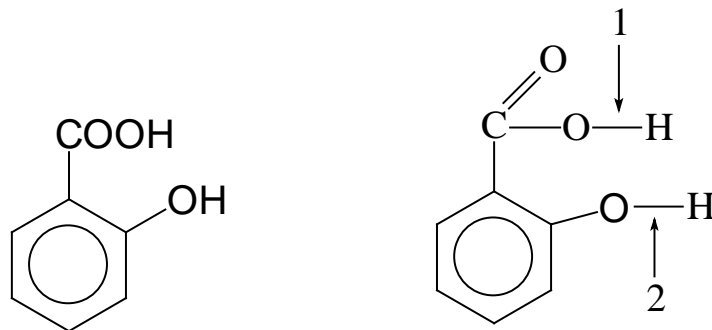
Дисоциацията на съединенията с полярна връзка протича по-сложно и преминава през няколко етапа - солватация (хидратация), йонизация и дисоциация:



Според състава си йоните, които се образуват при електролитната дисоциация биват: **прости** - H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , S^{2-} и др., или **сложни** - OH^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.

В разтвор или в стопилка йоните се движат хаотично и са равномерно разпределени в целия обем. Под действието на постоянен електричен ток, йоните придобиват насочено движение към съответните електроди с противоположен заряд.

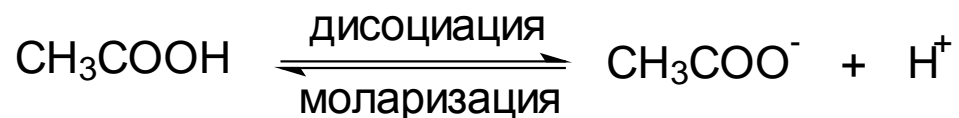
Ако в молекулата на даден електролит има различни по степен на полярност връзки, електролитната дисоциация засяга първо най-полярната връзка:



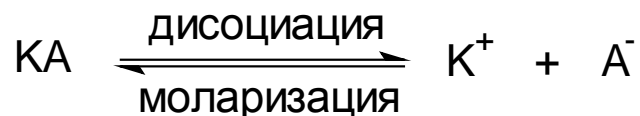
орто-хидрокси бензоена киселина

ЕЛЕКТРОЛИТНАТА ДИСОЦИАЦИЯ КАТО ОБРАТИМ ПРОЦЕС

Едновременно с разпадането на електролита до йони - процес на дисоциация, протича и асоциацията на йоните в цели молекули - процес на моларзация.



или за общия случай:



Изравняването на скоростите на двата противоположни процеса дава основание да се въведе равновесна константа, наричана в случая константа на дисоциация, която е количествена характеристика на процеса на електролитна дисоциация.

За разгледаният пример дисоциационната константа се дава с израза:

$$K_{\text{д}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Константата на дисоциация е постоянна величина за дадена температура и е индивидуална характеристика на електролита. Тя зависи преди всичко от природата на електролита и разтворителя, но не зависи от концентрацията.

Електролитната дисоциация се характеризира и с още една количествена величина - т.нар. **степен на електролитна дисоциация**, която се бележи с гръцката буква α .

$$\alpha = \frac{\text{брой дисоциирани молекули}}{\text{общ брой разтворени молекули}}$$

Степента на електролитната дисоциация α зависи от природата на електролита и разтворителя, от концентрацията му и от температурата.

От начина по който се дефинира α е очевидно, че тя е число, което има две гранични стойности: $\alpha = 0$ когато няма дисоциация и $\alpha = 1$ когато има пълна дисоциация.

Прието е също така α да се изразява и в проценти и тогава $0\% \leq \alpha \leq 100\%$

Съществува проста връзка между двете количествени характеристики на процеса на електролитна дисоциация α и K_D , която е известна като закон за разреждането.

Ако с $C_{\text{ТОТ}}$ се означи изходната (тоталната) концентрация на разтворената оцетна киселина, то концентрацията на дисоцираните молекули ще бъде:

$$C_{\text{дис}} = \alpha \cdot C_{\text{ТОТ}}, \text{ при което } C_{\text{дис}} = C_{\text{СН}_3\text{СОО}^-} = C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_{\text{ТОТ}},$$

тъй като от една молекула оцетна киселина се получава по един ацетатен и един водороден йон. Следователно за равновесната концентрация на недисоцираните (целите) молекули оцетна киселина се получава:

$$C_{\text{СН}_3\text{СООН}} = C_{\text{ТОТ}} - C_{\text{ТОТ}} \cdot \alpha = C_{\text{ТОТ}} \cdot (1 - \alpha)$$

Ако получените изрази за всички равновесни концентрации, изразени чрез α се заместят в израза за равновесната константа, то се получава:

$$K_D = \frac{C_{\text{ТОТ}} \cdot \alpha \cdot C_{\text{ТОТ}} \cdot \alpha}{C_{\text{ТОТ}} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C_{\text{ТОТ}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Като се има предвид връзката $C_{\text{тот}} = n/V$, където n е броят на молекулите, а V е обемът на разтвора, то за константа се получава:

$$K_d = \frac{n \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V}$$

За слабите електролити, когато $\alpha < 3\%$ (или $\alpha < 0.03$), членът $(1 - \alpha) \approx 1$ и тогава:

$$K_d = \frac{n \cdot \alpha^2}{V} \quad \text{или} \quad \alpha^2 = \frac{K_d \cdot V}{n}$$

следователно:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d \cdot V}{n}} \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_{\text{тот}}}}$$

Следователно α расте с увеличаване на обема на разтвора V т.е. α расте с разреждането (закон за разреждането).

СИЛНИ И СЛАБИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

СЛАБИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

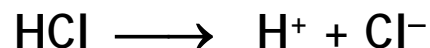
Слабите електролити са такива електролити, които се дисоцират частично и във водния им разтвор има наличие както на йони, така и на цели молекули.

Слаби електролити са повечето органични киселини, както и някои неорганични киселини като H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN , H_2O_2 . Слаб електролит е и водата H_2O .

Съгласно закона за разреждането, при разреждане на разтвор от слаб електролит α расте, тъй като се намалява концентрацията на йоните и от там вероятността за среща и взаимодействие между тях (процеса моларизация). В резултат на това, динамичното равновесие се изтегля в полза на процеса на дисоциация. Трябва обаче да се подчертае, че при дадена температура тези промени в равновесните концентрации на йоните и недисоцираните молекули на слабия електролит не променят стойността на дисоциационната константа K_d , чиято стойност зависи единствено от външния фактор температура.

СИЛНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ

Силните електролити са такива вещества, които във водни разтвори напълно са дисоциирани на йони. Следователно в такива разтвори равновесието между процесите на дисоциация и моларизация е изтеглено по посоката на пълна дисоциация, която представлява практически необратим процес и няма наличие на цели молекули от електролита:



Силни електролити са:

Всички разтворими във вода соли.

Всички киселини, които се наричат "силни киселини". Това са на първо място H_2SO_4 , HCl , HNO_3 както и някои киселини на халогенните елементи HClO_4 , HBr , HI .

Силни електролити са хидроксидите на алкалните елементи - на първо място NaOH и KOH както и хидроксидите на алкалоземните елементи - най-вече Ca(OH)_2 и Ba(OH)_2 .

Важно: В разтворите на силните електролити има само йони и няма цели молекули, което трябва да се има предвид при записването на химичните уравнения на възможните реакции в техните водни разтвори.

Забележка: Разглеждането на HClO_4 като най-силната киселина изобщо, а на HI като по-силна от HBr , а тя от своя страна като по-силна от HCl , засяга строежа на молекулата и полярността на връзката между водородния атом и останалата част от молекулата. Във водни разтвори обаче тези киселини, както и силните основи, са в еднаква степен - напълно дисоциирани. Това се дължи на влиянието на диполните молекули на водата, които изравняват (или както се казва “нивелират”) по сила силните киселини и основи. Така че HClO_4 не е “подисоциирана” от сярната или солната киселина, а всички те са еднакво, напълно дисоциирани, защото в разтворите им има само йони и няма цели молекули.

Няма рязка граница между силни и слаби електролити. Деленето е условно и не се явява класификация на електролитите, а само класификация на тяхното поведение в даден разтворител.

КИСЕЛИНИ , ОСНОВИ И СОЛИ ОТ ГЛЕДИЩЕ НА ТЕД

Киселините са електролити, които във воден разтвор се дисоциират само на един вид катиони - водородни йони H^+ и киселинни аниони:



Освен това водните разтвори на киселините променят синия лакмус в червен.

В зависимост от броя на водородните йони, които се отделят при дисоциацията на една молекула киселина или могат да се заместят (или неутрализират) при химична реакция, киселините биват:

едноосновни - HCl , HNO_3 , HCN , CH_3COOH , $HCOOH$ и др.

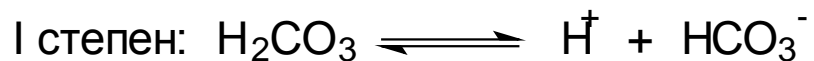
двуосновни - H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2S и др.

триосновни - H_3PO_4 , H_3AsO_4 (арсенена) и др.

четириосновни - етилендиаминтетраоцетната киселина (ЕДТА)

Многоосновните киселини във вода по принцип не са силни електролити (единствено изключение е сярната киселина H_2SO_4). При тях електролитната дисоциация протича на степени. За всяка степен се установява равновесие, което се характеризира количествено с отделна дисоциационна константа, наречена **степенна дисоциационна константа**.

Така например дисоциацията на въглеродната киселина H_2CO_3 протича на две степени и съответно има две степенни дисоциационни константи:

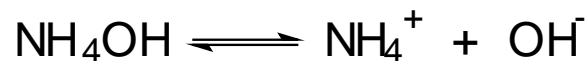


$$K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}}$$

Очевидно е, че стойностите на степените дисоциационни константи намаляват в реда $K_1 > K_2 > K_3 > \dots K_n$.

Основите според ТЕД са електролити, които във воден разтвор се дисоцират на метални катиони и един вид аниони - хидроксидни аниони OH^- .



Освен това водните разтвори на основите променят червения лакмус в син.

В зависимост от броя на хидроксилните (хидроксидните) йони, които се отделят при дисоциацията или които могат да бъдат заместени (неутрализирани) при химични взаимодействия, основите биват:

едновалентни - NaOH , KOH и др.

двувалентни - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.

тривалентни - $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и т.н.

Многовалентните основи също се дисоцират на степени.

Следователно според Арениус H^+ е носител на киселите свойства, а OH^- е носител на основните свойства.

Солите са химични съединения, които могат да се разглеждат като получени при взаимодействието на киселини с основи - т. нар. неутрализация.

Нормални соли - при своята дисоциация те дават само един вид катиони (метални катиони, различни от H^+) и един вид аниони (киселинни аниони, различни от OH^-). Нормалните соли са силни електролити - дисоциацията им протича на една степен и е необратим процес - в разтвора няма цели молекули на солта.

Кисели соли или хидрогенсоли - при тяхната дисоциация освен металните йони, които са в количество равно на концентрацията на солта, се получават и малки количества водородни йони

Основни соли - при дисоциацията си във воден разтвор освен метални катиони и киселинни аниони, те дават и незначителна концентрация от хидроксилни аниони. Следователно основните соли могат да се разглеждат като получени при непълна (частична) неутрализация на многовалентни основи:

Освен трите основни вида соли, познати са още комплексни и двойни соли. Комплексните соли при дисоциацията си дават комплексни йони, които имат сложен състав:

ВОДАТА КАТО СЛАБ ЕЛЕКТРОЛИТ. ВОДОРОДЕН ЕКСПОНЕНТ - pH

Чистата вода, макар и в незначителна степен се дисоцира по уравнението:



Като всеки равновесен процес дисоциацията на водата се характеризира количествено с равновесна константа, чиято стойност е постоянна за дадена температура:

$$K_d = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Тази равновесна константа се бележи с индекс K_w (w от първата буква на английската дума water = вода) и се нарича йонно произведение на водата:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const.}$$

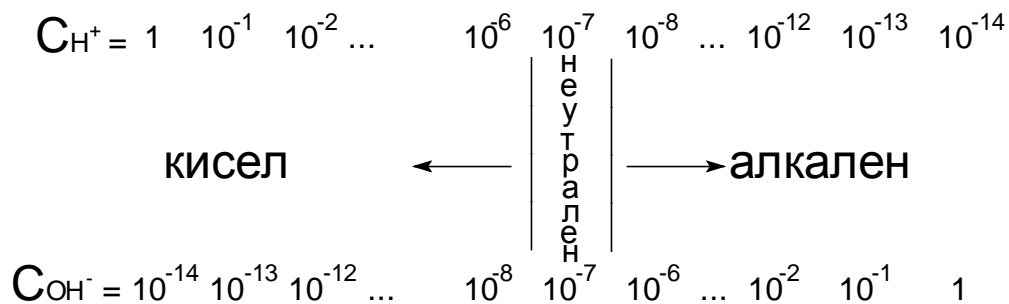
$$K_d \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1.10^{-14} \text{ (за } 25^\circ\text{C)}$$

Очевидно е че в чистата вода двете равновесни концентрации - на водородните и на хидроксидните йони са равни, тъй като те се получават при дисоциацията на една молекула вода:

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Всеки воден разтвор, за който е изпълнено горното равенство се нарича неутрален.

При характеристиката на целия обхват на киселинността на водните разтвори трябва да се използват малки числа, което е твърде неудобно:



За да се избегне това неудобство е въведена величината рН или т. нар. водороден показател или водороден експонент.

Тази величина се дефинира по следния начин:

$$pH = -\lg C_{H^+}$$

Следователно в неутрални разтвори $pH = 7$, в кисели - $pH < 7$, а в алкални - $pH > 7$

По съвсем аналогичен начин може да се въведе и величината pOH :

$$pOH = -\lg C_{OH^-}$$

При това положение ако израза за йонното произведение на водата се логаритмува и след това умножи по (-1):

$$K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 1.10^{-14} \quad (\lg, -1)$$

то се получава:

$$\lg K_w = \lg C_{H^+} + \lg C_{OH^-} = -14$$

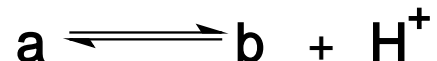
$$-\lg K_w = -\lg C_{H^+} - \lg C_{OH^-} = 14$$

окончателно:

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

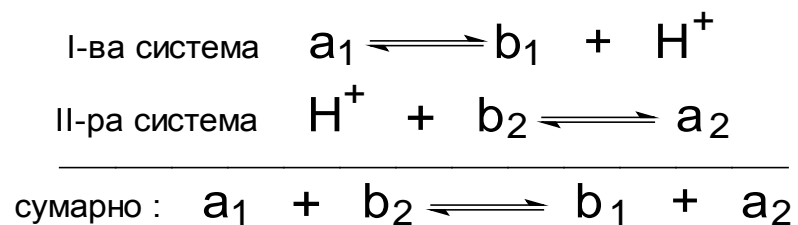
ПРОТОННА ТЕОРИЯ ЗА КИСЕЛИНИТЕ И ОСНОВИТЕ

Според протонната теория киселината е съединение, което отдава протон и се превръща в основа, а основата е съединение, което приема протон и се превръща в киселина:



Равновесията между киселините и спрегнатите им основи се наричат киселинно-основни полуреакции.

Следователно едно реално киселинно-основно взаимодействие може да се извърши само при едновременно присъствие на две системи, на две киселинно-основни двойки:



Киселинно-основното взаимодействие представлява процес на преразпределение на протони между две протолитни системи (киселинно-основни двойки), при което свободен протон в системата не може да остане. Реалният киселинно-основен процес се нарича протолиза или протолизно равновесие.

РЕАКЦИИ МЕЖДУ РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ - ЙОНООБМЕННИ РЕАКЦИИ

Между водни разтвори на електролити протичат йонообменни реакции, при които се установява химично равновесие.

Йонообменните реакции практически протичат само в три случая:

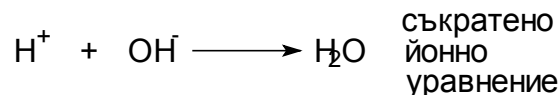
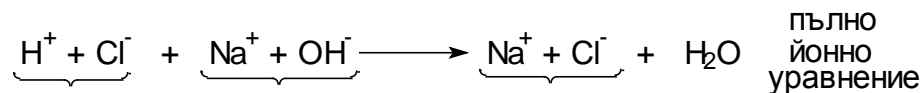
Когато един от продуктите на реакцията е **малко разтворимо съединение (утайка)**;

Когато един от продуктите на реакцията е **слаб електролит**;

Когато един от продуктите на реакцията е **газ**.

В тези случаи равновесието е изтеглено изцяло към посочените продукти и йонообменната реакция практически протича “до край”.

Йонообменните реакции се записват освен с молекулни и с пълни и съкратени йонни уравнения:



ВАЖНО: При йонообменните реакции слабите електролити, утайките и отделящите се газове не се пишат йонно, а само като цели молекули.

ХИДРОЛИЗНИ ПРОЦЕСИ

Хидролизата е обратимо взаимодействие на йоните на разтворимите соли с йоните на водата, което води до изменение на съотношението между водородните(хидроксониевите) и хидроксидните йони в разтвора, т.е. до промяна на неговата киселинност (рН).

I случай. Соли които се разглеждат като получени при неутрализация на силна киселина със силна основа.

II случай. Соли които се разглеждат като получени при неутрализация на силна киселина със слаба основа. Разтворите на такива соли хидролизират и имат кисела реакция

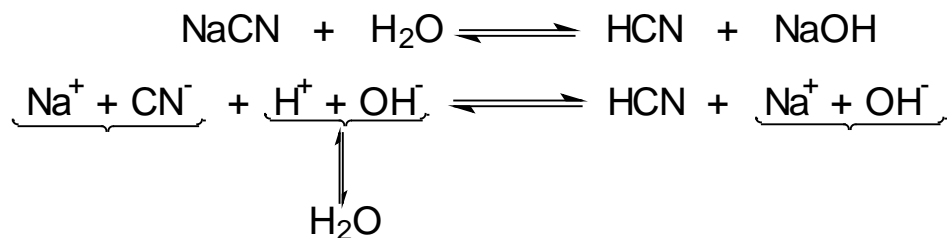
III случай. Соли които се разглеждат като получени при неутрализация на слаба киселина със силна основа. Тези соли хидролизират и разтворите им имат алкална реакция

IV случай. Соли които се разглеждат като получени при неутрализация на слаба основа със слаба киселина. Тези соли хидролизират в най-голяма степен, като реакцията на разтворите им е или неутрална, или слабо кисела, или слабо алкална, в зависимост от относителната сила на двата слаби протолита.

ХИДРОЛИЗАТА КАТО РАВНОВЕСЕН ПРОЦЕС

Всички хидролизни процеси на разтворимите соли са равновесни и се характеризират количествено чрез равновесна константа, наречена хидролизна константа - K_h .

Нека за илюстрация се разгледа хидролизата на NaCN , като за простота хидролизният процес ще се записва по Арениус:



$$K_h = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{HCN}}}{C_{\text{NaCN}}} = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{HCN}}}{C_{\text{CN}^-}}$$

Ако се умножи числителят и знаменателя на израза за хидролизната константа с C_{H^+} , то се получава:

$$K_h = \frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{HCN}}}{C_{\text{CN}^-}} \cdot \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{K_w}{K_d}$$

Следователно хидролизата е толкова по-голяма, колкото по-слаб е слабият протолит, от който е получена солта (K_h е обратно пропорционална на K_d).

Като всеки равновесен процес хидролизата зависи от външни фактори:

На първо място това е температурата, която е благоприятен фактор, тъй като хидролизата (обратно на неутрализацията) е ендотермичен процес.

На второ място влияние оказва разреждането на разтвора, което също е благоприятен фактор.

На трето място върху хидролизата оказва влияние прибавянето на киселина или основа в разтвора. В този случай трябва да се има предвид продукта на хидролизата и от там да се прави преценка за посоката на изместване на хидролизното равновесие.