

Лекція за темою «Властивості розчинів електролітів»

Речовини, розчини та розплави яких проводять електричний струм, називають **електролітами**.

При вивченні властивостей розчинів електролітів було встановлено, що вони відхиляються від законів Вант-Гоффа та Рауля, характерних для розбавлених розчинів неелектролітів. Згідно з цими законами, колегативні властивості розбавлених розчинів неелектролітів, такі як осмотичний тиск, пониження температури кристалізації, підвищення температури кипіння, пониження тиску насиченої пари лінійно змінюються зі зміною кількості розчиненої речовини (її молярної концентрації) і не залежать від природи сполуки. Однак при збільшенні у розчині концентрації неелектроліту внаслідок підсилення взаємодії молекул розчиненої речовини одна з одною і з молекулами розчинника, спостерігається відхилення від вказаних законів. Експериментальне визначені величини були меншими за теоретично обчислені. Навпаки, у розчинах електролітів експериментальне визначені величини пониження температури їх замерзання, підвищення температури кипіння та зміна інших загальних властивостей завжди були більшими за теоретично обчислені значення цих величин. Для оцінки цих відхилень Вант-Гофф запропонував ввести коефіцієнт, який називають **ізотонічним** або коефіцієнтом Вант-Гоффа. Його позначають i та обчислюють за відношенням експериментальних значень величин $\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$, Δp та $p_{\text{осм}}$ до теоретично обчислених:

$$i = \Delta t_{\text{кип експ}} / \Delta t_{\text{кип теор}} = \Delta t_{\text{зам експ}} / \Delta t_{\text{зам теор}} = p_{\text{осм експ}} / p_{\text{осм теор}}$$

Як видно із співвідношення, ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів відповідні експериментальні значення величин більші за теоретично обчислені за рівняннями Рауля та Вант-Гоффа, якщо концентрації розчинів однакові.

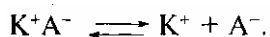
Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт для розчинів електролітів більший за одиницю і залежить від концентрації розчину. Зі зменшенням концентрації розчину ізотонічний коефіцієнт збільшується. У розчинах бінарних електролітів типу NaCl , KOH , HCl ізотонічний коефіцієнт наближається до 2, у розчинах потрійних електролітів, таких як Na_2S , MgCl_2 , H_2SO_4 — до 3. Значення ізотонічного коефіцієнта показує, що у розчинах електролітів збільшується число частинок розчиненої речовини, що можна пояснити розпадом їх молекул на складові частини.

Теорія електролітичної дисоціації

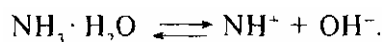
До 80-х років минулого століття більшість вчених вважали, що іони з'являються у розчинах електролітів внаслідок проходження крізь них електричного струму. Можливість появи та незалежного існування іонів у розчинах пояснює **теорія електролітичної дисоціації**, сформульована шведським вченим С. Арреніусом.

1. Вивчаючи електропровідність розчинів електролітів, Арреніус прийшов до висновку, що при відсутності електричного струму в розчинах існує рівновага між іонами та недисоційованими молекулами.
2. Позитивно та негативно заряджені іони з'являються у розчині внаслідок дисоціації (розпаду) молекул. При розведенні розчинів число молекул, які розпадаються на іони, збільшується. У дуже розведених розчинах електролітів знаходяться лише іони, які виникають внаслідок дисоціації молекул.
3. Під дією електричного струму **позитивно заряджені іони** рухаються до **катода**, їх називають **катіонами**, а **негативно заряджені іони** — до **анода**, їх називають **аніонами**.
4. Дисоціація є оборотним процесом, оскільки одночасно відбувається процес розпаду молекул або кристалів на іони та зворотний процес сполучення іонів у молекули — асоціація або моляризація іонів. Тому в рівняннях дисоціації слабких електролітів записують знак оборотності.

У загальному випадку рівняння дисоціації слабого електроліту має вигляд:



У випадку гідрату аміаку:

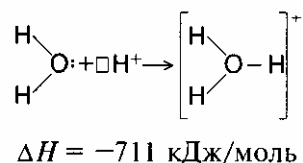


Однак **Арреніус був прихильником «фізичної теорії розчинів»**, яка не враховувала взаємодію молекул та іонів розчиненої речовини між собою та з молекулами розчинника. Згідно з цією теорією, внаслідок теплового руху молекул відбувається її зіткнення, що в деяких випадках спричиняє розпад молекул на складові частини, які потім зустрічаються і з'єднуються. **Така «фізична» картина електролітичної дисоціації не відображає процеси, які відбуваються у розчинах електролітів.**

Д. І. Менделєєв не визнавав гіпотезу Арреніуса і його пояснення причин розпаду молекул або кристалів речовини на іони, оскільки справедливо вважав, що зіткнення молекул або коливання іонів кристалічної решітки речовини, що розчиняється, не здатне спричинити появу іонів у розчині.

Об'єднавши «фізичну» теорію електролітичної дисоціації Арреніуса та хімічну теорію розчинів Д.І. Менделєєва, російський фізико-хімік **І.О. Каблуков** у 1891 році **пояснив механізм дисоціації електролітів**, згідно з яким молекули розчинника взаємодіють з молекулами та іонами речовини, яка розчиняється, утворюючи нестійкі сполуки, які називають **сольватами**. У випадку, коли розчинником є вода, процес її взаємодії з молекулами та іонами розчиненої речовини називають **гідратацією**. Внаслідок гідратації утворюються гідратовані іони та комплексні сполуки іонів розчиненої речовини з молекулами води, які називають аквакомплексами.

Іон водню у розчині завжди сполучається з молекулою води, утворюючи **іон гідроксонію** H_3O^+ . Механізм утворення ковалентного зв'язку у іоні H_3O^+ — донорно-акцепторний:



У літературі описано утворення не лише іона гідроксонію, а також іонів H_9O_4^+ та H_7O_3^+ , які можна зобразити відповідно як $\text{H}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) і $\text{H}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Однак існування цих частинок у розчині не доведено. У рівняннях реакції електролітичної дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули іонів без гідратної оболонки.

Процес дисоціації речовини, який є результатом дії молекул розчинника, і сольватації (гідратації) її іонів відбувається одночасно. **Процес розпаду на іони сполуки з іонним типом зв'язку**, наприклад кристалу NaCl , можна відобразити таким чином: кожний іон, який знаходиться на поверхні кристалу, створює навколо себе електростатичне поле. Катіон натрію створює поле позитивного знаку, хлорид-іон — негативного. Внаслідок кулонівських сил тяжіння відбувається орієнтація полярних молекул води відносно іонів кристалічної решітки. Полярні молекули води, які безперервно рухаються навколо кристала, попадають у електростатичне

поле дії іонів і орієнтуються так, що до негативно зарядженого іона хлору диполі молекул води напрямлені позитивно зарядженим кінцем, а до позитивно зарядженого іона натрію — негативно. В результаті іон-дипольної взаємодії виділяється енергія, яка спричиняє розрив іонних зв'язків у кристалі та переведення іонів у розчин, де їх оточують молекули води. Тобто відбувається гідратація іонів (рис.1).

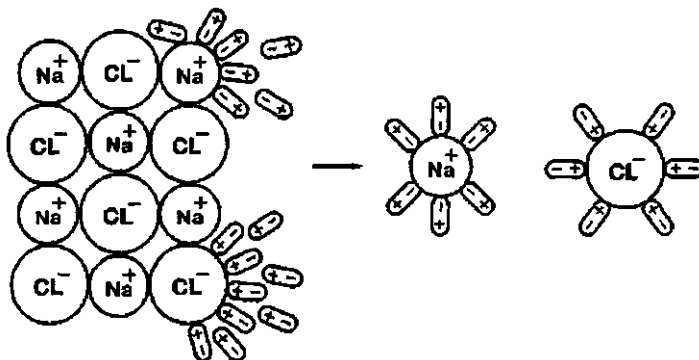
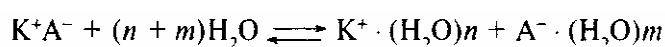


Рис. 1. Схема електролітичної дисоціації хлориду натрію у водному розчині.

У випадку іонних сполук процес дисоціації записують рівнянням:



Гідратація іонів є **екзотермічним процесом**. Теплоту, яка виділяється при гідратації одного моля іонів за нормальних умов, називають **теплотою гідратації** та виражають кДж/моль. Внаслідок гідратації 1 моль іонів натрію виділяється 422 кДж, а 1 моль іонів хлору— 351 кДж теплоти, що перевищує теплові ефекти багатьох хімічних реакцій.

Іони, оточені гідратною оболонкою, взаємодіють у розчинах. Однак така взаємодія залежить від природи та властивостей розчинника, у тому числі від його діелектричної проникності, яку позначають ϵ .

Діелектрична проникність розчинника показує у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша, ніж у вакуумі. Вона залежить від полярності молекул розчинника. Наприклад, при 25°C $\epsilon_{H_2O} = 80$, $\epsilon_{HCOOH} = 58$, $\epsilon_{CH_3COCH_3} = 21$, $\epsilon_{C_6H_6} = 2,3$.

Розчинники з великим значенням діелектричної проникності сприяють дисоціації, але не викликають її. Молекули електролітів у малополярних і неполярних розчинниках не дисоціюють на іони.

Дисоціація молекул з полярним ковалентним зв'язком відбувається складніше. Наприклад, при розчиненні полярної молекули хлороводню у воді спочатку, як у випадку іонних сполук, відбувається орієнтація молекул води навколо полярних молекул хлороводню. В результаті такої диполь-дипольної взаємодії електронна хмара, що утворює хімічний зв'язок, зміщується до більш електронегативного атома, тому полярний ковалентний зв'язок перетворюється на іонний, відбувається іонізація зв'язку. Потім молекула легко розпадається на гідратовані іони (дисоціює). Молекули води оточують кожний іон електроліту, зв'язок між іонами настільки послабляється, що вони поводять себе як самостійні частинки (рис. 2).

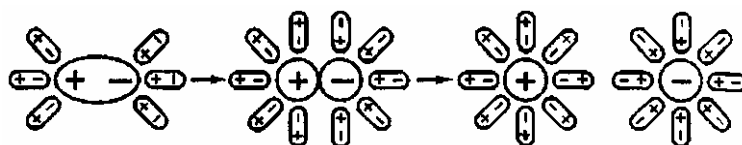
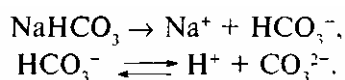


Рис 2. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули електроліту внаслідок дії розчинника.

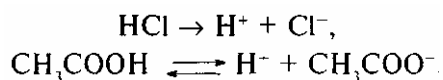
Отже, **електролітична дисоціація — це розпад молекул або кристалів електроліту на іони внаслідок дії полярних молекул розчинника.**

Дисоціація молекул може бути повною або частковою. Це залежить від природи хімічного зв'язку у молекулі. Сполуки, які містять одночасно іонний та полярний ковалентний зв'язок, спочатку дисоціюють за іонним, потім за полярним ковалентним зв'язком. Наприклад, Натрій гідрокарбонат спочатку відщеплює катіон Натрію, потім катіон водню і практично не дисоціює за малополярним ковалентним зв'язком кисню з вуглецем:



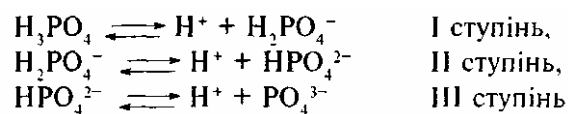
Дисоціація кислот, основ, солей

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, **кислотами** називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів водню:

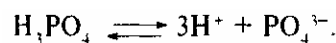


Оскільки дисоціація сильних електролітів відбувається повністю, а оборотний

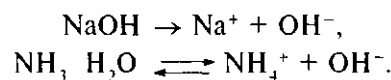
процес асоціації здійснюється з утворенням іонних пар, а не вихідних молекул, **рівняння електролітичної дисоціації сильних електролітів пропонується зображати однією стрілкою**. Як видно із прикладів, кислоти дисоціюють у водному розчині з утворенням лише катіонів водню та аніонів відповідної кислоти. **Основність кислоти** визначають числом іонів водню, які відщеплюються внаслідок її дисоціації. Так, HNO_3 , HCl , HCN , CH_3COOH — одноосновні кислоти; H_2SO_4 , H_2CO_3 — двоосновні; H_3PO_4 , H_3AsO_4 — триосновні, оскільки при дисоціації наведені кислоти відщеплюють відповідно один, два та три катіони водню **Дво- та триосновні кислоти дисоціюють ступінчасто**:



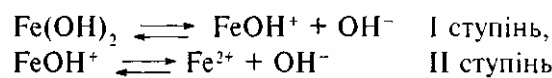
Сумарне рівняння дисоціації має вигляд:



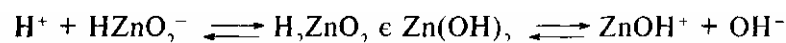
Основами називають сполуки, які внаслідок дисоціації утворюють гідроксид-іони:



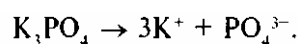
Тобто, внаслідок дисоціації основ утворюються відповідні катіони та гідроксид-іони. **Кислотність основ** визначають числом гідроксид-іонів, які відщеплюються при їх дисоціації. **Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто**:



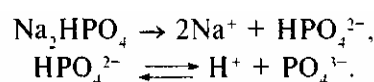
Амфотерні гідроксиди дисоціюють у водному розчині одночасно за типом кислот та основ. Вони відщеплюють катіони водню і гідроксид-іони:



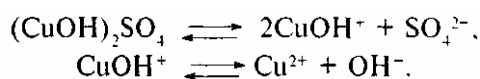
Середніми (нормальними) солями називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:



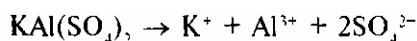
Кислі солі дисоціюють ступінчасто: спочатку відщеплюють катіони металу, а потім — іони водню:



Аналогічно дисоціюють **основні солі**, вони спочатку відщеплюють кислотні залишки, а потім — гідроксид-іони:



Подвійні солі дисоціюють одностадійно. Вони розпадаються у водному розчині з утворенням відповідних катіонів та аніону кислотного залишку:



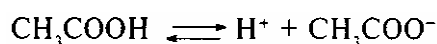
Ступінь та константа дисоціації

Електроліти по-різному дисоціюють у розчині. Кількісною характеристикою розпаду молекул на іони є ступінь електролітичної дисоціації, який позначають α і виражають у відсотках або долях одиниці.

Ступінь дисоціації дорівнює відношенню числа молекул електроліту, які розпалися у водному розчині на іони, до загального числа розчинених молекул:

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

Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, природи розчинника, температури розчину та його концентрації. *Наприклад, ступінь електролітичної дисоціації 0,01 М розчину оцтової кислоти при 18 °С дорівнює $4,3 \cdot 10^{-2}$ або 4,3%. Це означає, що із 1000 розчинених молекул оцтової кислоти 43 молекули розпадаються на іони за схемою:*



та утворюють відповідну кількість іонів водню і ацетат-іонів, а 957 молекул кислоти знаходяться у розчині у недисоційованому стані.

Із збільшенням концентрації розчину ступінь дисоціації електроліту зменшується. Так, у 0,1 М розчині оцтової кислоти він дорівнює 1,3 %, тобто стає майже втричі меншим, ніж у 0,01 М розчині.

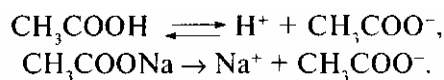
Природа розчиненої речовини суттєво впливає на значення ступеня дисоціації. Так, ступінь дисоціації 0,1 М розчину хлорнуватистої кислоти HClO при 18 °С набагато менший, ніж ступінь дисоціації оцтової кислоти. Він складає 0,055 %.

Зміна температури впливає на ступінь електролітичної дисоціації таким

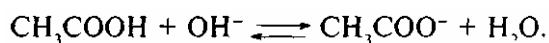
чином: у розчинах сильних електролітів з підвищенням температури ступінь дисоціації зменшується, у розчинах слабких електролітів при підвищенні температури до 60 °С ступінь дисоціації збільшується, при подальшому підвищенні температури — зменшується. Тобто при підвищенні температури у розчинах слабких електролітів значення ступеня дисоціації проходить через максимум. Величина ступеня дисоціації електроліту, крім хімічної природи розчиненої речовини, концентрації розчину та його температури, залежить від природи розчинника. Так, розчин хлороводню у воді є сильним електролітом, а у бензолі — слабким.

На рівновагу електролітичної дисоціації слабого електроліту суттєво впливає зміна концентрації іонів — продуктів дисоціації.

Згідно з принципом Ле Шательє, при збільшенні концентрації одноіменних іонів у розчині електроліту ступінь дисоціації зменшується. Наприклад, при додаванні до розчину оцтової кислоти ацетату натрію, рівновага між недисоційованими молекулами та іонами зміщується у сторону недисоційованих молекул:



Аналогічний ефект досягається при підкисленні розчину, внаслідок якого збільшується концентрація іонів водню. Навпаки, якщо до розчину оцтової кислоти додати розчин гідроксиду натрію, рівновага дисоціації зміститься праворуч, оскільки гідроксид-іони «утворюють з катіонами водню кислоти слабкий електроліт — воду:



Ступінь електролітичної дисоціації визначають експериментально за значенням електропровідності розчинів електролітів різних концентрацій або за величиною ізотонічного коефіцієнта:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

де i — ізотонічний коефіцієнт, α — ступінь дисоціації електроліту, n — число іонів, на яке дисоціює молекула електроліту.

В залежності від величини ступеня дисоціації усі електроліти поділяють на сильні, слабкі та електроліти середньої сили. Сильними є електроліти, для

яких ступінь дисоціації у 0,1 н водному розчині перевищує 30 %, тобто $\alpha > 30 \%$. Експериментальне визначене значення ступеня дисоціації сильних електролітів не відображає істинної картини розпаду електроліту на іони, тому його називають уявним (позірним). Сильні електроліти у водному розчині повністю розпадаються на іони, тому значення ступеня дисоціації повинно дорівнювати **1 або 100 %**. У такому розчині не повинно бути недисоційованих молекул. Однак зі збільшенням у розчині концентрації сильного електроліту підсилюється притягіння різноіменно заряджених іонів, яке спричиняє утворення іонних пар. Вони поводять себе як молекули, хоча не є ними. В іонних парах іони безпосередньо не стикаються, а розділені одним або декількома шарами води (рис. 39).

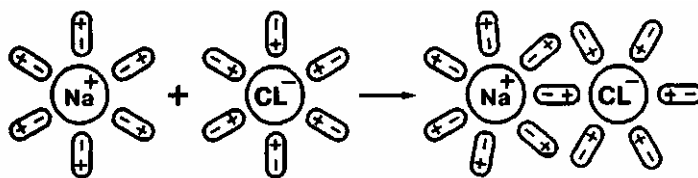


Рис. 3. Схема утворення іонної пари.

Сильними електролітами є розчинні основи (луги), сильні мінеральні кислоти, такі як HCl, HI, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, HMnO₄ і усі розчинні солі.

У **розчинах слабких електролітів** ступінь дисоціації **менший за 3%**. До слабких електролітів належать малорозчинні основи, амфотерні гідроксиди, слабкі мінеральні кислоти — H₂S, HCN, H₂CO₃, H₃BO₃, H₂SiO₃ і малорозчинні солі. До слабких електролітів належать майже усі органічні кислоти, вода, гідрат аміаку.

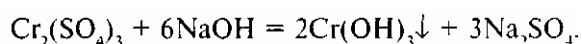
Електроліти середньої сили мають значення ступеня дисоціації менше за 30% та більше за 3%. До електролітів середньої сили належить малочисельна група сполук. Це деякі органічні кислоти, такі як мурашина HCOOH та щавлева C₂H₂O₄, мінеральні кислоти — H₂SO₃, H₃PO₄, HNO₂, основи - Mg(OH)₂, та солі – CdCl₂, ZnCl₂.

Іонні рівняння реакцій

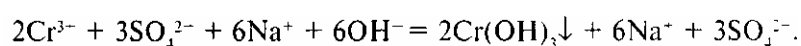
Згідно з теорією електролітичної дисоціації, реакції у розчинах електролітів здійснюються за допомогою іонів та малодисоційованих молекул, їх записують у вигляді іонних рівнянь. **Іонні рівняння бувають** повними, які містять лише іони та молекули, що знаходяться у реакційному середовищі, і скороченими, у яких

записують лише іони та молекули, які безпосередньо приймають участь у реакції. При складанні іонних рівнянь малодисоційовані, малорозчинні, газоподібні речовини та комплексні іони записують у вигляді молекул. Коефіцієнти у рівнянні реакції знаходять, дотримуючись законів збереження маси речовин та електронейтральності. Тобто, алгебраїчна сума зарядів іонів лівої частини рівняння повинна дорівнювати алгебраїчній сумі зарядів іонів правої частини.

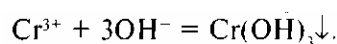
Наприклад, для молекулярного рівняння реакції:



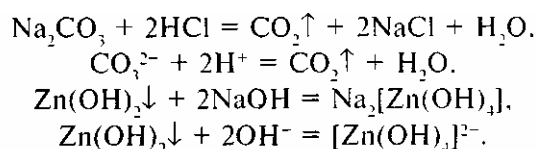
Повне іонне рівняння має вигляд:



Скорочене іонне рівняння містить лише іони та молекули, які приймають участь у взаємодії:



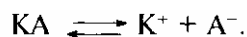
Рівновага реакції у розчинах електролітів завжди зміщена у сторону утворення слабких електролітів — малорозчинних, газоподібних, малодисоційованих та комплексних сполук:



Рівновага у розчинах слабких електролітів

Слабкі електроліти у розчинах лише частково дисоціюють на іони. Тобто, лише незначна кількість молекул розчиненої речовини розпадається на іони. Процес дисоціації є оборотним, оскільки через деякий час у розчині встановлюється рівновага між молекулами речовини та іонами, на які вони розпадаються. Число дисоційованих за одиницю часу молекул розчиненої речовини дорівнює числу молекул, утворених із іонів внаслідок взаємодії. Такий рівноважний процес підлягає закону діяння мас, тому записують вираз для **константи рівноваги**, яку для процесу дисоціації кислот та основ називають константою дисоціації (константою іонізації). Перевага віддається терміну «константа дисоціації», оскільки іонізація молекул слабого електроліту відображає лише процес зміщення електронної хмари

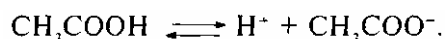
полярного ковалентного зв'язку, внаслідок дії молекул розчинника, тобто процес іонізації зв'язку, який зумовлює наступну дисоціацію (розпад) молекул на іони. Для рівняння дисоціації слабкого електроліту КА:



Вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]},$$

де $[K^+]$, $[A^-]$ — рівноважні концентрації катіона та аніона в розчині, $[KA]$ — рівноважна концентрація недисоційованих молекул. Подібно до ступеня дисоціації, константа дисоціації є кількісною мірою дисоціації електроліту. **Чим більше значення константи дисоціації електроліту, тим краще він дисоціює у розчині і тим більша концентрація його іонів. Константна дисоціація не залежить від концентрації електроліту. Вона змінюється залежно від температури, природи розчинника та розчиненої речовини. Константа дисоціації має розмірність концентрації — моль/л.** Для рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти:



вираз для константи дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Якщо позначити вихідну молярну концентрацію оцтової кислоти через C_M , а ступінь її дисоціації для цієї концентрації через α , то після встановлення у розчині рівноваги електролітичної дисоціації, концентрація катіонів водню і ацетат-іонів дорівнює:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \alpha C_M,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[CH_3COOH] = C_M - \alpha C_M = (1 - \alpha)C_M.$$

Якщо підставити значення рівноважної концентрації відповідних іонів та молекул у вираз для константи дисоціації, одержують:

$$K_d = \frac{\alpha C_M \alpha C_M}{(1 - \alpha)C_M} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}.$$

Оскільки у розчинах слабких електролітів середніх концентрацій ступінь дисоціації досить малий, то $1 - \alpha \approx 1$. Тоді

$$K_d = \alpha^2 C_M.$$

Наведена формула для обчислення K_D є математичним виразом закону розведення Оствальда. Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабкого електроліту від концентрації розчину:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_M}}$$

і показує, що із збільшенням концентрації розчину, ступінь дисоціації електроліту зменшується.

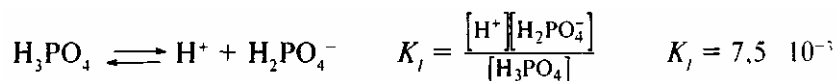
Користуючись математичним виразом закону розведення Оствальда, обчислюють кислотність середовища слабкого електроліту:

$$[H^+] = \alpha C_M \text{ або } [H^+] = C_M \sqrt{\frac{K_D}{C_M}} = \sqrt{K_D C_M}.$$

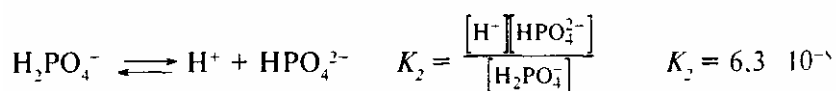
Аналогічно

$$[OH^-] = \sqrt{K_D C_M}.$$

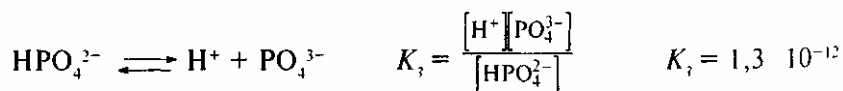
Оскільки багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасте, для кожного ступеня їх дисоціації можна записати вираз константи дисоціації та обчислити її значення. Так, ортофосфорна кислота має три ступені дисоціації і відповідно три константи дисоціації:



I ступінь,



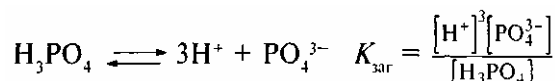
II ступінь,



III ступінь.

У розчинах багатоосновних кислот та багатокислотних основ **найбільша концентрація іонів зумовлена першим ступенем дисоціації**. Тому за першим ступенем дисоціації у розчинах багатоосновних кислот утворюється найбільша концентрація іонів водню. Відповідно $K_1 > K_2 > K_3$, тобто перша константа дисоціації більша за другу, а друга більша за третю.

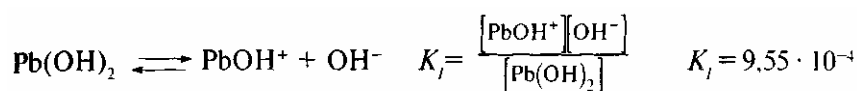
Сумарна константа дисоціації ортофосфорної кислоти має вигляд:



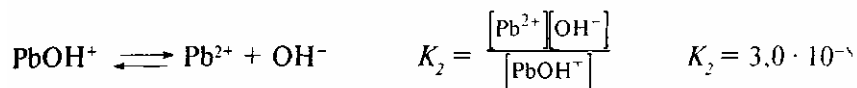
і дорівнює добутку ступінчастих констант дисоціації:

$$K_{\text{д заг}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 6,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1,3 \cdot 10^{-12} = 6,1 \cdot 10^{-22}$$

Багатокислотні основи також дисоціюють ступінчасте:



I ступінь,



II ступінь.

Іноді замість констант дисоціації кислот і основ використовують значення pK , тобто десяткові логарифми їх констант дисоціації з протилежним знаком:

$$pK = -\lg K_d$$

Наприклад, $pK \text{ H}_3\text{PO}_4 = -\lg 6,1 \cdot 10^{-22} = 22 - 0,78 = 21,22$. Іноколи константу дисоціації кислот записують з індексом a , а основ — з індексом b . Наприклад, константу дисоціації оцтової кислоти записують $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$ відповідно $pK_a = 4,7$.

Константи дисоціації деяких слабких електролітів наведені у таблиці 1.

Константи дисоціації кислот та основ у водних розчинах при 25 °C

Назва кис. іоні	Формула	Константа дисоціації кис. іоні (K_a)	$pK_a = -\lg K_a$
Азотиста	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,59
Борна (мета)	HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$	9,12
Борна (орто)	H_2BO_3	$K_1 5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Борна (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1 5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2 2,0 \cdot 10^{-8}$	3,74 7,70
Бромнуватиста	HBrO	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Кремнієва (мета)	H_2SiO_3	$K_1 2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$	9,66 11,80
Мурашина	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

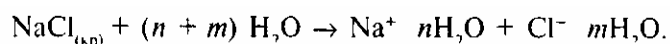
Назва кислоти	Формула	Константи дисоціації кислоти (K_1)	$pK_a = -\lg K_a$
Пероксводнева	H_2O_2	$K_1 2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Сірчиста	H_2SO_3	$K_1 1,6 \cdot 10^{-7}$ $K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$	1,50 7,21
Сірководнева	H_2S	$K_1 6,0 \cdot 10^{-8}$ $K_2 1,0 \cdot 10^{-14}$	7,22 14,00
Вугільна	H_2CO_3	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 4,7 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,33
Оцтова	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорнуватиста	HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Фосфорна (орто)	H_3PO_4	$K_1 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3 1,3 \cdot 10^{-12}$	2,12 7,20 11,89
Циановоднева	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Щавлева	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,27 4,27

Назва основи	Формула	Константа дисоціації основи (K_b)	$pK_b = -\lg K_b$
Аміак (розчин)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	15,76
Гідразин (розчин)	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гідроксид алюмінію	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$K 1,4 \cdot 10^{-7}$	8,86
Гідроксид барію	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$K 2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Гідроксид заліза(II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K 1,3 \cdot 10^{-14}$	13,89
Гідроксид заліза(III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K, 1,8 \cdot 10^{-38}$ $K 1,35 \cdot 10^{-1}$	10,74 11,87
Гідроксид кальцію	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$K, 4,0 \cdot 10^{-1}$	1,40
Гідроксид магнію	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$K, 2,5 \cdot 10^{-1}$	2,60
Гідроксид міді(II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K 3,4 \cdot 10^{-1}$	6,47
Гідроксид свинцю(II)	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1 9,55 \cdot 10^{-4}$ $K_2 3,0 \cdot 10^{-5}$	3,02 7,52
Гідроксид срібла(I)	AgOH	$5,0 \cdot 10^{-1}$	2,30
Гідроксид хрому(III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K, 1,02 \cdot 10^{-1}$	9,99
Гідроксид цинку	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K, 4 \cdot 10^{-1}$	4,4

Властивості розчинів сильних електролітів

Згідно з теорією, сформульованою у 1923 році П. Дебаєм та Е. Гюккелем, **сильні електроліти при розчиненні у воді повністю дисоціюють на іони.** Це твердження є основним положенням **теорії розчинів сильних електролітів.**

Процес дисоціації сильних електролітів є **необоротним**:



Недисоційовані молекули у такому розчині відсутні, оскільки іони кристалічної решітки речовини при розчиненні повністю переходять у гідратовані іони. У цьому випадку ступінь дисоціації електроліту дорівнює одиниці. Однак фізико-хімічні властивості концентрованих розчинів сильних електролітів не відповідають уявленню про їх повну дисоціацію. Експериментальне визначений ступінь дисоціації таких розчинів менший за одиницю і наближається до неї лише у дуже розведених розчинах, коли їх концентрація має значення $10^{-3} — 10^{-4}$ моль/л. Це пояснюється тим, що внаслідок повної дисоціації сполук, концентрація іонів у розчинах сильних електролітів велика, що спричиняє значну міжіонну електростатичну взаємодію. Іони у розчині не можуть рухатися незалежно, а взаємодіють між собою і молекулами розчинника. Така взаємодія підсилюється із збільшенням концентрації розчинів. У розчинах сильних електролітів спостерігається деяка упорядкованість розміщення іонів — кожний іон оточений

переважно іонами протилежного знака. Тобто, навколо кожного іона утворюється іонна сфера, яка є наслідком електростатичної взаємодії центрального іона з іонами протилежного знака. Утворення іонної сфери є однією з причин зменшення рухливості іонів і їх хімічної активності, що формально зменшує ступінь дисоціації електролітів.

Хімічна активність та електропровідність розчинів сильних електролітів також зменшується внаслідок існування у розчинах тісних іонних пар:



Іонні пари (іонні асоціати) на відміну від молекул зберігають заряди іонів, відстань між іонами більша за міжатомну відстань у молекулах і іонних кристалах.

Міжйонна взаємодія і утворення іонних асоціатів впливають на властивості розчинів сильних електролітів. Внаслідок зниження хімічної активності іонів, розчини електролітів у хімічних реакціях поведуть себе так, як розчини меншої концентрації. Оскільки ефективна концентрація розчинів сильних електролітів не відповідає їх реальній концентрації, а менша за останню, то замість концентрації використовують **активність іонів**. Це поняття введене у 1907 році американським вченим Дж. Льюїсом. **Активність іонів позначають a , вона означає ефективну, умовну концентрацію, згідно з якою іони діють у хімічних реакціях.** Наприклад, активність іонів Na^+ та Cl^- у 1 М розчині $NaCl$ дорівнює 0,65 моль/л.

Відношення активності іонів до концентрації розчинів називають **коефіцієнтом активності** та позначають f :

$$f = \frac{a}{C_M}, \text{ звідси } a = fC_M.$$

У дуже розведених розчинах сильних електролітів f наближається до 1. Так, коефіцієнт активності водного розчину HCl з молярною концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л дорівнює 0,991.

Для розчинів сильних електролітів за значенням активності іонів на основі закону діючих мас обчислюють константи дисоціації. Наприклад, для соляної кислоти:



де a_{H^+} , a_{Cl^-} , a_{HCl} — активність іонів H^+ , Cl^- та молекул HCl .

Коефіцієнт активності іонів є функцією не лише концентрації розчинів, він

залежить також від природи електроліту, температури та іонної сили розчину.

Іонна сила розчину дорівнює напівсумі добутку молярних концентрацій усіх присутніх у розчині іонів на квадрати їх зарядів:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2,$$

де C_1, C_2, C_i — концентрації іонів у розчині, z_1, z_2, z_i — їх заряди.

Іонна сила характеризує електростатичну взаємодію іонів у розчині. Експериментальне встановлено, що із збільшенням іонної сили розчину коефіцієнт активності зменшується.

За значенням іонної сили розведених розчинів сильних електролітів обчислюють коефіцієнти активності іонів за формулою:

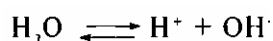
$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{\mu},$$

де z — заряд іона, μ — іонна сила розчину.

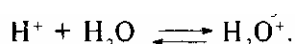
Визначення іонної сили розчинів сильних електролітів необхідне для проведення біологічних досліджень. Такі сильні електроліти, як NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, містяться у крові та лімфі живих істот. Тому при вивченні дії розчинів сильних електролітів на організм, слід застосовувати розчини однакової іонної сили.

Дисоціація води. Іонний добуток води

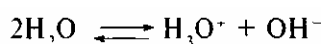
Експериментальне встановлено, що **чиста вода проводить електричний струм**. Це свідчить про те, що молекули води частково дисоціюють на іони:



У воді та водних розчинах іони водню H^+ зв'язані з молекулами води і утворюють катіони гідроксонію H_3O^+ :



Тому рівняння дисоціації води має вигляд:



Зазвичай записують рівняння дисоціації води спрощено з утворенням катіону водню і гідроксид іону.

На основі закону діяння мас константа електролітичної дисоціації води має

вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_{d\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22^\circ\text{C}.$$

де $[\text{H}_2\text{O}]$ — рівноважна концентрація недисоційованих молекул води.

Одним із способів визначення ступеня електролітичної дисоціації води є метод електропровідності. Визначений таким чином, він дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$. Таке значення ступеня дисоціації води є показником того, що число молекул, які розпадаються на іони, надзвичайно мале. Тому рівноважну концентрацію води можна вважати сталою величиною $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, яка дорівнює її молярній концентрації. Чисельно молярну концентрацію води знаходять, поділивши масу 1 л води на її молярну масу:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 : 18 = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$\begin{aligned} K_d[\text{H}_2\text{O}] &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \text{ або} \\ 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}. \end{aligned}$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ — стала при даній температурі величина, яку називають **іонним добутком води**. Із зміною температури іонний добуток води також змінюється. Наприклад, при 30°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,89 \cdot 10^{-14}$, при 50°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$, при 100°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$.

У чистій воді концентрація гідроксид-іонів дорівнює концентрації іонів водню. При 22°C концентрація цих іонів така:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Якщо до чистої води додати кислоти, то $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л. Навпаки, якщо до води додати лугу, то $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л. Однак добуток цих величин при 22°C — величина стала і дорівнює 10^{-14} .

Концентрація іонів водню у розчині характеризує його **кислотність**. **Кислотність середовища** позначають **водневим показником рН**. Водневим показником рН називають десятковий логарифм концентрації іонів водню зі знаком мінус:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \text{ або } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}},$$

де $[\text{H}^+]$ — молярна концентрація іонів водню у розчині.

За допомогою рН кислотність середовища позначають так: нейтральне — рН =

7, кисле — $\text{pH} < 7$, лужне — $\text{pH} > 7$.

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів виражають через показник pOH , який є десятковим логарифмом концентрації гідроксид-іонів, взятий зі знаком мінус:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-],$$

де $[\text{OH}^-]$ — молярна концентрація гідроксид-іонів.

На основі іонного добутку води, обчислюють концентрацію $[\text{H}^+]$ та $[\text{OH}^-]$ -іонів за формулами:

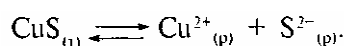
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \text{ та } [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Оскільки $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, то $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ та $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$.

Рівновага у розчинах малорозчинних сполук. Добуток розчинності

У гетерогенній системі малорозчинної сполуки, яка складається з осаду та насиченого розчину електроліту, з однаковою швидкістю безперервно здійснюються два процеси: під дією полярних молекул розчинника за одиницю часу іони речовини переходять у розчин і в такій же кількості осаджуються на поверхні кристалу.

З часом при сталій температурі встановлюється динамічна рівновага між твердою фазою (осадом) та іонами у розчині:



Згідно з законом діяння мас, таку рівновагу характеризують величиною **константи рівноваги**:

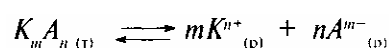
$$K_p = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{CuS}]}$$

де $[\text{CuS}]$ — концентрація речовини в осаді, яка при переході іонів у розчин практично не змінюється, тому її вважають сталою величиною.

Оскільки $[\text{CuS}] = \text{const}$, то добуток константи рівноваги і рівноважної концентрації твердої фази також величина стала. Для гетерогенних систем таку константу називають **добутком розчинності** та позначають DP . Тому

$$DP_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}].$$

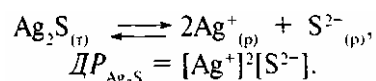
У загальному вигляді для реакції



добуток розчинності дорівнює:

$$DP_{K_m A_n} = [K^{n+}]^m [A^{m-}]^n.$$

Наприклад, для малорозчинної сполуки:

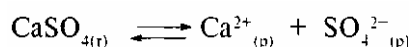


Таким чином, у насиченому розчині малорозчинної сполуки добуток рівноважних концентрацій його іонів у степені стехіометричних коефіцієнтів при даній температурі є величина стала. Значення добутку розчинності деяких малорозчинних електролітів наведені у таблиці 2.

Добуток розчинності малорозчинних електролітів при 25 °C

Речовина	Добуток розчинності (DP)	Речовина	Добуток розчинності (DP)
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-21}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1 \cdot 10^{-28}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	SnS	$1 \cdot 10^{-24}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Добуток розчинності характеризує розчинність речовини, тобто чим більше значення добутку розчинності, тим більша при даній температурі розчинність малорозчинного електроліту. Якщо розчинність CaSO₄ позначити S_{CaSO4} (моль/л), то рівняння дисоціації має вигляд:



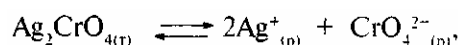
Рівноважні концентрації іонів у розчині дорівнюють концентрації розчиненої сполуки:

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S \text{ або } DP = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = S^2.$$

Тому

$$S_{CaSO_4} = \sqrt{DP}.$$

Якщо малорозчинний електроліт дисоціює з утворенням трьох іонів у розчині



то вираз його добутку розчинності має вигляд:

$$DP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}].$$

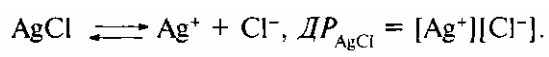
Оскільки розчинність Ag_2CrO_4 позначають $S_{Ag_2CrO_4}$, то $[CrO_4^{2-}] = S$, а $[Ag^+] = 2S$ та $DP_{Ag_2CrO_4} = (2S)^2 S = 4S^3$.

За значенням добутку розчинності Ag_2CrO_4 , обчислюють розчинність цієї солі:

$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}}$$

Так визначають розчинність малорозчинної сполуки у моль/л. Щоб визначити розчинність у г/л, її перемножують на молярну масу речовини, яка розчиняється: $S \text{ г/л} = S \text{ моль/л} M_{Ag_2CrO_4}$.

Із поняття добутку розчинності визначають умови утворення і розчинення осаду. Якщо добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині дорівнює добутку розчинності малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги:



Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій іонів більший за значення добутку розчинності:

$$[Ag^+][Cl^-] > DP_{AgCl}$$

Це досягають додаванням до розчину слабкого електроліту надлишку сильного електроліту, який містить Ag^+ або Cl^- іони.

В свою чергу осад розчиняється у випадку, коли добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині буде меншим за величину добутку розчинності електроліту:

$$[Ag^+][Cl^-] < DP_{AgCl}$$

Осад розчиняється, коли один з його іонів утворює малорозчинну сполуку, слабкий електроліт, комплексний іон, або приймає участь у окиснювально-відновній реакції. Наприклад, у випадку, коли до гетерогенної системи, яка складається з осаду $AgCl$ і насиченого розчину його іонів, додати концентрований розчин NH_3 , який з катіоном срібла утворює комплексний Іон:

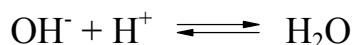


то внаслідок комплексоутворення зменшується концентрація катіонів срібла у розчині, що спричиняє додаткове розчинення осаду.

Сучасні теорії кислот та основ

Перша спроба створення теорії кислот та основ належить Арреніусу, який визначав кислоти як водневмісні сполуки, що дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів водню, а основи — як сполуки, що містять гідроксид-іон і відщеплюють його у водному розчині. Речовини, які дисоціюють з утворенням іонів H^+ та OH^- , є **амфотерними**. Відповідно з константою дисоціації кислот K_a та основ K_b характеризується кількісна міра кислотності чи основності сполук. Теорію кислот та основ Арреніуса використовують і в наш час, але вона обмежена лише водними розчинами і стосується основ, які містять гідроксид-іон. Основні властивості таких сполук як аміак, алкіламіни, анілін, піридин не можна пояснити, користуючись теорією Арреніуса. На основі цієї теорії неможливо також пояснити властивості деяких сполук у неводних розчинах. Так, хлорид амонію NH_4Cl у водному розчині дисоціює з утворенням іонів NH_4^+ та Cl^- , тобто поводить себе як сіль. Однак у рідкому аміаці хлорид амонію виявляє властивості кислоти, розчиняє метали та виділяє водень. Азотна кислота, розчинена у безводній сірчаній кислоті, виявляє властивості основи. Для пояснення подібних фактів використовують більш загальну **протонну (протолітичну) теорію кислот і основ**, запропоновану у 1923 році незалежно датським вченим **Бренстедом** і англійським — **Лоурі**.

Згідно з цією теорією, **кислотами** є речовини (молекули чи іони), які у даній реакції **відщеплюють протони**. Відповідно, **основами** є речовини (молекули чи іони), які **приєднують протони**. Тобто кислота — це донор протонів, а основа — їх акцептор. Тому кислоти та основи називають протолітами (від слова протон). Якщо для кислот протонна теорія і теорія Арреніуса співпадають, тільки протонна теорія поширює визначення кислот на неводні розчини, то для визначення основ ці дві теорії відрізняються. Згідно з протонною теорією $NaOH$ вважають основою тому, що гідроксид-іон OH^- здатний приєднувати протон за реакцією



Тобто, основою вважають власне не $NaOH$, а гідроксид-іон OH^- . Кислота відщеплює протон і перетворюється на супряжену їй основу. Наприклад, у рівняннях $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ і $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ молекули HCl і HCN — кислоти,

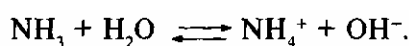
а аніони Cl^- та CN^- — відповідні їм основи. Навпаки, в реакції $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

аміак є основою, а амоній катіон — супряжена цій основі кислота. Природньо, що чим сильніша кислота, тим слабша супряжена з нею основа і навпаки.

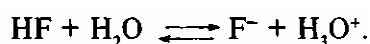
Співвідношення між кислотою та основою згідно з протонною теорією зображають схемою:



У системі, яка складається з двох здатних взаємодіяти з протоном речовин, основою завжди є та речовина, яка міцніше його зв'язує. Наприклад, у ряді сполук $NH_3 - H_2O - HF$ здатність речовин утримувати протон зменшується. Тому у водному розчині аміаку вода поводить себе як кислота, а аміак — як основа:

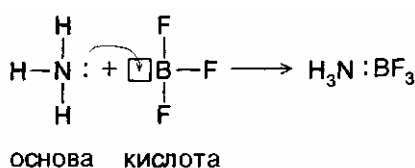


Навпаки, у водному розчині фтороводневої кислоти вода реагує як основа:



Обмеженість протолітичної теорії кислот та основ полягає у тому, що поняття «кислота» пов'язане лише з відщепленням протона. Однак такі речовини як BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnBr_4$, які не здатні приєднати або відщеплювати протон, у реакціях виявляють властивості кислот.

Тому разом з протолітичною теорією використовують **електронну теорію кислот та основ**, створену американським вченим **Льюїсом**. В основі цієї теорії лежить уявлення про донори та акцептори електронних пар. З точки зору електронної теорії кислотою є частинка (молекула чи іон), яка приєднує електронну пару. Відповідно, основою — частинка (молекула чи іон), яка здатна віддавати за донорно-акцепторним механізмом електронну пару для утворення ковалентного зв'язку:



Протолітична та електронна теорії кислот та основ є сучасними і більш загальними теоріями, які на відміну від теорії Арреніуса пояснюють кислотні та основні властивості сполук, що не містять катіонів водню та гідроксид-іонів.