

Растворы электролитов

Свойства растворов электролитов. При изучении свойств водных растворов кислот, щелочей и солей, относящихся к электролитам, было установлено, что они не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Они имеют бóльшие, чем вычисленные по соответствующим формулам, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (ΔP), повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип}}$) и понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам}}$), осмотическое давление ($P_{\text{осм}}$). Чтобы распространить на растворы электролитов расчетные формулы законов Рауля и Вант-Гоффа, в них был введен поправочный коэффициент i , называемый также изотоническим коэффициентом (ввел Вант-Гофф – 1887г.). Тогда

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = i N_2 ;$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i E \cdot C_m ;$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = i K \cdot C_m ;$$

$$P_{\text{осм}} = i C R T .$$

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз экспериментальные величины $\Delta P^{\text{экс}}$, $\Delta t_{\text{кип}}^{\text{экс}}$, $\Delta t_{\text{зам}}^{\text{экс}}$, $P_{\text{осм}}^{\text{экс}}$ больше теоретических, т.е. вычисленных по формулам для растворов неэлектролитов:

$$\frac{\Delta P^{\text{экс}}}{\Delta P_{\text{расч}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{экс}}}{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{расч}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{экс}}}{\Delta t_{\text{зам}}^{\text{расч}}} = \frac{P_{\text{осм}}^{\text{экс}}}{P_{\text{осм}}^{\text{расч}}} = i .$$

Коэффициент i показывает меру отклонения свойств растворов электролитов от закономерностей для неэлектролитов; он всегда больше единицы ($i > 1$), стремится к целому числу.

Электролитическая диссоциация. Наблюдаемые отклонения для растворов электролитов, а также их способность проводить электрический ток были объяснены на основе теории электролитической диссоциации, созданной шведским ученым Аррениусом (1883 г.).

Основные положения теории электролитической диссоциации:

1. Электролитическая диссоциация – распад молекул электролитов на ионы в среде растворителя.

2. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы.

3. Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные – к аноду. Поэтому первые называют катионами, вторые – анионами.

4. Сумма положительных зарядов в растворе равна сумме отрицательных зарядов, поэтому раствор в целом электронейтрален.

5. Ионы представляются как точечные заряды, взаимодействия между которыми отсутствуют (подобны идеальным газовым смесям).

6. Диссоциация – процесс обратимый, поскольку одновременно протекают процесс распада молекул на ионы (диссоциация) и процесс соединения ионов в молекулы (ассоциация). Например, уравнение диссоциации молекулы электролита КА на катион K^+ и анион A^- записывается так:



Согласно теории Аррениуса, вследствие диссоциации электролитов на ионы, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, возрастают понижение давления пара и изменение температуры кипения и замерзания, с другой стороны – ионы обуславливают способность раствора проводить электрический ток.

Физический смысл изотонического коэффициента i состоит в увеличении общего числа частиц в растворе за счет диссоциации растворенного вещества на ионы.

Однако теория Аррениуса рассматривала ионы как свободные не зависящие от молекул растворителя частицы, не учитывала всей сложности явлений в растворах. Теории Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. В преодолении кажущегося противоречия обеих теорий большая заслуга принадлежит русскому ученому И. А. Каблукову, впервые высказавшему предположение о гидратации ионов. Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теории Аррениуса и Менделеева.

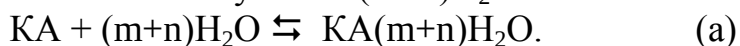
В создании современной физико-химической теории растворов большую роль сыграли работы русских ученых Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова, Д.П. Коновалова, В. А. Кистяковского и др.

Сольватация (гидратация). По современным представлениям *причиной электролитической диссоциации является физико-химическое взаимодействие между полярными молекулами и ионами растворяемого вещества и полярными молекулами растворителя (сольватация), приводящее к образованию соединений сольватов (комплексов). В случае, если вода – растворитель, говорят о гидратации и образовании гидратов.*

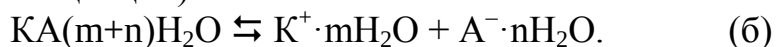
Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами воды может состоять из нескольких процессов, протекающих последовательно или одновременно: молекулярной диссоциации, образования сольватов, ионизации и электролитической диссоциации. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться. Так, в случае ионных кристаллов стадии образования гидратов и электролитическая диссоциация совмещены.

В случае ассоциированных веществ первой стадией является молекулярная диссоциация растворенного вещества. Процесс молекулярной диссоциации происходит вследствие химического взаимодействия между

молекулами растворяемого вещества KA , $(m+n)$ молекулами воды с образованием гидратированной молекулы $KA(m+n)H_2O$:



Образующийся гидрат диссоциирует на гидратированные ионы (стадия электролитической диссоциации):



Схематично процесс гидратации, на примере реакций (а) и (б), представлен на рис. 1

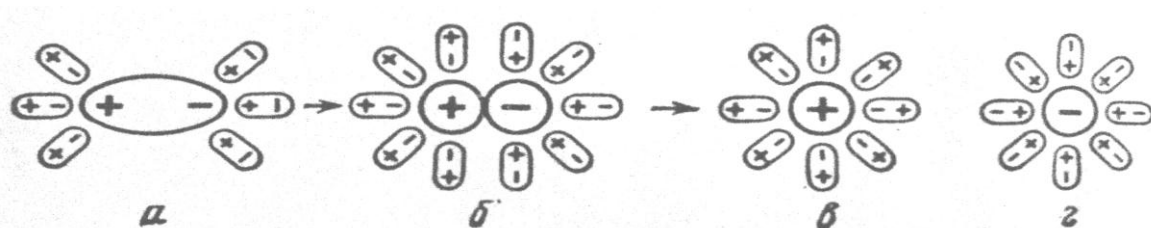
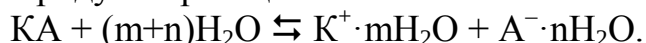


Рис. 1. Схема взаимодействия полярной молекулы растворяемого вещества с полярными молекулами воды (гидратация): а – полярная молекула в начале гидратации; б – переход полярной структуры в ионную под действием диполей воды; в – гидратированный катион; г – гидратированный анион

Процесс гидратации может остановиться на любой стадии. Если процесс гидратации останавливается на стадии (а), то система представляет собой раствор неэлектролита. Она характеризуется отсутствием ионов в растворе и соответственно не обладает ионной электрической проводимостью. Если процесс гидратации протекает до стадии (б), то система является раствором электролита, т.е. имеет место электролитическая диссоциация с образованием ионов. Уравнение электролитической диссоциации можно записать, опустив промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции:



Особенностью гидратов (сольватов) как химических соединений является то, что коэффициенты n и m меняются с изменением концентрации, температуры и других параметров раствора. Поэтому приведенные формулы гидратов (сольватов) не отражают их истинного стехиометрического состава, и в уравнениях химических реакций гидратированные ионы обычно записывают, например, $K^+ \cdot aq$, $A^- \cdot aq$.

Однако часто в подобных уравнениях опускают молекулы растворителя, записывая их в таком виде:



Электролитическая диссоциация протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Понижение изобарно-изотермического потенциала обусловлено образованием гидратированных (сольватированных) ионов. Энергии гидратации (сольватации) достаточно для разрушения химических связей в молекулах или ионных кристаллах.

Механизм электролитической диссоциации. Главная причина диссоциации – поляризационное взаимодействие полярных молекул

растворителя с молекулами растворенного вещества. Например, молекула воды – полярна, ее дипольный момент $\mu=1,84$ D, т.е. она обладает сильным поляризующим действием. В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны два случая:

1. Растворенное вещество с ионной связью (NaCl, KCl и т.д.). «Молекулы» таких веществ уже состоят из ионов. При их растворении полярные молекулы воды (диполи) будут ориентироваться к ионам своими

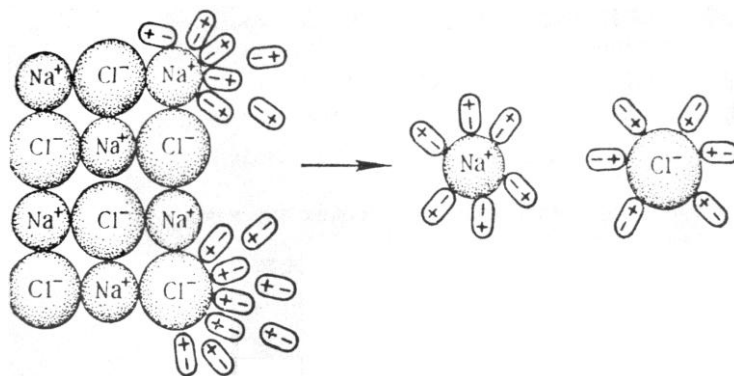


Рис.2. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия в водном растворе

противоположными концами. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения (ион-дипольное взаимодействие), в результате связь между ионами ослабевает и они в гидратированном виде переходят в раствор (рис. 2). В рассматриваемом

случае одновременно с растворением происходит диссоциация молекул. Вещества с ионной связью диссоциируют легче всего.

2. Растворенное вещество с полярной ковалентной связью (например, HCl, H₂SO₄, H₂S и др.). Здесь также вокруг каждой полярной молекулы вещества ориентируются соответствующим образом диполи воды с образованием гидратов (рис.1). В результате такого диполь-дипольного взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) практически полностью сместится к атому с большей электроотрицательностью, при этом полярная молекула превращается в ионную (стадия ионизации молекулы) и затем распадается на ионы, которые переходят в раствор в гидратированном виде. Диссоциация может быть полной или частичной – все зависит от степени полярности связей в молекуле.

Различие между рассмотренными случаями заключается в том, что в случае ионной связи ионы существовали в кристалле, а в случае полярной – они образуются в процессе растворения. Соединения, содержащие одновременно и ионные, и полярные связи, сначала диссоциируют по ионным, а затем по ковалентным полярным связям. Например, гидросульфат натрия NaHSO₄ полностью диссоциирует по связи Na-O, частично – по связи H-O и практически не диссоциирует по малополярным связям серы с кислородом.

Таким образом, при растворении диссоциируют только соединения с ионной и ковалентной полярной связью и только в полярных растворителях.

Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Количественной характеристикой электролитической диссоциации является

степень диссоциации электролита в растворе. Эта характеристика была введена Аррениусом. Степень диссоциации – α – это отношение числа молекул N , распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита N_0 :

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число молекул растворенного электролита}} = \frac{N}{N_0}.$$

α выражают в долях единицы или в %.

По степени диссоциации электролиты делят на сильные или слабые.

При растворении в воде сильные электролиты диссоциируют практически полностью, процесс диссоциации в них необратим. У сильных электролитов степень диссоциации в растворах равна единице ($\alpha=1$) и почти не зависит от концентрации раствора. В уравнениях диссоциации сильных электролитов ставят знак “=”. Например, уравнение диссоциации сильного электролита сульфата натрия имеет вид



К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, основания щелочных и щелочноземельных металлов, кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HClO_3 , HBrO_4 , HBrO_3 , HIO_3 , H_2SeO_4 , HMnO_4 , H_2MnO_4 , HCNS , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.д.

К слабым электролитам относятся электролиты, степень диссоциации которых в растворах меньше единицы ($\alpha < 1$) и она уменьшается с ростом концентрации.

Процесс диссоциации слабых электролитов протекает обратимо до установления равновесия в системе между нераспавшимися молекулами растворенного вещества и его ионами. В уравнениях диссоциации слабых электролитов ставят знак «обратимости» ($\rightleftharpoons$). Например, уравнение диссоциации слабого электролита гидроксида аммония имеет вид



К слабым электролитам относят воду, почти все органические кислоты (муравьиную, уксусную, бензойную и т.д.), ряд неорганических кислот (H_2SO_3 , HNO_2 , H_2CO_3 , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_2SiO_3 , H_2S , H_2Se , H_2Te , HF , HCN), основания p-, d-, f- элементов ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и т.д.), гидроксид аммония, гидроксиды магния и бериллия, некоторые соли (CdI_2 , CdCl_2 , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и т.д.).

Численное значение степени электролитической диссоциации зависит от различных факторов:

1. Природа растворителя.

Это связано с величиной диэлектрической проницаемости растворителя ϵ . Как следует из закона Кулона, сила (f) электростатического притяжения двух разноименно заряженных частиц зависит не только от величины их зарядов (q_1 и q_2), расстояния между ними r , но и от природы среды, в которой взаимодействуют заряженные частицы, т.е. от ϵ :

$$f = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}.$$

Например, при 298 К $\varepsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78,25$, а $\varepsilon(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,27$. Такие соли, как KCl, LiCl, NaCl и др., в воде полностью диссоциированы на ионы, т.е. ведут себя как сильные электролиты; в бензоле эти соли диссоциируют лишь частично, т.е. являются слабыми электролитами. Таким образом, одни и те же вещества могут проявлять различную способность к диссоциации в зависимости от природы растворителя.

2. Температура.

У сильных электролитов с повышением температуры степень диссоциации уменьшается, у слабых – при повышении температуры до 60°C α увеличивается, а затем начинает уменьшаться.

3. Концентрация раствора.

Если рассматривать диссоциацию как равновесный химический процесс, то в соответствии с принципом Ле-Шателье добавление растворителя (разбавление водой), как правило, увеличивает количество продиссоциированных молекул, что приводит к увеличению α . Процесс образования молекул из ионов в результате разбавления затрудняется: для образования молекулы должно произойти столкновение ионов, вероятность которого с разбавлением уменьшается.

4. Наличие одноименных ионов.

Добавление одноименных ионов уменьшает степень диссоциации, что также согласуется с принципом Ле Шателье. Например, в растворе слабой азотистой кислоты при электролитической диссоциации устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами:



При введении в раствор азотистой кислоты нитрит-ионов NO_2^- (прибавлением раствора нитрита калия KNO_2) равновесие сместится влево, следовательно, степень диссоциации α уменьшится. Аналогичный эффект даст и введение в раствор ионов H^+ .

Необходимо отметить, что *не следует путать понятия «сильный электролит» и «хорошая растворимость»*. Например, растворимость CH_3COOH в H_2O неограниченная, однако уксусная кислота относится к слабым электролитам ($\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,014$ в 0,1 М растворе). С другой стороны, BaSO_4 –нерастворимая соль (при 20°C растворимость меньше 1 мг в 100 г H_2O), но относится к сильным электролитам, так как все молекулы, перешедшие в раствор, распадаются на ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} .

Равновесия и обменные реакции в растворах электролитов

Теория слабых электролитов. Константа диссоциации. В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо, т.е. идет до установления состояния равновесия, следовательно, к нему может быть применен закон действующих масс для обратимых процессов.

Обратимый процесс диссоциации слабого электролита характеризуется константой равновесия.

Так, для процесса диссоциации слабого электролита

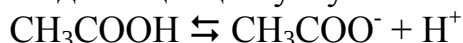


можно записать константу равновесия:

$$K_{\partial} = \frac{[A^{m-}]^n \cdot [K^{n+}]^m}{[K_m A_n]},$$

где $[K^{n+}]$, $[A^{m-}]$, $[K_m A_n]$ – равновесные концентрации компонентов; m и n – стехиометрические коэффициенты компонентов в уравнении диссоциации; K_{∂} – константа равновесия для процесса диссоциации слабого электролита, называемая **константой диссоциации**.

Например, для процесса диссоциации уксусной кислоты



$$K_{\partial} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

K_{∂} представляет собой важную характеристику слабых электролитов, т.к. указывает на прочность их молекул в данном растворе. Чем меньше K_{∂} в данном растворителе, тем слабее диссоциирует электролит и тем, следовательно, устойчивее его молекулы. K_{∂} – табличная величина.

Как и любая константа равновесия, *константа диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и не зависит от концентрации раствора.*

С повышением температуры константа диссоциации обычно уменьшается. Например, константа диссоциации уксусной кислоты при 293, 298 и 373 К соответственно равна $1,85 \cdot 10^{-5}$, $1,75 \cdot 10^{-5}$, $1,35 \cdot 10^{-5}$ (т.е. процесс диссоциации является экзотермическим).

Следует отметить, что строгие законы химического равновесия применимы только к слабым электролитам, поэтому описание электролитической диссоциации законом действующих масс является одним из основных признаков слабых электролитов.

Между K_{∂} и α существует количественная зависимость. Примем для процесса диссоциации бинарного электролита



молярную концентрацию растворенного вещества KA равной C , а степень диссоциации α , тогда равновесные концентрации ионов в растворе будут равны $[A^-] = [K^+] = \alpha C$, а равновесная концентрация недиссоциированных молекул $[KA] = C - \alpha C$, то

$$K_{\partial} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha},$$

где $(1 - \alpha)$ – доля недиссоциированных молекул вещества. Полученное соотношение называется *законом разбавления Оствальда*. В случае слабых электролитов если $\alpha \ll 1$, то

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}};$$

Значения $K_{\text{д}}$ для разных электролитов приведены в справочной литературе.

Для расчетов, связанных с диссоциацией кислот, часто удобно пользоваться не константой $K_{\text{д}}$, а так называемым показателем константы диссоциации pK , который определяется соотношением

$$\text{pK} = -\lg K_{\text{д}}.$$

Очевидно, что с возрастанием $K_{\text{д}}$, т.е. с увеличением силы кислоты, значение pK уменьшается; следовательно, чем больше pK , тем слабее кислота.

Степень диссоциации электролита α связана с изотоническим коэффициентом i соотношением:

$$i = 1 + \alpha(k-1) \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{(i-1)}{(k-1)};$$

здесь k – число ионов, на которые распадается при диссоциации молекула электролита (для KCl $k=2$, для BaCl_2 и Na_2SO_4 $k=3$ и т.д.).

Таким образом, найдя по опытным величинам Δp , $\Delta t_{\text{зам}}$ и т.п. значение i , можно вычислить степень диссоциации электролита в данном растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким способом значение α выражает лишь «кажущуюся» степень диссоциации, поскольку в растворах сильные электролиты диссоциированы полностью. Наблюдаемое отличие кажущейся степени диссоциации от единицы связано с межионными взаимодействиями в растворах сильных электролитов.

Теория сильных электролитов. В водных растворах сильные электролиты полностью диссоциируют, поэтому число ионов в них больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. И если в растворах слабых электролитов концентрация ионов мала, расстояние между ними велико и взаимодействие между ионами незначительно, то в не очень разбавленных растворах сильных электролитов среднее расстояние между ионами вследствие значительной концентрации сравнительно мало.

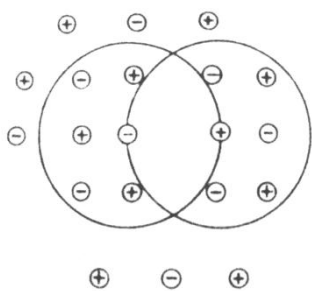


Рис. 3. Модель ионной атмосферы

Между ними возникает электростатическое взаимодействие, которое приводит к тому, что катионы и анионы испытывают взаимное притяжение, а ионы одного знака заряда отталкиваются друг от друга. Благодаря притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получившим название «ионной атмосферы», в то время как ионы одноименного знака располагаются дальше (рис. 3). При этом ионы

сольватируются (гидратируются), что также отражается на их свойствах и свойствах растворителя.

Впервые понятие «ионная атмосфера» предложено Дебаем и Хюккелем. *Ионные атмосферы обладают следующими характерными особенностями:*

- в их состав входят катионы и анионы, однако преобладают ионы, противоположные по знаку заряду центрального иона;
- суммарный заряд ионной атмосферы равен по величине заряду центрального иона и противоположен ему по знаку;
- все ионы в растворе равноправны, поэтому каждый из них является центральным ионом и одновременно входит в состав ионной атмосферы другого иона;
- за счет теплового движения ионы, входящие в состав ионной атмосферы, постоянно меняются местами с ионами, находящимися за ее пределами, т.е. ионная атмосфера носит динамический характер.

Межионные силы влияют на все свойства растворов (электрическая проводимость, $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{зам}}$, давление насыщенного пара, осмотическое давление). Так, в отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравниваются. Если же приложить к раствору постоянное электрическое поле, то разноименно заряженные ионы будут перемещаться в противоположных направлениях. При этом каждый ион стремится двигаться в одну сторону, а окружающая его ионная атмосфера – в противоположную, вследствие чего направленное перемещение иона замедляется, а следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т.е. уменьшается сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие ионной атмосферы на электрическую проводимость раствора. Следовательно, *в результате межионных взаимодействий все свойства раствора электролита, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует полной диссоциации электролита.*

Для оценки состояния ионов в растворе пользуются величиной, называемой активностью. *Под активностью иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях.* Активность иона a равна его истинной концентрации C , умноженной на коэффициент активности иона f :

$$a = fC.$$

Коэффициент активности иона f - безразмерная величина, характеризующая степень отклонения свойств данного раствора от свойств идеального раствора:

$$f = \frac{a}{C} \leq 1.$$

Коэффициенты активности зависят от природы растворителя и растворенного вещества, от заряда и природы иона, от концентрации раствора, от температуры.

В разбавленных растворах ($C \leq 0,5$ моль/л) природа иона слабо сказывается на значении его коэффициента активности f . Приближенно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона f в данном растворителе практически не зависит от природы иона, зависит только от заряда иона и ионной силы раствора I , которая равна полусумме произведений концентрации C каждого иона на квадрат его заряда z :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2.$$

В химических справочниках значения f ионов в разбавленных растворах приводятся в зависимости от их зарядов z и ионной силы раствора I . Приближенно коэффициент активности иона в разбавленном растворе можно вычислить по формуле

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

Активность и коэффициент активности можно определить на основании экспериментальных данных (по повышению $t_{\text{кип}}$, понижению $t_{\text{зам}}$, по давлению насыщенного пара над растворами и т.д.).

Подстановка величины активности (a) вместо концентрации (C) в уравнение закона действующих масс делает его справедливым при любых концентрациях.

Так, для обратимого процесса

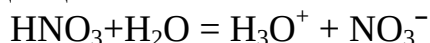


отражающего диссоциацию слабого электролита в растворе, константа равновесия будет равна

$$K_d = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}} \quad (\text{термодинамическая константа диссоциации}).$$

Для предельно разбавленных растворов (близких к идеальным), где отсутствуют силы взаимодействия ионов между собой из-за их отдаленности друг от друга, $f = 1$, т.е. $\alpha = C$. При обсуждении последующего материала примем, что концентрации разбавленных растворов электролитов существенно не отличаются от их активностей.

Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в воде.
Молекулы кислот в воде диссоциируют на ионы водорода (гидроксония-гидратированный ион водорода) и на анионы кислотного остатка. Например, уравнение диссоциации азотной кислоты имеет вид



или при упрощенной записи

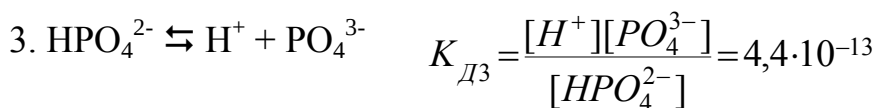
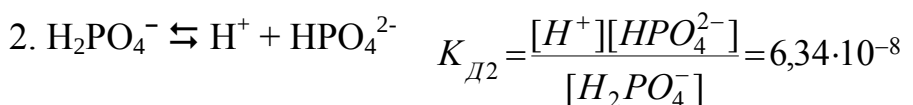
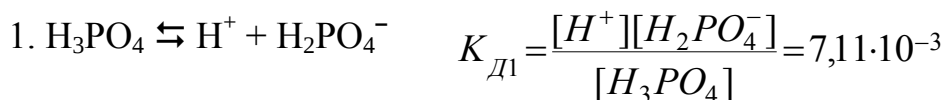


Максимальное число ионов водорода, образующихся из одной молекулы кислоты, определяет ее основность, следовательно HNO_3 - одноосновная кислота.

У сильных кислот, диссоциирующих нацело, свойства кислот проявляются в большей степени, у слабых – в меньшей. *Чем лучше кислота*

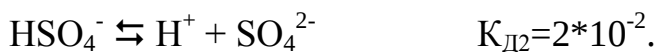
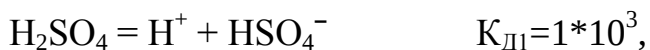
диссоциирует, т.е. чем больше ее константа диссоциации, тем она сильнее. Например, азотная кислота более сильная, чем йодноватая, т.к. $K_d(\text{HNO}_3) = 4,36 \cdot 10 > K_d(\text{HIO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-1}$.

Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, последовательно отщепляя один ион водорода за другим, и каждая ступень ионизации характеризуется определенной константой диссоциации. Если кислота слабая, то на всех ступенях процесс обратимый. Так, для ортофосфорной кислоты:



Из сопоставления приведенных выше значений констант диссоциации следует, что $K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$. Первый ион водорода отрывается от молекулы легче, последующие все труднее, т.к. возрастает отрицательный заряд кислотного остатка; поэтому в не очень разбавленных растворах фосфорной кислоты ионов PO_4^{3-} мало. Неравенства $K_{d1} > K_{d2} > \dots K_{dn}$ характерны и для других многоосновных кислот. Ориентировочно можно считать, что каждая последующая константа диссоциации меньше предыдущей в 10^5 раз. Они связаны между собой соотношением: $K_d = K_{d1} \cdot K_{d2} \cdot \dots \cdot K_{dn}$.

Многоосновные сильные кислоты диссоциируют по первой ступени как сильные электролиты, а по второй – как электролиты средней силы, например:



Способность многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняет их склонность к образованию кислых солей.

Сила кислородсодержащих кислот зависит от строения молекулы. Формулу кислородсодержащих кислот в общем виде можно записать $\text{ЭO}_m(\text{OH})_n$, имея в виду, что в их молекулах имеются связи Н-О-Э и Э=О. Как показывают исследования, сила кислот практически не зависит от n (числа OH-групп), но заметно возрастает с увеличением m (числа несвязанных в OH-группы атомов кислорода, т.е. со связями Э=О). По первой ступени ионизации кислоты типа $\text{Э}(\text{OH})_n$ относятся к очень слабым ($K_{d1} = 10^{-8} - 10^{-11}$,

$pK_{д1}=7-11$), типа $\text{ЭO}(\text{OH})_n$ – к слабым ($K_{д1}=10^{-2}-10^{-4}$, $pK_{д1}=1,5-4$), типа $\text{ЭO}_2(\text{OH})_n$ – к сильным и типа $\text{ЭO}_3(\text{OH})_n$ – к очень сильным

Классификация кислородсодержащих кислот по их силе в водных растворах*

Тип кислоты	Кислота	$K_{д}$	$pK_{д}$	Сила кислот
$\text{Э}(\text{OH})_n$	HBrO	$2,06 \cdot 10^{-9}$	8,7	Очень слабые
	HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5	
	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64	
	H_3AsO_3	$6 \cdot 10^{-10}$	9,2	
	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24	
	H_4SiO_4	$2 \cdot 10^{-10}$	9,7	
	H_6TeO_6	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7	
$\text{ЭO}(\text{OH})_n$	HClO ₂	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,97	Слабые
	HNO ₂	$5,7 \cdot 10^{-4}$	3,29	
	H ₂ CO ₃	$1,32 \cdot 10^{-4}$	3,88	
	H ₂ SO ₃	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,87	
	H_3AsO_4	$6,46 \cdot 10^{-3}$	2,19	
	H_3PO_4	$7,25 \cdot 10^{-3}$	2,12	
	H_5IO_6	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,57	
$\text{ЭO}_2(\text{OH})_n$	HBrO ₃	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7	Сильные
	HClO ₃		~ -1	
	HIO ₃	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77	
	HNO ₃	$4,36 \cdot 10^{-1}$	~ 1,64	
	H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$	- 1	
	H ₂ SO ₄	$1 \cdot 10^3$	-3	
$\text{ЭO}_3(\text{OH})_n$	HClO ₄		~ -10	Очень сильные
	HMnO ₄	$1 \cdot 10^3$	~ 2,3	

Примечание: *В таблице приведены значения $K_{д}$ первой ступени ионизации кислот.

Резкое возрастание силы в ряду кислот с увеличением m можно объяснить оттягиванием электронной плотности от связи Н-О на связь Э=О.

С увеличением степени окисления центрального атома Э изменение состава образуемых им кислородсодержащих кислот отвечает увеличению m , например:

Кислота	+1 HClO	+3 HClO ₂	+5 HClO ₃	+7 HClO ₄
Тип кислоты	Cl(OH)	ClO(OH)	ClO ₂ (OH)	ClO ₃ (OH)
$pK_{д}$	7,25	1,97	-1	-5

В этом проявляется общая закономерность: с увеличением степени окисления элемента в ряду его гидроксидов основные свойства ослабевают, кислотные – усиливаются, например:

Соединение	+2 Mn(OH) ₂	+3 Mn(OH) ₃	+4 Mn(OH) ₄ H ₄ MnO ₄	+6 H ₂ MnO ₄	+7 HMnO ₄
Кислотно-основные свойства	Основание средней силы	Основание слабое	Амфотерное соединение	Кислота сильная	Кислота очень сильная

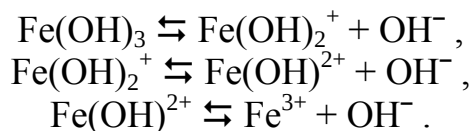
Молекулы оснований в воде диссоциируют на катионы металлов (исключение - $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$) и гидроксид-ионы. Например, уравнение диссоциации гидроксида натрия имеет вид



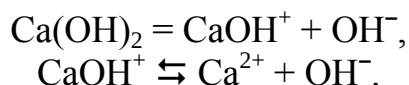
Максимальное число гидроксид-ионов, образующихся из одной молекулы основания, определяет его кислотность, следовательно, NaOH – однокислотное основание.

Чем больше константа диссоциации основания, тем оно сильнее. Например, гидроксид лития более сильное основание, чем гидроксид аммония, т.к. $K_d(\text{LiOH}) = 6,75 \cdot 10^{-1} > K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Многокислотные основания диссоциируют ступенчато, последовательно отщепляя один гидроксид – ион за другим, и каждая ступень ионизации характеризуется определенной константой диссоциации. Если основание слабое, то на всех ступенях процесс протекает обратимо, например:

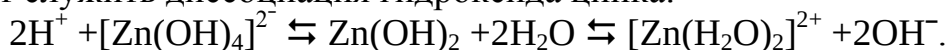


Многокислотные сильные основания диссоциируют по первой ступени как сильные электролиты, а по второй – как электролиты средней силы, например:

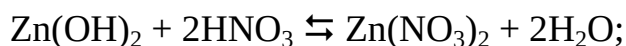


Этим объясняется способность оснований многовалентных металлов образовывать основные соли, например $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ и др.

Гидроксиды многих металлов в водных растворах могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типу. Соединения, которые в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства, называются **амфотерными** или **амфолитами**. Амфотерность электролитов объясняется малым различием прочности связей Э-О и О-Н. К амфотерным электролитам относятся: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и др. Примером может служить диссоциация гидроксида цинка:



При этом в кислой среде равновесие сдвигается вправо, в щелочной – влево. При взаимодействии гидроксида цинка, например, с азотной кислотой образуется нитрат цинка:

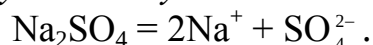


при взаимодействии же с гидроксидом калия – тетрагидроксоцинкат калия:



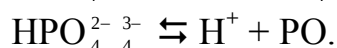
Соли при электролитической диссоциации образуют катионы металлов (исключение соли аммония) или комплексные катионы и одноатомные или многоатомные анионы. Соли бывают средние (нейтральные, например, CaSO_4), кислые (CaHPO_4), основные ($\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$), комплексные ($\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$).

Средние соли диссоциируют в одну стадию. Например,



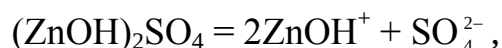
В кислых солях отщепляется сначала ион металла по типу сильного электролита, затем – ионы водорода по типу слабого электролита.

Например:



В последних двух ступенях равновесие смещено влево, поэтому ионов H^+ в растворе очень мало.

В основных солях сначала отщепляется кислотный остаток по типу сильного электролита, затем – гидроксид-ионы по типу слабого электролита. Например,



В последней стадии равновесие смещено влево, поэтому ионов OH^- в растворе мало.

Обменные реакции в растворах электролитов. В растворах электролитов реагирующими частицами являются ионы (точнее сольватированные или гидратированные ионы). Реакции, осуществляющиеся в результате обмена ионами между электролитами, называются ионообменными (или реакциями ионного обмена). Отличительной чертой реакций ионного обмена (РИО) является сохранение элементами их степеней окисления (реакции протекают без изменения заряда простых и сложных ионов).

Различают обратимые и необратимые РИО. Все реакции между ионами обратимы, протекают очень быстро. Однако в некоторых случаях равновесие сильно смещено в сторону образования продуктов реакции из-за удаления их из сферы реакции (т.е. реакции практически идут до конца, необратимы). РИО протекают практически необратимо, если исходные компоненты – сильные электролиты и растворимые вещества, а в ходе реакции образуются:

- осадки (нерастворимые или малорастворимые);
- газообразные вещества;
- слабые электролиты (малодиссоциирующие вещества);
- комплексные соединения.

В уравнениях необратимых РИО принято ставить знак « = ».

Закономерности, характерные для обратимых ионообменных реакций:

1. Реакция ионного обмена обратима (может протекать в двух направлениях), если среди исходных и образующихся веществ есть слабые электролиты, нерастворимые, малорастворимые или газообразные вещества или если и исходные, и образующиеся вещества являются растворимыми и сильными электролитами. В уравнениях таких реакций ставят знак обратимости « $\rightleftharpoons$ ».

2. Равновесие такой реакции смещается в направлении наиболее полного связывания ионов (их наименьшей концентрации в растворе).

Реакции обмена, написанные в молекулярной форме, не отражают особенностей взаимодействия между ионами в растворе. *Сущность взаимодействия в растворах электролитов отражают ионно-молекулярные уравнения – полные и краткие.* При составлении ионно-молекулярных уравнений:

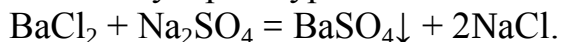
1) сильные электролиты и одновременно растворимые вещества записывают в виде ионов;

2) слабые электролиты (малодиссоциирующие), нерастворимые, малорастворимые и газообразные вещества записывают в виде молекул с соответствующими значками: ↓ или ↑;

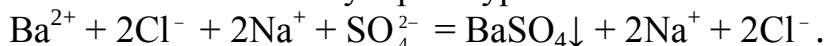
3) краткое ионно-молекулярное уравнение получают из полного путем исключения из него тех ионов, которые присутствуют в неизменном виде и количестве в правой и левой частях.

Примеры:

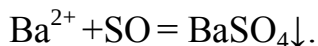
1. Молекулярное уравнение:



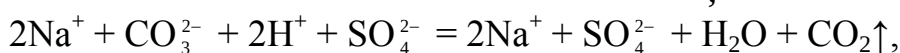
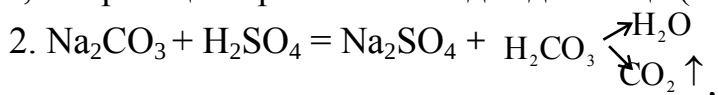
Полное ионно-молекулярное уравнение:



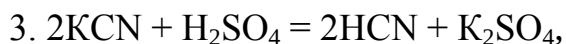
Сущность ионного процесса выражает краткое ионно-молекулярное уравнение:



Поскольку BaSO_4 выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции, то и равновесие рассматриваемого процесса сильно смещено вправо, т.е. реакция практически идет до конца ($\Delta G^\circ = -60$ кДж).



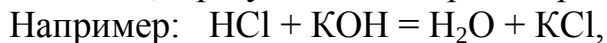
В результате реакции получается газообразное вещество и слабый электролит.



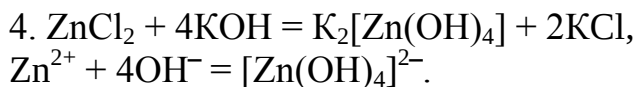
В результате реакции получается малодиссоциирующее соединение (слабый электролит) – HCN.

Обобщая этот пример, можно сделать вывод, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей (аналогично сильные основания вытесняют слабые основания из растворов их солей).

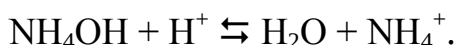
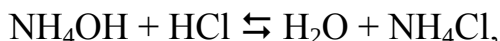
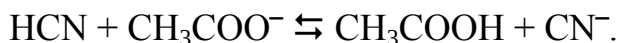
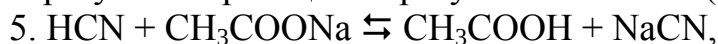
К обменным ионным процессам относятся также реакции нейтрализации, в результате которых образуется слабый электролит – вода.



Реакции нейтрализации любых других сильных кислот и оснований протекают аналогично. Поскольку соль полностью диссоциирует на ионы, реакция в любом случае протекает лишь между ионами H^+ и OH^- .



В результате реакции образуется комплекс (комплексный ион).



Слабые электролиты есть и в левой, и в правой частях уравнений реакций. Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещается в сторону образования вещества, обладающего меньшей константой диссоциации. В первой реакции равновесие смещено влево ($K_{\text{HCN}} = 4,9 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$), во второй – вправо ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Это отвечает значениям $\Delta G^\circ = 43$ кДж и $(-84$ кДж), соответственно, для первой и второй реакций.