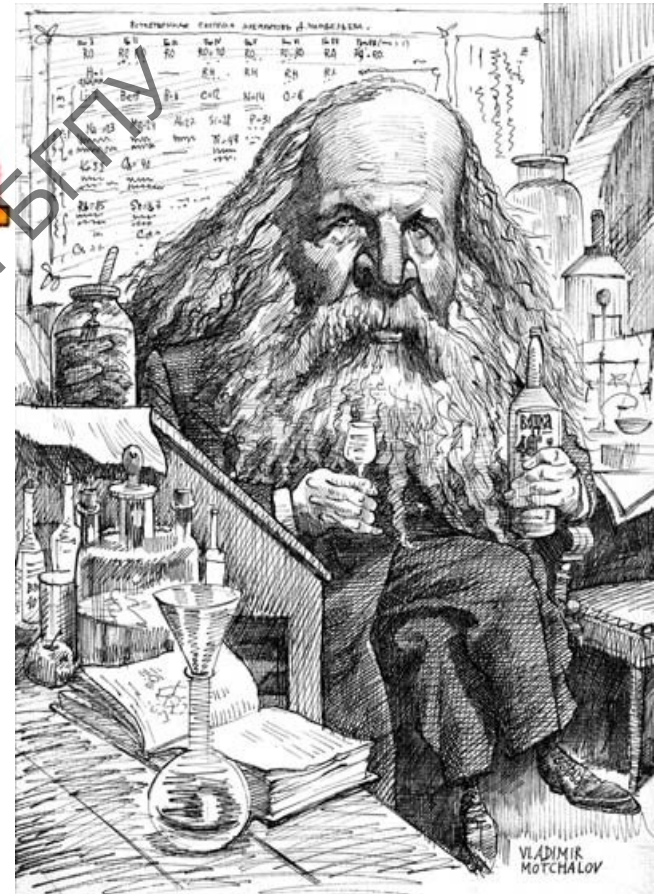


РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Преподаватель: кандидат технических наук,
доцент Мельникова Галина Борисовна

Растворы электролитов

-вещества, расплавы или растворы которых проводят электрический ток вследствие диссоциации на ионы.

В электролитах – проводниках второго рода* – перенос электричества сопровождается переносом вещества.

Электролитами являются не только растворы, но и расплавы и твердые вещества.

* Проводники

- – вещества, проводящие электрический ток благодаря наличию в них большого количества зарядов, способных свободно перемещаться (в отличие от изоляторов).

К проводникам I рода относятся: чистые металлы, т. е. металлы без примесей, сплавы, некоторые соли, оксиды и ряд органических веществ. На электродах, выполненных из проводников I рода, происходит процесс переноса катиона металла в раствор или из раствора на поверхность металла.

К проводникам II рода относятся электролиты. В них прохождение тока связано с химическими процессами и обусловлено движением положительных и отрицательных ионов.

Электролиты – вещества, которые в растворе или в расплаве состоят полностью или частично из ионов

Электролиты – проводники второго рода
(с ионной проводимостью)

Электролиты – НЕ ПОДЧИНЯЮТСЯ законам Рауля

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Электролитическая диссоциация



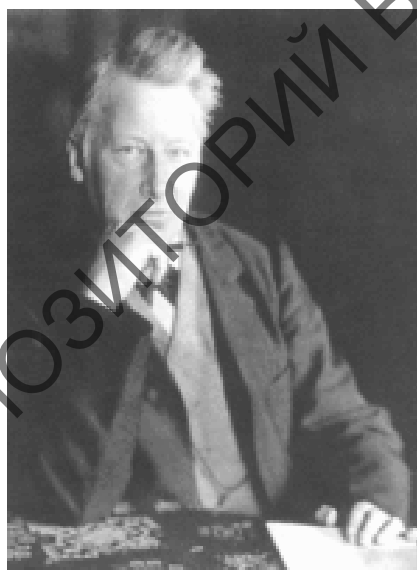
**Сванте
Август
Аррениус**
(1859 – 1927)



**Йоханнес
Николаус
Брønстед**
(1879 -
1947)



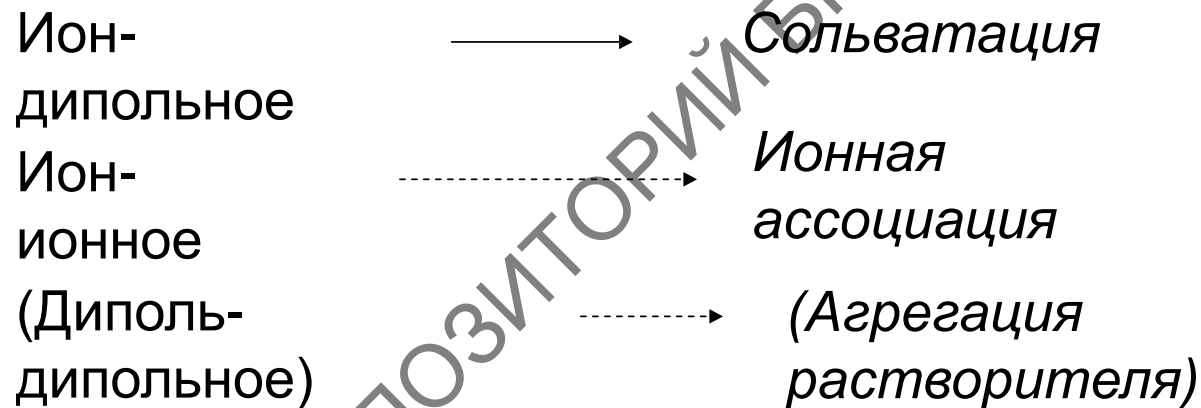
**Вильгельм
Оствальд**
(1853 - 1932)



**Якоб
Хендрик
Вант-Гофф**
(1852 - 1911)

Но не ясны причины диссоциации и нет
количественного согласия с экспериментом

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ



Теория электролитической диссоциации Аррениус (1883 – 1887 гг)



1903 г. Нобелевская премия

- Некоторые вещества обладают способностью при растворении в соответствующих растворителях распадаться на противоположно заряженные частицы – ионы, которые состоят или из отдельных атомов, или из группы атомов, число которых *растет* при разбавлении раствора. Диссоциация электролитов в растворе происходит под действием полярных молекул растворителя;

•Силы взаимодействия между ионами отсутствуют и растворы электролитов ведут себя подобно идеальным газовым системам. Наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность.

•«Электролиты в растворах состоят частично из диссоциированных молекул,

•Образующиеся при диссоциации молекул **ионы** определяют специфические физические и химические свойства растворов электролитов;

•В бесконечно разбавленных растворах молекулы существуют **только** в виде ионов;

•**Вещество в растворе тем более активно, чем больше оно диссоциировано на ионы».**

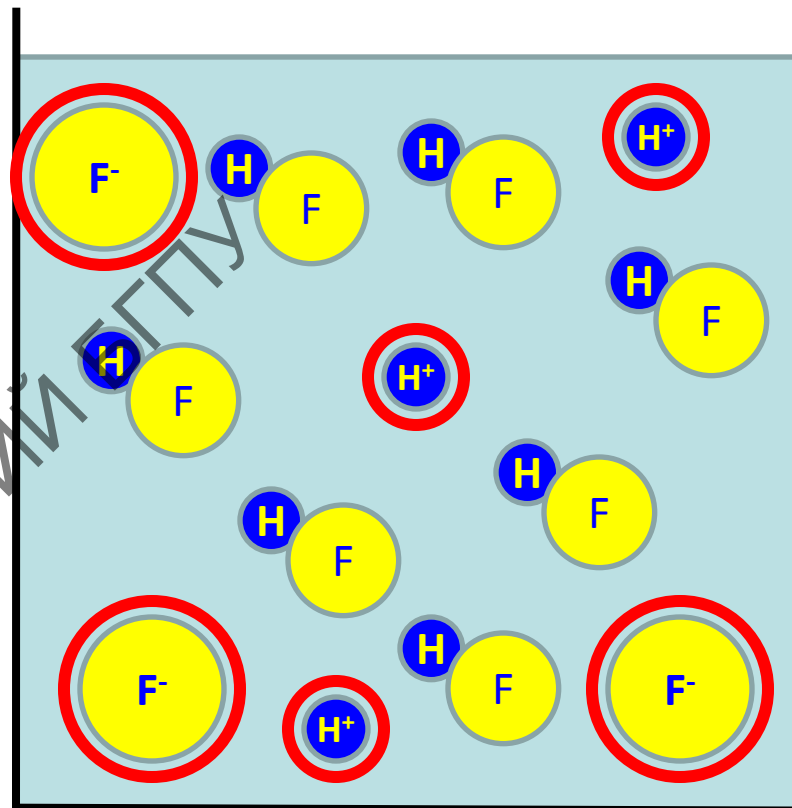
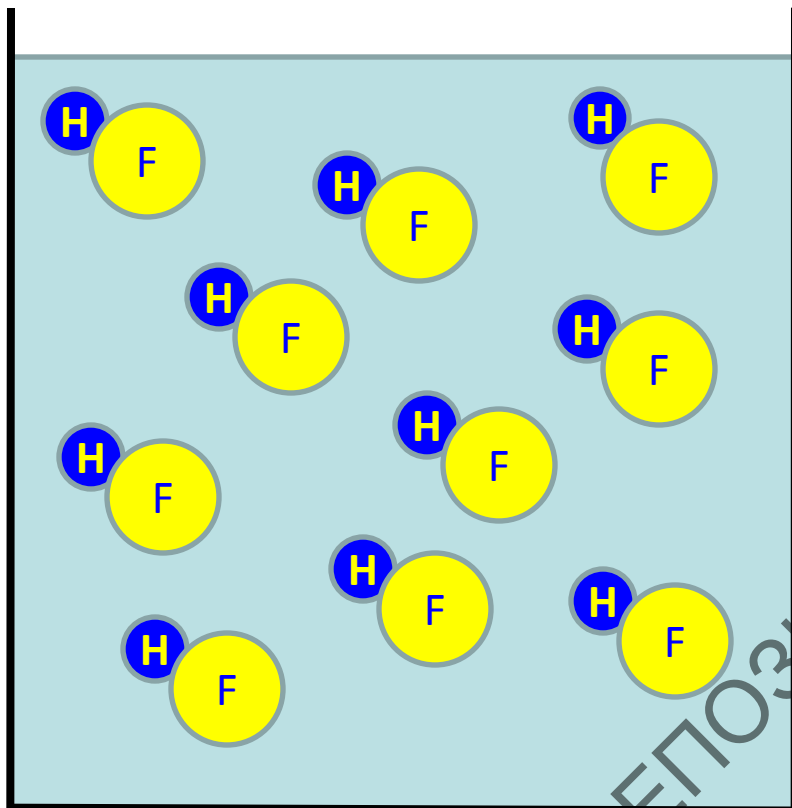
Недостатки теории Аррениуса

- не учитывается взаимодействие ионов с диполями воды, которое является физической основой образования ионов в растворе при растворении электролита, т.е. без учета ион-дипольного взаимодействия нельзя объяснить процесс образования ионов и устойчивость ионных систем.
- игнорируется ион-ионное взаимодействие, ионы рассматривались как частицы идеального газа \Rightarrow не учитывалось притяжение катионов и анионов и отталкивание одноименно заряженных ионов. Это приводит к непостоянству константы диссоциации, а также к тому, что степени диссоциации, полученные с помощью коллигативных свойств растворов, с помощью измерений электропроводности и с помощью измерений методами электрохимической термодинамики, отличаются друг от друга.

На основании теории Аррениуса :

- Сформулирована теория кислот и оснований (Бренстеда-Льюиса)
- Введено понятие о ионном произведении воды и объяснены явления гидролиза
- Показана возможность расчета кривых нейтрализации, буферной емкости растворов
- Сформулировано понятие о произведении растворимости
- Объяснено уменьшение растворимости веществ, имеющих общий ион с малорастворимой солью, а также увеличение растворимости за счет комплексообразования

Степень диссоциации



$$\alpha = \frac{n_{\text{дисс.}}}{n_{\text{общ.}}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + [\text{HF}]} = \frac{[\text{F}^-]}{[\text{F}^-] + [\text{HF}]}$$

Степень диссоциации равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул N .

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации, т.е. прямо пропорциональна разбавлению раствора.

От чего зависит α ?

1. Природа растворителя (полярность и др.)
 - $\text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} > \text{C}_6\text{H}_6$
 - HCl в безводном эфире **не реагирует** с Na !
2. Природа электролита
 - **Ионная** связь – сильные электролиты
 - **Ковалентная полярная** – сильные и слабые
 - **Ковалентная неполярная** – неэлектролиты
3. Концентрация
 - Для слабых электролитов – $C \uparrow \Rightarrow \alpha \downarrow$
4. Присутствие одноименных ионов
 - $\alpha \downarrow$ – принцип Ле Шателье
5. Температура
 - Обычно $\Delta H_{\text{дисс}} > 0 \Rightarrow$ с ростом температуры $\alpha \uparrow$

Сильные электролиты при растворении в воде практически полностью диссоциируют на ионы независимо от их концентрации в растворе, поэтому в уравнениях диссоциации сильных электролитов ставят знак равенства (=)

К сильным электролитам относятся $\alpha > 0.3$:

- растворимые соли
- многие неорганические кислоты: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI
- основания, образованные щелочными (LiOH , NaOH , KOH и т.д.) и щелочноземельными металлами (Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2)

Слабые электролиты в водных растворах лишь частично (обратимо) диссоциируют на ионы. Поэтому в уравнениях диссоциации слабых электролитов ставят знак обратимости (\rightleftharpoons)

К слабым электролитам относятся $\alpha < 0.03$:

- почти все органические кислоты и вода
- некоторые неорганические кислоты: H_2S , H_3PO_4 , H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SiO_3 и др.;
- нерастворимые гидроксиды металлов: Mg(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Zn(OH)_2 и др.

средней силы ($0,3 < \alpha < 0,7$)

- некоторые неорганические кислоты: HF , HCN , H_3PO_4

Связь изотонического коэффициента и степени диссоциации

Считаем, что из N молекул электролита продиссоциировало n молекул, образовав v_n ионов (v – число ионов, на которые диссоциирует молекула). Поскольку изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации, получаем

$$i = \frac{N + n(v-1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(v-1)$$
$$i = 1 + \alpha(v-1).$$

дает возможность, экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

Константа диссоциации

- Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым. В системе устанавливается динамическое равновесие, которое может быть количественно оценено константой равновесия (*константа диссоциации*), выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул.



- Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита выражение имеет вид:

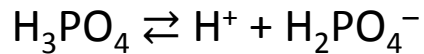
$$K = \frac{[A^{x-}][B^{y+}]}{[AB]}$$

Константа диссоциации

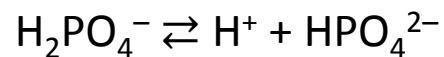


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \text{ – константа диссоциации}$$

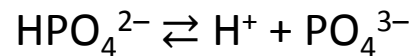
Для многоосновных кислот – ступенчатая диссоциация



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.5 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \cdot 10^{-8}$$

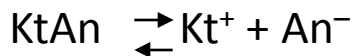


$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2.14 \cdot 10^{-13}$$

Чем дальше, тем слабее!

Закон разбавления Оствальда

Только для очень разбавленных растворов слабых электролитов!



$$\alpha \sim 1/\sqrt{C_{\text{KtAn}}}$$
$$C \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha \rightarrow 1$$



К.В.Оствальд

В очень разбавленных растворах даже слабые электролиты диссоциируют почти полностью!

HCl – при разбавлении в 10 раз
[H⁺] падает в **10** раз

CH₃COOH – при разбавлении в 10 раз
[H⁺] падает только в **~ 3,1** раза!

Вывод закона разбавления



C_0	C_{HAn}	0	0
ΔC	$-x$	x	x
$C_{\text{равн}}$	$C_{\text{HAn}} - x$	x	x

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{x^2}{C_{\text{HAn}} - x} \quad x \ll C_{\text{HAn}}$$

$$K_a \approx \frac{x^2}{C_{\text{HAn}}}$$

$$x = \sqrt{K_a C_{\text{HAn}}}$$

Т.к. $\alpha = \frac{x}{C_{\text{HAn}}}$, то:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{HAn}}}}$$

- Поскольку концентрация каждого иона для бинарного электролита равна произведению степени диссоциации α на общую концентрацию электролита C , то:

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C.$$

- Для разбавленных растворов можно считать, что $(1 - \alpha) = 1$

$$K = \alpha^2 C$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

закон разбавления Оствальда

- **Сольватация** — электростатическое взаимодействие между частицами (ионами, молекулами) растворённого вещества и растворителя.
- **Сольватация** в водных растворах называется гидратацией. Образующиеся в результате **сольватации** молекулярные агрегаты называются **сольвататами** (в случае воды — гидратами).

Энергия сольватации

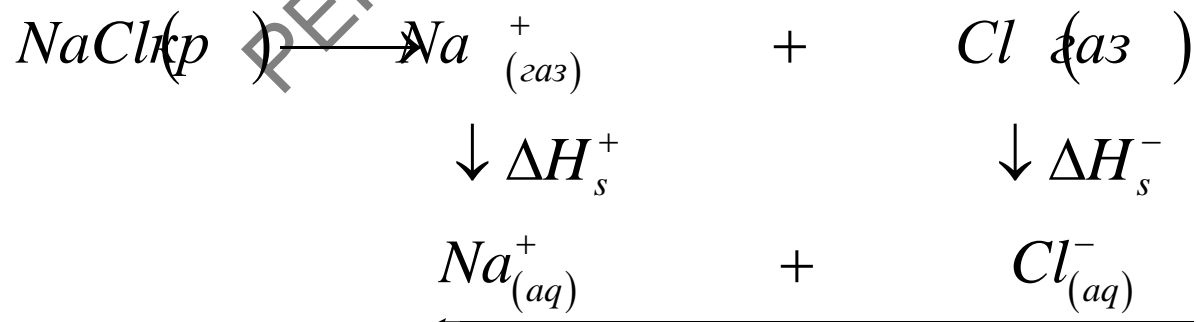
представляет собой выигрыш в энергии, который получается при перенесении моля ионов из вакуума в данный растворитель. Для сохранения электронейтральности вносить нужно одновременно катионы и анионы.

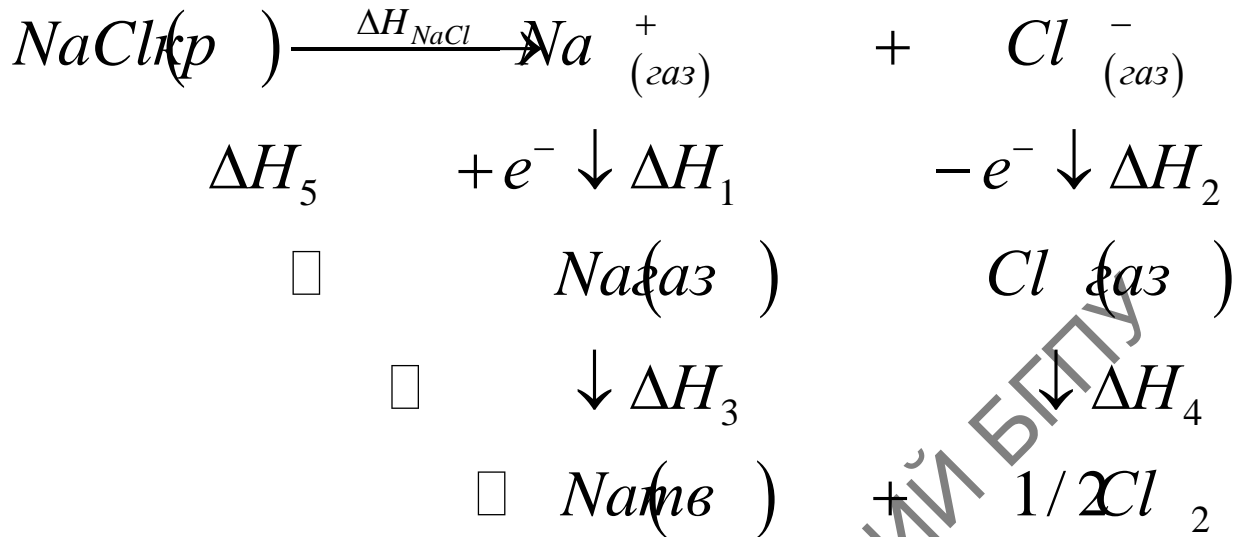
М.Борн разработал модель, согласно которой:

ион рассматривается как заряженный шарик радиуса r_i , растворитель как сплошная однородная среда с диэлектрической постоянной ϵ

сам процесс разбивается на три этапа: 1) разряд шарика в вакууме; 2) перенос незаряженного шарика из вакуума в растворитель; 3) зарядение шарика в среде. Предполагается, что работа на 2 этапе равна нулю, а работы 1 и 3 этапа могут быть рассчитаны по законам электростатики.

- Энергии гидратации, рассчитанные по модели Борна, весьма велики и достаточны для разрушения кристаллической решетки при образовании растворов электролитов. (Для $NaCl$ энтальпия гидратации по Борну равна -1121 кДж/моль) Если в формулах Борна пренебречь рядом величин, то энергия сольватации одного иона окажется равной половине энергии кристаллической решетки, т.е. энергия сольватации двух ионов – катиона и аниона – как раз компенсирует энергию разрушения решетки кристалла.
- Экспериментальную величину энергии сольватации можно получить с помощью следующего цикла :





- ΔH_1 можно приравнять потенциалу ионизации натрия, взятому с обратным знаком. ΔH_2 определяется сродством к электрону атома хлора. ΔH_3 – тепловой эффект конденсации паров натрия, ΔH_4 – тепловой эффект рекомбинации атомов хлора, а ΔH_5 – тепловой эффект при сжигании металлического натрия в хлоре. Численно эти величины равны

$$\Delta H_1 = -496; \Delta H_2 = 365; \Delta H_3 = -109; \Delta H_4 = -121; \Delta H_5 = -411 \text{ кДж/моль.}$$

По закону Гесса

$$\Delta H_{\text{NaCl}} = -(\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5) = 772 \text{ кДж/моль}$$

- Вклад $T\Delta S$ при 25 °C составляет величину примерно 15 кДж/моль, и тогда получаем $\Delta G_{\text{NaCl}} = 757 \text{ кДж/моль}$, что чрезвычайно близко к теоретической величине, рассчитанной Борном на основании законов электростатики.

Полярные растворители

Свойства растворителей

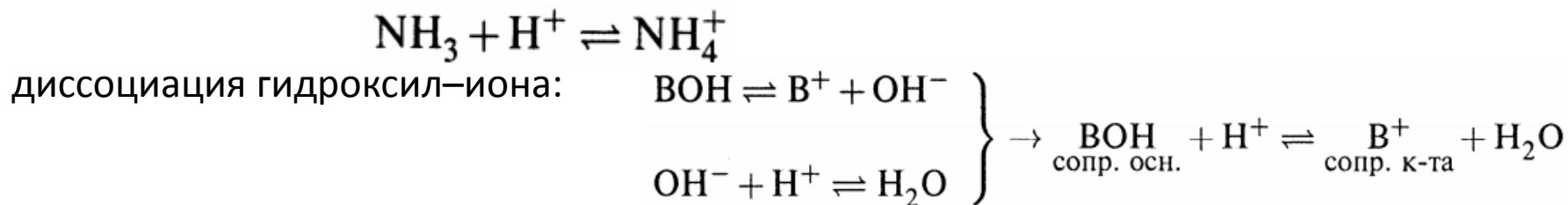
- область устойчивости жидкого состояния
- область термодинамической устойчивости
(«окно» потенциалов)
- **диэлектрическая проницаемость:**
 - **статическая (ϵ)**
 - **оптическая ($\epsilon_{\text{оп}}$ (ϵ_{∞}) ; n^2)**
- время (времена) релаксации

Методы исследования полярных растворителей и растворов

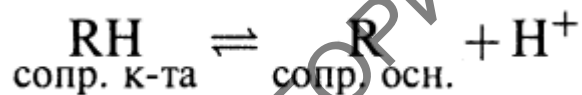
Ионные равновесия в растворах электролитов

- Электролиты подразделяются на *кислоты* и *основания*. Представление Бренстеда–Лоури.
а) Кислота — это донор протона; отдавая протон (в реакции диссоциации), она переходит в сопряженное основание, а основание — это акцептор протона; связывая протон, основание превращается в сопряженную кислоту. Схематично это выглядит так:

- Для КИСЛ. $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ (сопр. к-та / сопр. осн.); ОСН. $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$ (сопр. осн. / сопр. к-та) оснований возможны две ситуации:
I. действительное присоединение протона, например:



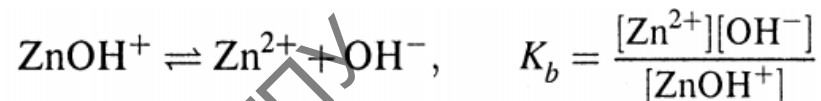
- Во втором случае, с учетом реакции ассоциации гидроксила с протоном, получается суммарная реакция, в которой *основание*, согласно данному выше определению, формально *связывает протон* (после чего отщепляется вода; но дегидратация уже не меняет кислотно–основного состояния вещества).
- в) Следовательно, и для слабых кислот, и для слабых оснований можно записать единое уравнение:**



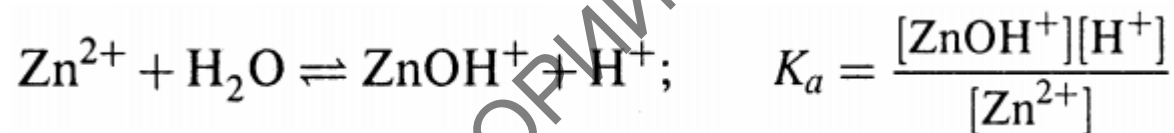
- Заряды RH и R не указываются, т.к. для разных веществ они могут быть различными.
- 3. а) Кислотно–основные свойства и у слабых кислот, и у слабых оснований можно характеризовать константой кислотности**

$$K_a = \frac{[\text{R}][\text{H}^+]}{[\text{RH}]}$$

- Но для оснований часто пользуются также константами основности K_b , например:



- Какова связь K_b с K_a ? Для той же кислотно–основной пары, аналогично можно записать:



Концентрация воды в процессе подобных реакций практически не меняется; поэтому ее при расчете констант K_a не учитывают.

$$K_b K_a = [\text{OH}^-][\text{H}^+] \equiv K_w$$

поскольку постоянны величины K_b и K_a , то постоянно (при данной температуре) и произведение концентраций (активностей) протонов и гидроксидов.

Произведение позволяет рассчитать любую из констант K_b и K_a , если известно значение другой из них.

- **Логарифмические показатели кислотности**

а) Абсолютные значения характеристик кислотности среды ($[H^+]$, $[OH^-]$) и слабых электролитов (K_a , K_b) весьма малы: их можно представить в виде 10^{-x} , где обычно (хотя не всегда!) $x > 1$.

б) Поэтому чаще пользуются не самими этими характеристиками, а их логарифмами, взятыми с обратным знаком, т.е. величинами x из вышеприведенного

представления 10^{-x} $\left. \begin{array}{l} \boxed{pH = -\lg[H^+]}, \quad pOH = -\lg[OH^-] \\ pK_a = -\lg K_a, \quad pK_b = -\lg K_b \end{array} \right\}$

Константа равновесия этой реакции равна

в) Но диссоциирует очень малая часть воды; поэтому равновесная концентрация недиссоциированной воды практически равна общей концентрации воды:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \approx 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ М (при } 25^\circ\text{C)}$$

$$pH + pOH = 14.$$

$$[H_2O] \approx c(H_2O) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M(H_2O)V} = \frac{\rho(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} \approx 55,56 \text{ М.}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = K_{H_2O}[H_2O] \approx 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ М}^2 \quad (\text{при } 25^\circ\text{C})$$

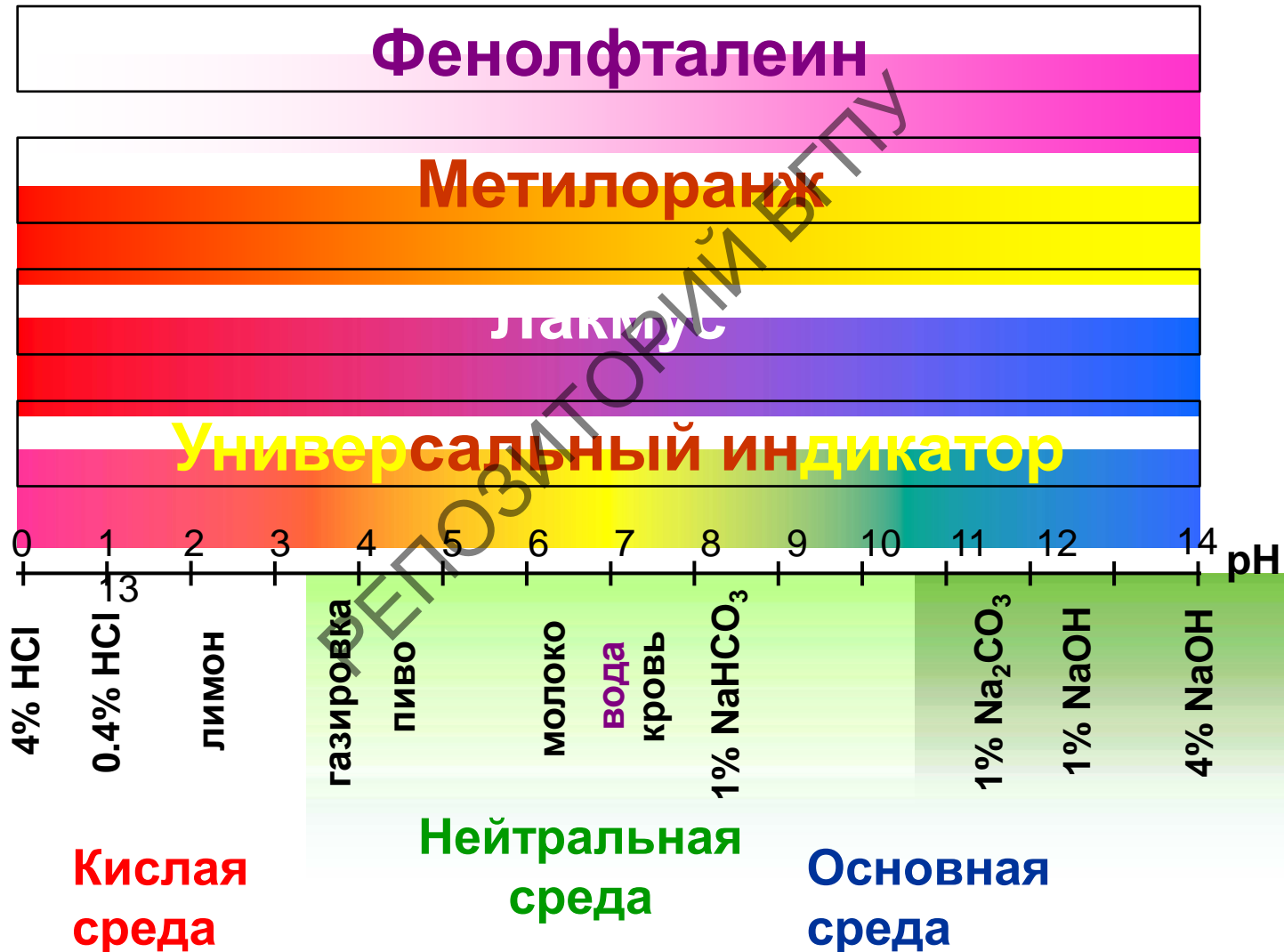
Водородный

Вещество	pH
Электролит в свинцовых аккумуляторах	<1.0
Желудочный сок	1.0-2.0
Лимонный сок (5% р-р лимонной кислоты)	2.0-0.3
Пищевой уксус	2.4
Кока-кола	3.0-0.3
Яблочный сок	3.0
Пиво	4.5
Кофе	5.0
Шампунь	5.5
Чай	5.5
Кожа здорового человека	5.5
Кислотный дождь	< 5.6
Слюна	6.8-7.4
Молоко	6.6-6.9
Чистая вода	7.0
Кровь	7.36-7.44
Морская вода	8.0
Мыло (жировое) для рук	9.0-10.0
Отбеливатель (хлорная известь)	12.5
Концентрированные растворы щелочей	>13



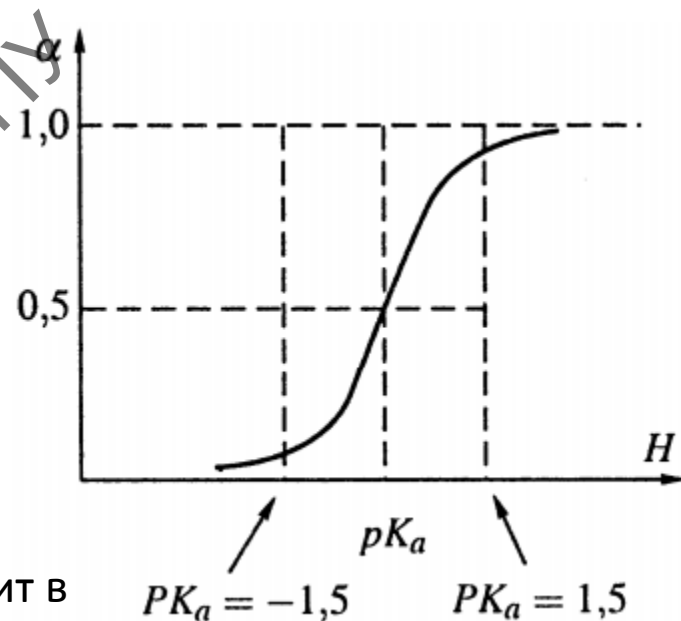
Водородный показатель

Среда водных
растворов



Влияние заданного pH на степень диссоциации

Помещая слабый электролит в среду (например, буферную) с заданным значением pH , можно получать, и гораздо большую степень диссоциации — практически вплоть до 1,0. А изменение pH среды (например, с помощью сильных кислот и оснований) позволяет последовательно изменять и степень диссоциации слабого электролита.



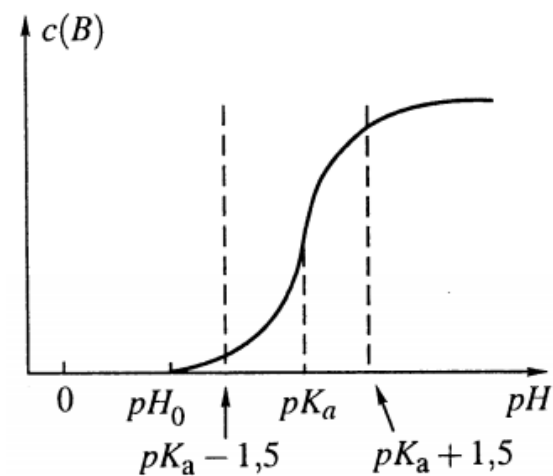
г) При этом почти весь процесс диссоциации происходит в интервале $pK_a \pm 1,5$, т.е. от $pK_a - 1,5$ (где диссоциировано 3% частиц) до $pK_a + 1,5$ (диссоциировано 97% частиц).

д) Центр этого интервала — такое значение pH , которое равно pK_a — характеристике конкретного электролита. При данном pH диссоциировано ровно 50% частиц электролита.

Растворённое вещество	Формула расчёта pH раствора
Соль слабой кислоты и сильного основания	$pH \approx \frac{1}{2} (14 + pK_a + \lg c_0) \quad (11.38)$
Соль сильной кислоты и слабого основания	$pH \approx \frac{1}{2} (pK_a - \lg c_0) \quad (11.39)$
Соль слабой кислоты и слабого основания	$pH \approx \frac{1}{2} \left[pK_{a,1} + pK_{a,2} + \lg \frac{c_0 + K_{a,1}}{c_0} \right] \quad (11.40)$

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

- 1) чистые растворы электролитов изменяют pH растворителя (воды) в ту или иную сторону, 2) изменение pH среды с помощью сильных щелочей и кислот приводит к изменению степени диссоциации слабого электролита — от 0 до 1 (или наоборот). Растворы слабых электролитов обладают ***буферными свойствами.***



Титрование слабой кислоты сильной щелочью

Допустим, что имеется чистый раствор слабой кислоты с pH_0 , к которому добавляется щелочь, т.е. увеличивается $c(B)$.

а) Пока не будет достигнут pH и $pK_a - 1,5$, слабая кислота практически вся находится в недиссоциированном состоянии и не влияет на pH . Поэтому до данного уровня изменение pH происходит быстро.

б) Но по достижении указанного значения pH начинается заметная диссоциация слабой кислоты: Образующиеся протоны будут связывать большую часть добавляемых гидроксильных ионов, и изменение pH станет гораздо более медленным, хотя совсем не прекратится.

Буферное действие слабых электролитов: их присутствие препятствует резкому изменению pH при добавлении щелочных или кислотных соединений, а при непрерывном добавлении последних — снижает

Зона $pK_a \pm 1,5$

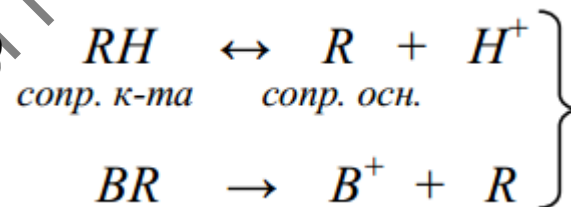
- называется зоной буферного действия слабого электролита. (Иногда за такую принимают более узкий интервал — $pK_a \pm 1$.)
Продолжающееся добавление щелочи, хотя и медленно, но повышает pH среды.
г) Когда pH выходит за верхнюю границу буферной зоны, буферное действие прекращается. К этому времени практически весь слабый электролит переходит в форму сопряженного основания (R) и перестает реагировать на дальнейшее повышение pH , в связи с чем pH вновь начинает быстро возрастать.
- **а) Если после достижения высокого уровня pH начать добавлять сильную кислоту, то все будет происходить в почти (некоторое количество кислоты потребуется на нейтрализацию избытка щелочи) в обратном порядке.**
- Затем (при дальнейшем добавлении кислоты) вначале будет наблюдаться быстрое снижение pH , затем (в зоне буферного действия слабой кислоты) — медленное, а после выхода из этой зоны — опять быстрое понижение pH .

Расчет pH раствора с буферной системой

- в зоне буферного действия слабой кислоты в растворе присутствуют два компонента — сама кислота и ее соль с сильным основанием:

Для составления готовой буферной системы, в раствор вносят два вещества:

*слабую кислоту и её соль с сильным основанием,
слабое основание и его соль с сильной кислотой.*



???почему необходима соль???

а) В её отсутствие имелся бы чистый раствор слабого электролита, а в таком растворе, степень диссоциации очень низка и pH находится вне зоны буферного действия. Поэтому при внесении в раствор сильной кислоты получился бы сильный скачок в кислую сторону. В присутствии же соответствующей соли сразу устанавливается pH , находящийся в пределах буферной зоны.

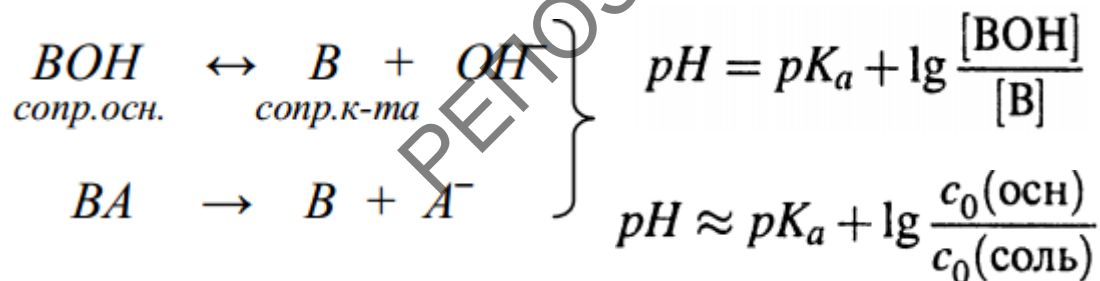
3. а) pH рассчитывается

$$pH = pK_a + \lg \frac{[R]}{[RH]}$$

- В итоге для буферной системы получаем уравнение Гендерсона—Хассельбаха:

$$pH \approx pK_a + \lg \frac{c_0(\text{соль})}{c_0(\text{к-та})}$$

- Т.о., значение pH буферной системы определяется отношением концентраций соли и слабой кислоты. А поскольку при разбавлении раствора это отношение не меняется, то не меняется при разбавлении и pH буферной системы. Это отличает ее от чистого раствора слабого электролита, для которого справедлив закон разведения Оствальда
- Если речь идет о буферной системе типа -слабое основание и его соль с сильной кислотой, то химические уравнения:

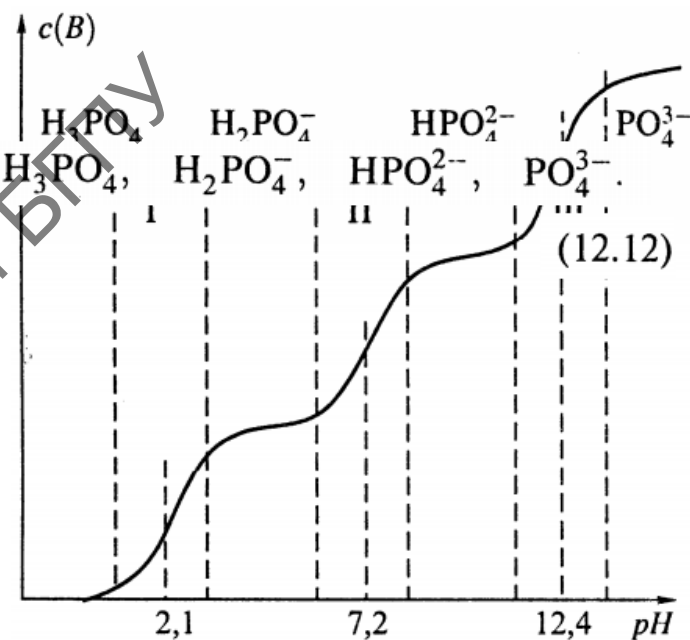


Буферные свойства МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ

График титрования фосфорной кислоты включает **три буферные зоны с центрами в точках pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} , довольно далеко отстоящих друг от друга.**

Вне буферных зон кислота находится в одной из своих четырех возможных форм.

В пределах каждой зоны сосуществуют две смежные формы, и соотношение между ними меняется по мере изменения pH .



Это значит, что в каждой такой паре форм одна выступает в качестве сопряженной кислоты, а вторая — в качестве сопряженного основания.

Буферная сила и буферная емкость

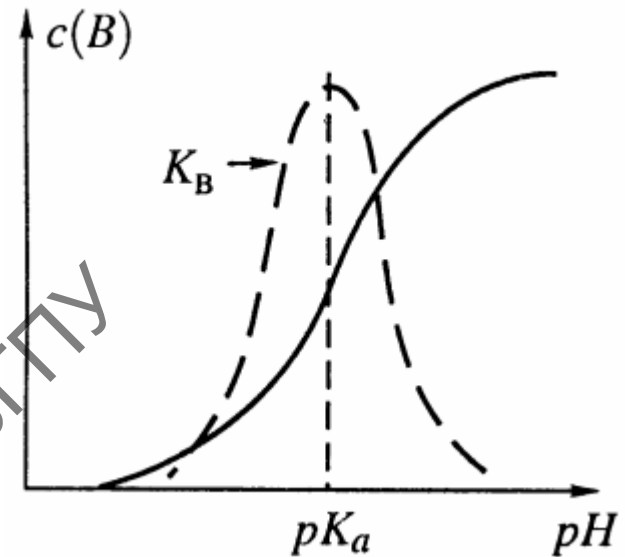
- пусть имеется буферная система и к ней добавляется сильная кислота или щелочь. Чем больше требуется при этом кислоты или щелочи, тем эффективней буферная система. Известны две характеристики буферных систем

Буферная сила — это дифференциальная характеристика:

$$K_B = \frac{d c(B)}{d(pH)}, \quad \text{или} \quad K_A = \frac{d c(A)}{d(pH)}, \quad \text{причем} \quad K_B = -K_A.$$

Здесь K_B — буферная сила по сильному основанию, а K_A — буферная сила по кислоте.

K_b от pH имеет колокообразный характер с максимум в центре буферной зоны. При удалении от центра буферная сила быстро убывает и вне буферной зоны практически сводится к нулю.



Абсолютная величина буферной зоны зависит от общей концентрации компонентов буферной системы. Чем больше концентрация буферной системы, тем больше требуется щелочи для одного и того же изменения pH.

Буферная сила по основанию и по кислоте при любом pH одинакова, но различна по знаку.

На практике буферную систему характеризуют *конечными приращениями* концентраций щелочи (кислоты) и *pH - буферная ёмкость*

Основная (B) или кислотная (A)

$$B = \frac{\Delta c(B)}{\Delta(pH)}, \quad A = \frac{\Delta c(A)}{\Delta(pH)}$$

B показывает, на сколько требуется увеличить в среде концентрацию щелочи для увеличения pH на 1