

Химические процессы и промышленная экология
(кафедра)

Общая химия
(дисциплина)

Растворы электролитов.

Лекция №7
1 академический час

Сейткалиева Нургуль Жарылкагановна
(ФИО преподавателя)

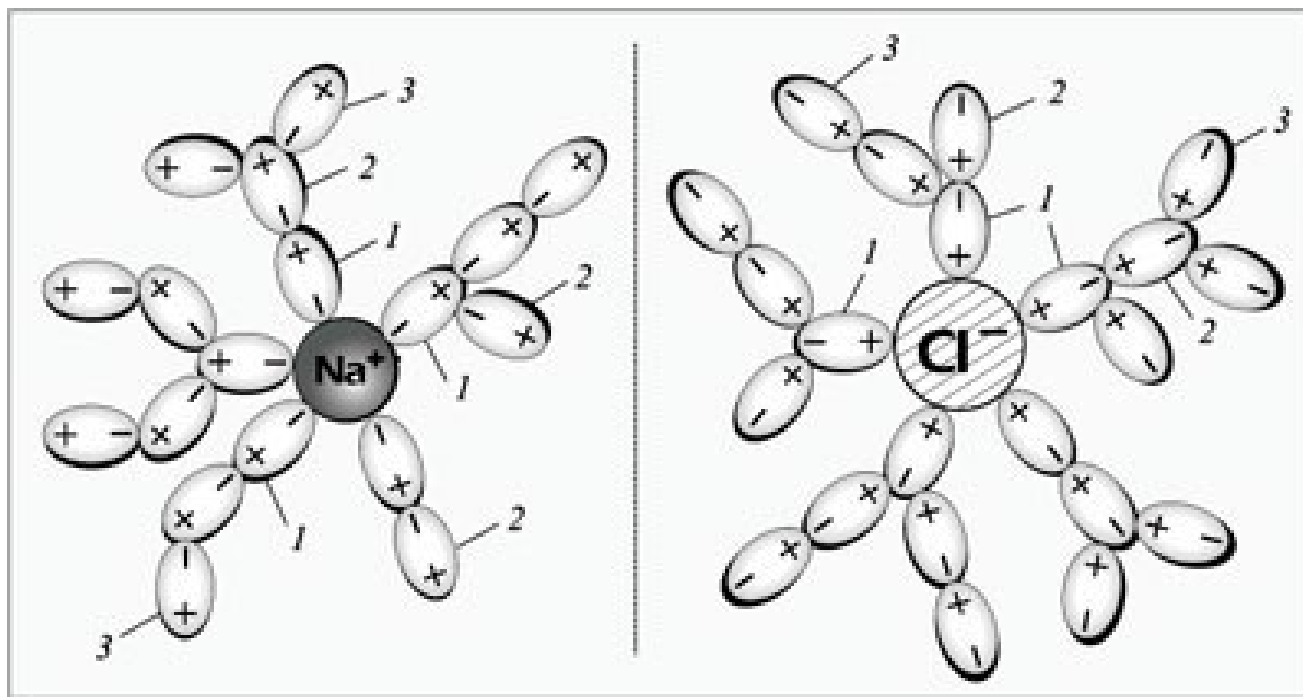
Растворы электролитов

Электролиты - это соединения, которые существуют в растворе в виде ионов независимо от прохождения или не прохождения через раствор электрического тока. Причина распада растворенного вещества на ионы - **интенсивное взаимодействие ионов с молекулами растворителя**, т.е. **сольватация (гидратация) ионов**.

- Схема процесса растворения вещества АВ в растворителе S с образованием сольватированных ионов раствора электролита может быть записана так:



Вот как выглядит результат этого процесса при растворении поваренной соли (1,2,3 – слои гидратной оболочки).



- *Образование гидратных оболочек сопровождается выделением значительных количеств энергии.*

- Приведем некоторые закономерности, руководствуясь которыми можно определить к сильным или слабым электролитам относится то или иное соединение:
- **Кислоты.** К сильным кислотам из наиболее распространенных относятся HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 . Почти все остальные кислоты – слабые электролиты.
- **Основания.** Наиболее распространенные сильные основания – **гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов** (исключая Be). Слабый электролит – NH_3 .
- **Соли.** Большинство распространенных солей – ионных соединений, — электролиты сильные. Исключения составляют, в основном, соли тяжелых металлов.

- **1) Электропроводность –**
- **2) Отклонения от законов Рауля (1887)**
- **- Завышены значения:**

*повышения температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{кип}}$
понижения температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{зам}}$
Осмотического давления $P_{\text{осм}}$*

*Основание теории образования растворов электролитов положил **С.Аррениус**. Главным положением этой теории является утверждение о том, что в **растворах электролитов происходит процесс распада вещества на ионы, который называется электролитической диссоциацией.***

- Количественная характеристика равновесного состояния диссоциации возможна и с помощью степени диссоциации α . Она показывает какая часть молекул электролита в растворе распалась на ионы:

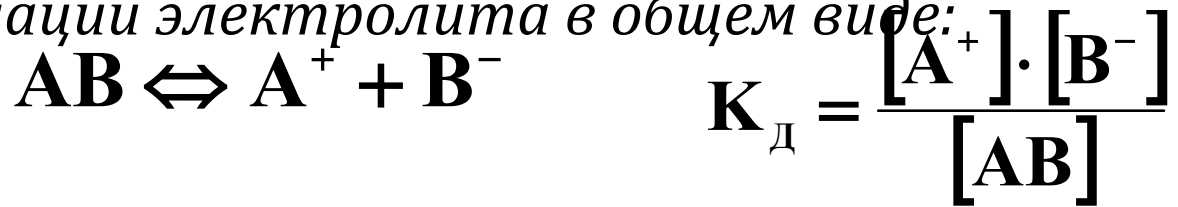
$$\alpha = \frac{n}{N}$$

- **Классификация электролитов по степени электролитической диссоциации:**
- 1) **Сильные электролиты - $\alpha > 30\%$.**
- 2) **Электролиты средней силы - $3\% < \alpha < 30\%$.**
- 3) **Слабые электролиты - $\alpha < 3\%$**

- **Классификация электролитов по степени диссоциации условна по следующим причинам:**
- **1) Степень диссоциации зависит от природы растворителя.**
- **2) Степень диссоциации слабого электролита зависит от концентрации и увеличивается с разбавлением.**
- $C_{\text{M}}(\text{HNO}_2) = 1 \text{ моль/л } \alpha = 2,3\%$
- $C_{\text{M}}(\text{HNO}_2) = 0,01 \text{ моль/л } \alpha = 22.6\%$
- $C_{\text{M}}(\text{HNO}_2) = 0,001 \text{ моль/л } \alpha = 71.4\%$
- **3) Степень диссоциации сильного электролита не равна 100% называется кажущейся степенью диссоциации.**

Слабые электролиты

Более точно процесс диссоциации электролита характеризует **константа диссоциации**, не зависящая от концентрации раствора. Если представить процесс диссоциации электролита в общем виде:



С константой диссоциации связана соотношением называемым **закон разбавления Оствальда** (для бинарного электролита):

$$K_d = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

- **Классификация электролитов по величине константы диссоциации:**
- 1) *Сильные электролиты. $K_d > 10^{-1}$.*
- 2) *Электролиты средней силы – K_d от 10^{-3} до 10^{-1} .*
- 3) *Слабые электролиты K_d менее 10^{-3} .*
- **Величина константы диссоциации зависит:**
- 1) *От природы электролита и растворителя;*
- 2) *От температуры.*



$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,45 \cdot 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Чем меньше K_d , тем слабее электролит и в растворах количество ионов меньше.

Для ступенчатой диссоциации всегда $K_I > K_{II} > K_{III} > \dots$, т.к. энергия, которую необходимо затратить для отрыва иона, минимальна при отрыве его от нейтральной молекулы.

Степень диссоциации зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры раствора и степени его разбавления. У большинства электролитов по мере повышения температуры она увеличивается.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что растворы электролитов обнаруживают всегда большие отклонения от свойств чистого растворителя, чем растворы неэлектролитов.

В результате диссоциации число частиц оказывается больше расчетного. Поэтому был введен поправочный множитель (предложенный Вант-Гоффом) - **изотонический коэффициент** (***i***). Например, осмотическое давление растворов электролитов в ***i*** раз больше, чем растворы неэлектролитов той же концентрации:

$$\pi = i c R T$$

Со степенью диссоциации изотонический коэффициент связан следующим выражением:

$$i=1+\alpha(n-1)$$

где **n** – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита.

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз суммарная эффективная концентрация недиссоциированных молекул и ионов больше, чем концентрация молекул до диссоциации.

• Ионное произведение воды

- Чистая вода обладает незначительной электрической проводимостью, которая объясняется небольшой диссоциацией воды на ионы водорода и гидроксид-ионы:



$$K_{\text{д}} = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}]$$

Концентрацию воды, принято исключать из данного выражения, вследствие ее практически постоянного значения в разбавленных растворах. Получаем новую константу равновесия $K_{\text{H}_2\text{O}}$ которая называется **ионным произведением воды**:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

При температуре 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$ и остается постоянным в водных растворах кислот, щелочей, солей или других соединений. $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$

- При повышении температуры **ионное произведение воды** сильно возрастает.

$$pH = -\lg [H^+]$$

22 °C в чистой воде

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

- **pH и pOH** нейтрального раствора равен 7:

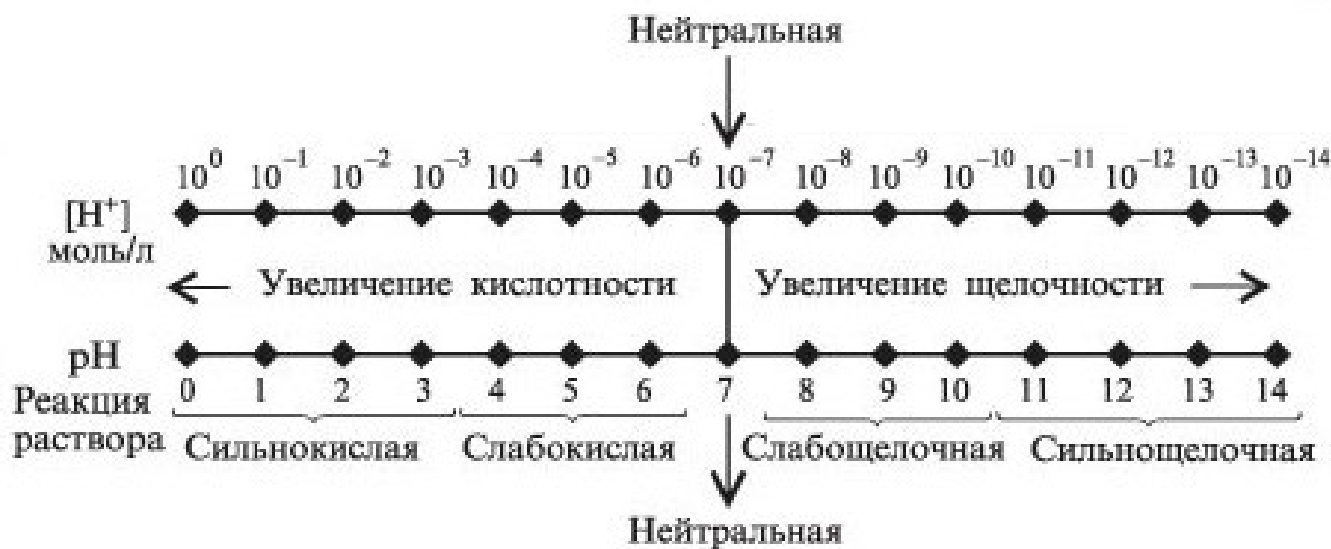
- $pH = -\lg[H^+] = -\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7$

$[H^+] = [OH^-]$ и $pH = 7$ среда нейтральная

$[H^+] > [OH^-]$ и $pH < 7$ – среда кислая

$[H^+] < [OH^-]$ и $pH > 7$ среда щелочная

- На следующем рисунке наглядно показано зависимость характера среды от величины **pH**



Пример. Если pH свеже приготовленного яблочного сока имеет величину равную 3,76, то чему равна молярная концентрация ионов H^+ ?

• *Решение:*

• $pH = -\lg[H^+]$

• $[H^+] = 10^{-pH}$

• $[H^+] = 10^{-3,76} = 1,74 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

• *Вычислить концентрацию ионов водорода и гидроксид ионов, если $pH = 10,3$.*

• *Р е ш е н и е.*

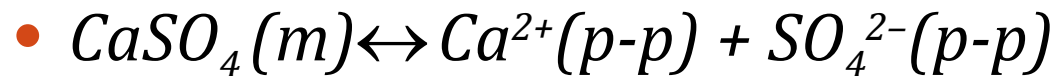
• $pH = -\lg[H^+]; \lg[H^+] = -10,3.$

• *Откуда* $[H^+] = 5,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л};$

• $[OH^-] = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$

- **Произведение растворимости**

Растворение твердых электролитов прекращается, когда образуется насыщенный раствор, в котором устанавливается гетерогенное равновесие между твердой фазой и перешедшими в раствор ионами.
Например:



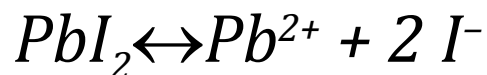
В выражение константы этого гетерогенного равновесия не входит концентрация твердой фазы.

$$K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

В насыщенном растворе твердого электролита произведение концентраций его ионов есть величина постоянная при данной температуре. Она называется произведением растворимости.

$$ПР(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Если молекула электролита содержит несколько одинаковых ионов, то концентрации этих ионов, согласно закону действия масс, должны быть возведены в соответствующие степени. Например:



$$ПР(PbI_2) = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Зная произведения растворимости, можно решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях.

Например, пусть диссоциация соли АВ происходит на два иона: $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$

• Обозначив растворимость через s (моль/л), получим $[A^+] = [B^-] = s$, $ПР = [A^+][B^-] = s^2$. На практике чаще возникает обратная задача определения растворимости. Для соли, диссоциирующей на два иона,

Значения $ПР$ можно найти в химических справочниках.

Например, $ПР(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $ПР(AgBr) = 6 \cdot 10^{-13}$,
 $ПР(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $ПР(HgS) = 10^{-52}$.

Если фактическое произведение концентраций (ПС) ионов в некотором растворе превышает значение произведения растворимости, т.е. $ПС > ПР$, то раствор является пересыщенным *, и из него выпадает осадок. Условие растворения осадка (ненасыщенности раствора): $ПС < ПР$. Оба процесса идут с одинаковой скоростью, и система приходит в состояние равновесия при $ПС = ПР$ (насыщенный раствор).

Сильные электролиты

Константа диссоциации сильных электролитов изменяется с изменением концентрации, поэтому закон действующих масс неприменим к их диссоциации.



В 1923 г. П. Дебаем и Г. Хюккелем была разработана теория сильных электролитов. Согласно теории, чем выше концентрация, тем ближе ионы расположены друг к другу. В результате каждый ион оказывается окруженным "**атмосферой**" ионов противоположного знака, и это ограничивает свободу его движения.

Поэтому определяя степень диссоциации для не очень разбавленных растворов сильных электролитов, находят не истинную, а так называемую кажущуюся степень диссоциации.

Все термодинамические расчеты свойств растворов сильных электролитов строятся на использовании введенной Льюисом величины активности электролита и активностей ионов a_+ и a_- .

Активность электролита с концентрацией **b=1** называется **коэффициентом активности γ** :

$$\gamma = \frac{a}{b}$$

В сильно разбавленных растворах: $a=b$; $\gamma=1$.

Если электролит диссоциирует на ν ионов:

$\nu = \nu_1 + \nu_2$, (ν_1 – число катионов, а ν_2 – число анионов)

Связь между активностью электролита и активностями ионов выражается уравнением:

$$a = a_+^{\nu_1} a_-^{\nu_2}$$

Произведя преобразования можно получить:

$$a = \nu_1^{\nu_1} \nu_2^{\nu_2} (b\gamma_{\pm})^{\nu}$$

а для бинарного электролита $a = b^2 \gamma_{\pm}^2$

Коэффициент активности характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим действиям. При $\gamma < 1$ движение иона в растворе замедлено

• Например, в 0,1 М растворе HCl активность иона H⁺ равна 0,0814. Это означает, что в химических реакциях ион водорода действует так, как будто концентрация его составляет не 0,1 моль/л, а только 0,0814 моль/л. Тогда коэффициент активности

П. Дебаем и Г. Хюккелем был разработан метод расчета γ . Для бинарного электролита в предельной форме, относящейся к разбавленным водным растворам при 298 К.

$$\lg \gamma = -0,51 z^2 \sqrt{I}$$

где z - заряд иона; I - ионная сила раствора, взятая с учетом всех электролитов, присутствующих в растворе.

Она равна:

$$I = 0,5 \sum b_i z_i^2$$

Пример. Рассчитаем ионную силу раствора, содержащего одновременно 0,01 моль $BaCl_2$ и 0,1 моль $NaNO_3$:

$$I = (C(Ba^{2+}) \cdot 22 + 2C(Cl^-) \cdot 12 + C(Na^+) \cdot 12 + C(NO_3^-) \cdot 12)$$

Считая, что $BaCl_2$ и $NaNO_3$ как сильные электролиты диссоциированы в растворе полностью, находим значение I :

- $I = (0,01 \cdot 22 + 0,02 \cdot 12 + 0,1 \cdot 12 + 0,1 \cdot 12) = 0,13$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения