

TARTU ÜLIKOOL
TEADUSKOOL

TÄIENDAVID TEEMASID KOOLIKEEMIALE II

ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSED

Natalia Nekrassova

Õppevahend TK õpilastele
Tartu 2007

Elektrolüütide lahused

Lahustumisel vees või teistes polaarsetes lahustites elektrolüüdid lagunevad ioonideks. Elektrolüütide lahused juhvad elektrit. Mitteelektrolüüdid esinevad lahustes ainult neutraalsete osakestena (molekulidena, aatomitena) ning ei juhi elektrit.

Elektrolüütide lagunemist ioonideks lahustite toimel nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni ulatust iseloomustab dissotsiatsiooniaste (määr):

$$\alpha = \frac{\text{ioonideks dissotsieerunud molekulide arv}}{\text{lahustunud aine molekulide arv}},$$

mis näitab, milline osa lahustunud aine molekulidest on lahustumisel dissotsieerunud vabadeks ioonideks.

α võib omada väärtusi nullist üheni (protsentides 0 sajani). Täieliku dissotsiatsiooni korral $\alpha = 1$ (100%). Dissotsiatsiooniaste sõltub elektrolüüdi ja lahusti iseloomust, lahuse kontsentratsioonist, temperatuurist ning samanimeliste ionide olemasolust lahuses.

Allpool on toodud dissotsiatsiooniastme väärtused lahjendatud (0,1-molaarsetes) lahustes:

	HCl	NaOH	HNO ₃	Ba(OH) ₂	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	CH ₃ COOH	H ₂ CO ₃	H ₂ S
α	0,95	0,95	0,90	0,77	0,60	0,26	0,014	0,017	0,0007
				I astmes	I astmes	I astmes		I astmes	I astmes

Dissotsiatsiooniastme väärtuse alusel jaotatakse elektrolüüdid tugevateks ($\alpha > 30\%$), keskmise tugevusega ($\alpha = 30-3\%$) ja nõrkadeks ($\alpha < 3\%$). Tugevad elektrolüüdid on enamik sooli, leelis- ja leelismuldmetallide hüdroksiidid (LiOH, NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂) ja mitmed anorgaanilised happed (HI, HBr, HCl, HNO₃, H₂SO₄).

Nõrgad elektrolüüdid on paljud anorgaanilised happed (HNO₂, H₂F₂, HClO, H₂SO₃, HCN, H₂S, H₂CO₃, H₄SiO₄), ammoniaakhüdraat NH₃·H₂O, orgaanilised happed. Nõrkade elektrolüütide lahustes on nii ioonid kui molekulid.

Tugevate elektrolüütide dissotsiatsioon on praktiliselt täielik, nende α on ligi 1 (100%). Tugevate elektrolüütide ühest mõnevõrra väiksem väärtus on tingitud sellest, et lahuses tihedasti paiknevad ioonid takistavad oma elektriväljadega üksteise liikumist ning vastasmärgilised ioonid moodustavad omavahel ionipaare. Kvantitatiivselt arvestavad seda takistamist ionide aktiivsus a ja aktiivsuskoeffitsient f : $a = f \cdot c$ (c - lahuse kontsentratsioon). f võib

omada väärtusi nullist üheni, väga lahjades lahustes $f \rightarrow 1$. Aktiivsuse arvutamiseks kasutatakse tavaliselt eksperimentaalseid väärtusi vastavatest tabelitest. Aktiivsuse ja kontsentratsiooni erinevus tugevate elektrolüütide lahjendatud lahustes jäetakse sageli arvestamata, kui lahenduse täpsus pole eriti oluline.

Nõrgad elektrolüüdid dissotsieeruvad pöörduvalt ning nende lahustes on nii ioonid kui molekulid. Näiteks, orgaaniline hape HA:



Rakendades massitoimeseadust dissotsiatsiooni tasakaalule saame dissotsiatsioonireaktsiooni konstandi avaldise

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

kus $[\text{H}^+]$ ja $[\text{A}^-]$ on ionide ja $[\text{HA}]$ on dissotsieerumata molekulide tasakaalulised molaarsed kontsentratsioonid. K iseloomustab elektrolüüdi tugevust. Mida väiksem on K väärtus, seda nõrgema elektrolüüdiga on tegemist. K sõltub elektrolüüdi iseloomust, temperatuurist. Erinevalt α -st ei sõltu K elektrolüüdi kontsentratsioonist.

Kui tähistame nõrga elektrolüüdi algkontsentratsiooni c mol/dm³, siis $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha \cdot c$ mol/dm³; $[\text{HA}] = (1 - \alpha) \cdot c$ mol/dm³. Pannes vastavad kontsentratsioonid K avaldisse, saame seose

$$K = c\alpha^2 / (1 - \alpha),$$

mis on tuntud **Wilhelm Ostwaldi** ^{*1} lahjendusseadusena. Väikestel α väärtustel (10^{-2} suurusjärgus) $1 - \alpha \approx 1$ ja

$$\alpha \approx \sqrt{K/c}.$$

Siit on näha, et lahuse lahjendamisel elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste kasvab.

Näide 1. Arvutada 0,001 M HCN dissotsiatsiooniaste ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui HCN dissotsiatsioonikonstant on $7,9 \cdot 10^{-10}$. Kuna dissotsiatsioonikonstant on väga väike, arvutame lihtsustatud valemi järgi

$$\alpha = \sqrt{K/c} = \sqrt{7,9 \cdot 10^{-10} / 10^{-3}} = 8,9 \cdot 10^{-4} = 0,00089 = 0,089\%$$

¹ ***W. Ostwald** (1853-1932) õppis Tartu Ülikoolis keemiat 1872-1875, töötas siin kuni 1881.a.; koos G.Tammanniga rajas TÜ-s füüsikalise keemia uurimissuuna. 1909.a-st Nobeli preemia laureaat (uurimused keemilise kineetika ja katalüüsi alal).

Vesinikioonide kontsentratsioon lahuses

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C = 8,9 \cdot 10^{-4} \cdot 0,001 = 8,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

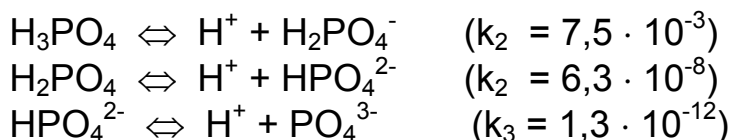
Näide 2. Etaanhappe dissotsiatsiooniaste 0,1 M lahuses on $1,32 \cdot 10^{-2}$. Leida dissotsiatsioonikonstant.

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 1,32 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

Lihtsustatud valemi järgi $K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Samanimeliste ionide olemasolu korral lahuses väheneb dissotsiatsiooniaste vastavalt Le Chatelier' printsiibile. Näiteks, kui etaanhappelahusele lisada naatriummetaati, siis suureneb CH_3COO^- -ioonide kontsentratsioon ning tasakaal $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ nihkub vasakule. Seoses sellega väheneb elektrolüüdi α .

Alused, mille molekulis on mitu hüdroksiidrühma, ja mitmeprootonilised happed dissotsieeruvad astmeliselt. Näiteks ortofosforhappe dissotsiatsioonil on järgmised tasakaalud:



Kuna $k_1 \gg k_2 \gg k_3$, siis piirdub dissotsiatsioon praktiliselt ainult esimese astmega.

Toatemperatuuril kulgeb nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniprotsess praktiliselt ainult I astmes.

Vesi on väga nõrk elektrolüt ($\alpha \approx 10^{-9}$), mistõttu tema mittedissotsieerunud molekulide kontsentratsiooni võib lugeda võrdseks vee üldkontsentratsiooniga ($[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,55 \text{ mol/dm}^3 = \text{const}$) ja vee dissotsiatsiooni kvantitatiivsel iseloomustamisel saab dissotsiatsioonikonstandi asemel kasutada **vee ioonkorrutise** K_v väärtust:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}; \quad K_v = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Temperatuuril 25°C on $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$. Siit puhtas vees $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_v} = 10^{-7}$.

Vee dissotsiatsioonitasakaal ja K_v väärtus kehtivad mitte ainult puhtas vees, vaid ka kõikides vesilahustes. Happelistes lahustes on $[\text{H}^+] > 10^{-7}$, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$, aluselistes vastupidi. Kuna vee elektrolüütiline dissotsiatsioon on endotermiline protsess, siis temperatuuri tõustes suureneb ka vee dissotsiatsiooniaste. Seetõttu sõltub K_v väärtus temperatuurist. Näiteks K_v väärtus $t^0 = 0^\circ\text{C}$ on $0,23 \cdot 10^{-14}$, 50°C - $5,47 \cdot 10^{-14}$ ja 100°C - $55 \cdot 10^{-14}$.

Lahuste happelisuse-aluselisuse kvantitatiivseks iseloomustamiseks kasutatakse mõisteid

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \text{ ja } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-].$$

Vee ionkorrutisest tuleneb, et 25^o C juures $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Happelistes lahustes $\text{pH} < 7$, aluselistes $\text{pH} > 7$.

pH arvutamisest tugevate elektrolüütide lahustes

Üheprootoniliste **tugevate** hapete lahjendatud lahustes on pH võrdne happe molaarse kontsentratsiooni negatiivse kümnendlogaritmiga (eeldusel, et $\alpha = 1$ ja $f = 1$). Leelismetallide hüdroksiidide lahjendatud lahustes on $\text{pOH} = -\log C$ ja $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$.

Näide 3. Arvutada **a)** 0,001 M ja **b)** 0,0002 M HCl - lahuse pH
c) 0,001 M ja **d)** 0,0002 M KOH - lahuse pH

a) $\text{pH} = -\log 0,001 = -\log 10^{-3} = 3$

b) $\text{pH} = -\log 0,0002 = -\log 2 \cdot 10^{-4} = -\log 2 - \log 10^{-4} = -0,3 + 4,0 = 3,7$

c) $\text{pOH} = -\log 10^{-3} = 3$. Siit leiame $\text{pH} = 14 - 3 = 11$

d) $\text{pOH} = -\log 2 \cdot 10^{-4} = 3,7$. Siit leiame $\text{pH} = 14 - 3,7 = 10,3$.

pH arvutamisest nõrkade elektrolüütide lahustes

Nõrga happe (HA) vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks tuletame valemi järgmiselt. Happe dissotsiatsioonikonstant

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Vesinikioonide kontsentratsioon $[\text{H}^+]$ võrdub dissotsieerumisel tekkinud aniooni kontsentratsiooniga $[\text{A}^-]$. Seega

$$K_h = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]}$$

Kuna vähese dissotsiatsiooni tõttu dissotsieerumata happe tasakaalukontsentratsioon on praktiliselt võrdne happe algkontsentratsiooniga c_h , siis

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_h \cdot c_h}$$

Hüdroksiidioonide kontsentratsiooni arvutamiseks **nõrga aluse MOH** puhul tuletame valemi analoogiliselt eelnevaga:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$$

kus K_a - nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant.

Näide 4. Arvutada 0,2 M metaanhappelahuse pH ja α , kui $K_h = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

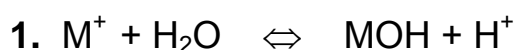
$$[H^+] = \sqrt{K_h \cdot c_h} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 6 \cdot 10^{-3} = -\log 6 - \log 10^{-3} = -0,78 + 3,00 = 2,22$$

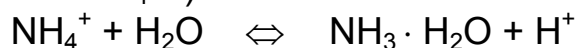
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_h}{c_h}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 3 \cdot 10^{-2} = 0,03 \quad \text{ehk } 3\%.$$

Paljude lihtsoolade lahused ei ole neutraalse reaktsiooniga. Vees leidub alati vesinik- ja hüdroksiidione. Vees lahustunud soolade dissotsiatsioonil tekivad ionid, mis reageerivad vee dissotsiatsioonist tekkinud H^+ või OH^- -ioonidega ja moodustavad vähedissotsieeruvaiooni. Vesinikioonide sidumisel jääb hüdroksiidioonide ülejääk ($\text{pH} > 7$), hüdroksiidioonide sidumisel jääb lahusesse ülekaalus vesinikioone ($\text{pH} < 7$). **Soola hüdroolüüs** on neutralisatsioonireaktsiooni pöördprotsess.

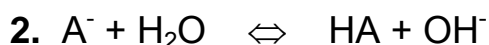
Vaatleme järgmisi binaarse soola MA hüdroolüüsi juhtumeid.



Nii reageerib sool, mis on moodustunud **nõrgast alusest ja tugevast happest** (näit. NH_4Cl).



Sel juhul tekib nõrk alus ja sellega ekvivalentne hulk vesinikioone ($\text{pH} < 7$).



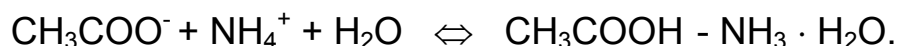
Selle võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud **tugevast alusest ja nõrgast happest** (näit. CH_3COONa , KCN)



Tekib nõrk hape ja sellega ekvivalentne hulk hüdroksiidione ($\text{pH} > 7$).



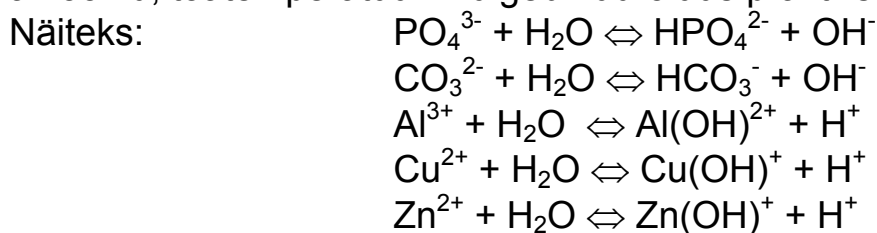
Viimase võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud **nõrgast alusest ja nõrgast happest**. Sellise soola hüdroolüüs sõltub nõrga happe ja nõrga aluse dissotsiatsioonikonstantidest. Tugevale hüdroolüüsile vaatamata jääb sellise soola lahus neutraalseks ($\text{pH} = 7$), kui nõrga happe ja nõrga aluse dissotsiatsioonikonstandid on ühesugused ($K_a = K_h$), nagu näiteks CH_3COONH_4 korral:



Kui $K_h > K_a$, nagu ammooniumoksalaadi puhul, siis lahuse reaktsioon on happeline. Kui $K_a > K_h$, nagu ammooniumkarbonaadi puhul, lahuse reaktsioon on aluseline.

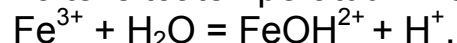
4. Tugeva happe ja tugeva aluse soola vesilahus on neutraalne, sest hüdrolüüsi ei toimu.

Kui hüdrolüüsi protsessis osalevad mitmelaengulised katioonid või anioonid, toatemperatuuril kulgeb hüdrolüüs praktiliselt ainult I astmes.

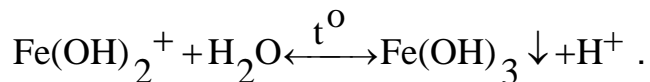
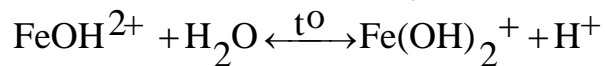


Soolade hüdrolüüsi mõjutavad järgmised tegurid. Lahuse lahjendamisel ja temperatuuri tõstmisel nihkub tasakaal hüdrolüüsi tugevnemise suunas. Nõrga aluse ja tugeva happe soola hüdrolüüsi saab vähendada, lisades lahusesse hapet. Tugeva aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsi saab vähendada, lisades lahusesse leelist.

Näiteks toatemperatuuril FeCl_3 hüdrolüüs kulgeb I astmes.



Kuumutamisel nihkub tasakaal hüdrolüüsi tugevnemise suunas ning võib moodustuda sade



HCl lisamine tõrjub hüdrolüüsi tagasi (sade lahustub).