

## РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Все вещества принято условно делить по их поведению в растворах на две категории: а) вещества, растворы которых проводят ток (*электролиты*); б) вещества, растворы которых не проводят ток (*неэлектролиты*). К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. К неэлектролитам относятся

многие органические соединения, например кетоны, углеводы. Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют *электролитической диссоциацией*.

Для объяснения свойств растворов электролитов была разработана теория электролитической диссоциации. Она основана на следующих положениях:

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. Процесс диссоциации является обратимым.

2. Под действием электрического тока положительные ионы (катионы) движутся к катоду, отрицательные (анионы) — к аноду.

3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, концентрации электролита и температуры.

Степень диссоциации  $\alpha$  — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы ( $N'$ ), к общему числу растворенных молекул ( $N$ ):

$$\alpha = N'/N,$$

где  $\alpha$  может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация).

Электролиты со степенью диссоциации больше 30% обычно называют *сильными*, со степенью диссоциации от 3 до 30% — *средними*, менее 3% — *слабыми* электролитами.

К сильным электролитам относят почти все соли, сильные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$ ) и некоторые основания ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ). К слабым электролитам относятся слабые кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) и слабые основания. При этом надо иметь в виду, что *степень диссоциации зависит от концентрации раствора*. Так, например, при концентрации  $C < 10^{-4}$  моль/л уксусная кислота является сильным электролитом, а при обычных концентрациях  $C > 0,01$  моль/л — слабым.

Важной количественной характеристикой процесса диссоциации является константа диссоциации электролита, которая определяется как отношение произведений концентраций ионов, образующихся при диссоциации, к концентрации исходных частиц. Для электролита АВ, диссоциирующего согласно уравнению



константа диссоциации равна

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

Очень важно то, что *константа диссоциации*, в отличие от степени диссоциации, не зависит от *концентрации веществ*, участвующих в равновесии. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от  $10^{-16}$  до  $10^{15}$ .

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации можно найти следующим образом. Рассмотрим электролит АВ и обозначим его молярную концентрацию через  $C$ . По определению степени диссоциации в реакцию диссоциации вступит  $\alpha C$  моль/л вещества АВ, и при этом образуется по  $\alpha C$  моль/л ионов  $A^-$  и  $B^+$ . Равновесные концентрации веществ равны:  $[AB] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C$ ,  $[A^-] = [B^+] = \alpha C$  моль/л. Константа диссоциации равна:

$$K = \frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

Полученное соотношение часто называют *законом разведения Оствальда*.

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, и ей можно пренебречь в знаменателе по сравнению с единицей:

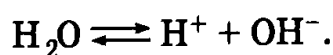
$$K \approx \alpha^2 C,$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации электролитов увеличивается с разбавлением.

Рассмотрим некоторые конкретные константы электролитической диссоциации.

Диссоциация воды описывается уравнением:



Согласно общему определению, константа ее диссоциации равна

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}.$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому ее концентрация  $[H_2O]$  остается практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остается постоянным и значение величины

$$K_w = [H^+][OH^-],$$

которую называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры: во всех водных растворах  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$  при  $25^\circ C$ .

В чистой воде  $[H^+] = [OH^-]$ . Используя значение ионного произведения воды, находим:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Если к воде добавить кислоту, то концентрация ионов  $H^+$  в растворе увеличится, а концентрация ионов  $OH^-$  уменьшится. Напротив, если к воде добавить щелочь, то концентрация  $[OH^-]$  увеличится, а  $[H^+]$  уменьшится. Таким образом, в кислых растворах  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л, в нейтральных  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л, в щелочных  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л.

Рассмотрим теперь диссоциацию кислот и оснований. Одноосновные кислоты диссоциируют в водном растворе по общему уравнению

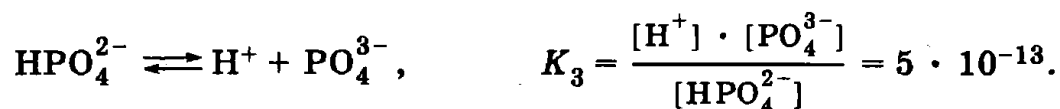
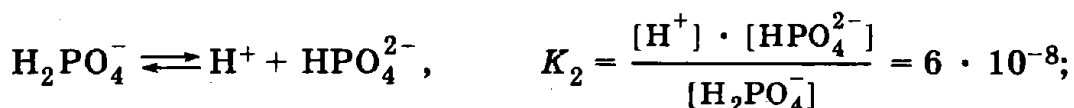
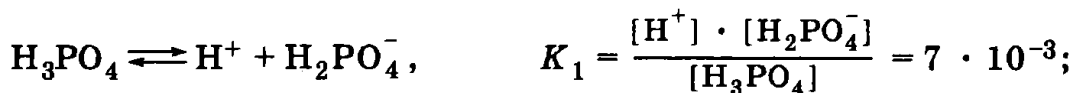


где  $A^-$  — кислотный остаток. Константа диссоциации равна

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]},$$

где индекс  $a$  (acid) обозначает кислотный тип диссоциации.

Диссоциация многоосновных кислот происходит в несколько стадий, каждая из которых характеризуется своей константой:



Совершенно аналогичным образом записываются константы диссоциации оснований, например:

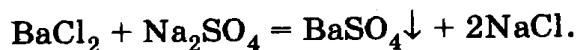


где индекс  $b$  (basic) обозначает основной тип диссоциации.

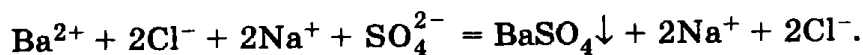
Если в растворе присутствует несколько электролитов, то между ними могут протекать реакции, которые идут практически до конца в сторону образования: а) осадков; б) газов; в) слабых электролитов.

П р и м е р ы.

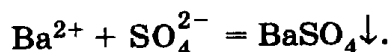
а) Образование осадков.



Полное ионное уравнение:



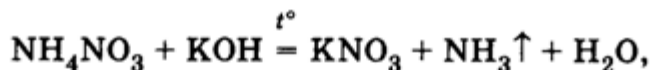
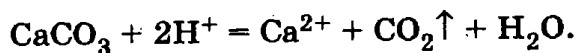
Сокращенное ионное уравнение:



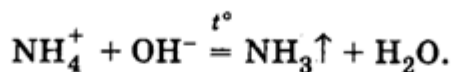
б) Образование газов:



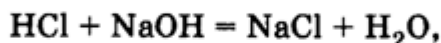
или



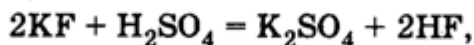
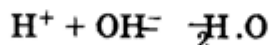
или



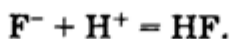
в) Образование слабых электролитов (воды, слабых кислот и оснований, комплексных соединений).



или



или

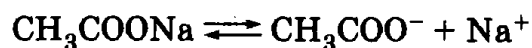


(Аналогичная реакция с KCl в водном растворе не идет, поскольку HCl — сильная кислота и не является слабым электролитом.)

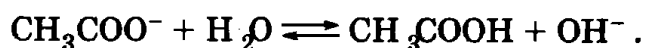
В некоторых случаях возможна химическая реакция в растворе между солью и водой. Взаимодействие солей с водой, в результате которого образуются кислота (кислая соль) или основание (основная соль), называют *гидролизом*.

Рассмотрим процессы, протекающие в водных растворах солей следующих типов.

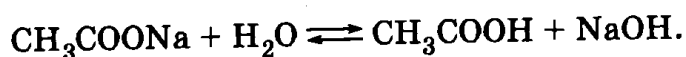
1. Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой (например,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), то в водном растворе она диссоциирует:



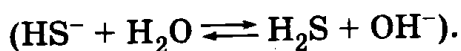
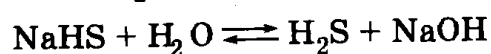
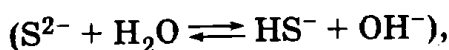
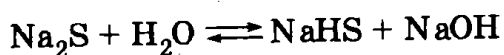
и остаток слабой кислоты стремится забрать протон у воды:



В молекулярном виде это уравнение гидролиза выглядит так:



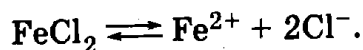
При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:



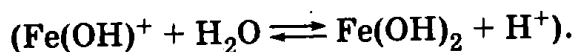
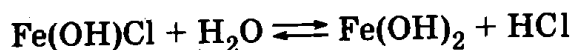
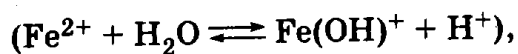
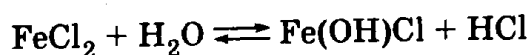
Гидролиз по второй ступени протекает в значительно более слабой степени, чем по первой.

Таким образом при растворении в воде соли сильного основания и слабой кислоты раствор приобретает щелочную реакцию вследствие гидролиза. Чем меньше константа диссоциации кислоты, тем сильнее равновесие гидролиза соли этой кислоты смещено вправо.

2. Соли слабого основания и сильной кислоты (например,  $\text{FeCl}_2$ ). В растворе эти соли диссоциируют:



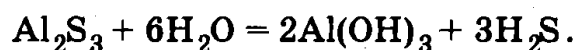
Остаток слабого основания  $\text{Fe}^{2+}$  стремится отнять у воды ионы  $\text{OH}^-$ . Процесс может происходить в две стадии:



Гидролиз по второй ступени протекает в значительно более слабой степени, чем по первой.

В результате гидролиза солей слабого основания и сильной кислоты раствор приобретает кислую реакцию. Чем меньше константа диссоциации основания, тем сильнее равновесие гидролиза соли этого основания смещено вправо.

3 Соли слабого основания и слабой кислоты, например  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . При растворении в воде эти соли, как правило, гидролизуются полностью с образованием слабой кислоты и слабого основания:



Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания.

4. Соли сильного основания и сильной кислоты (например,  $\text{NaCl}$ ) не гидролизуются, и растворы этих солей имеют нейтральную реакцию.