

Лекция 15

Растворы электролитов

План лекции

1. Стадии растворения.
2. Слабые и сильные электролиты. Степень диссоциации.
3. Слабые электролиты. Константа диссоциации.
4. Сильные электролиты. Правило ионной силы.
5. Определение коэффициентов активностей ионов.

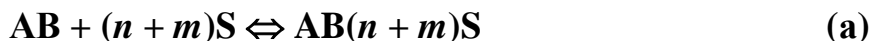
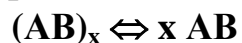
Стадии растворения

Взаимодействие между частицами растворяемого вещества и растворителя может включать несколько *стадий*:

- молекулярная диссоциация
- образование сольватов
- электролитическая диссоциация.

Число стадий зависит от типа растворяющихся веществ.

Для *ассоциированных молекулярных веществ* первая стадия - молекулярная диссоциация растворенного вещества с образованием сольватированной молекулы:



AB - растворяемое вещество

S - молекулы растворителя

AB(n + m)S - сольватированная молекула (*сольват*)

Стадия электролитической диссоциации - образующийся *сольват диссоциирует* на *сольватированные ионы*:



Процесс сольватации может остановиться на любой стадии:

Если **только стадия (а)**, имеем - *раствор неэлектролита*.

Ионов в растворе нет \Rightarrow ионной проводимости нет.

(Примеры: раствор кислорода или сахара в воде, бензола в толуоле)

Если протекают **стадии (а) и (б)**, имеем - *раствор электролита*.

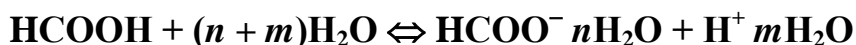
\Rightarrow идет электролитическая диссоциация с образованием ионов.

(Идея была выдвинута С. Аррениусом.)

Уравнения электролитической диссоциации обычно записывают, опуская промежуточные стадии, указав лишь начальные и конечные продукты реакции:



Пример: диссоциация муравьиной кислоты в воде



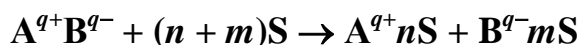
Коэффициенты n и m , (т.е. **стехиометрический состав сольватов**) **не постоянны, зависят от**

концентрации, температуры и других параметров раствора

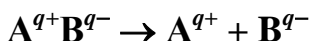
⇒обычно записывают проще: $HCOO^- aq$ и $H^+ aq$, или $HCOO^-$ и H^+ :



При растворении **ионного соединения** стадии образования сольватов и электролитическая диссоциация **совмещены** и могут протекать практически **необратимо**:



или



Примеры: растворы щелочей, солей и ряда неорганических кислот в воде, растворы ряда солей в жидком аммиаке, ацетонитриле и др. органических растворителях.

Сильные и слабые электролиты

Некоторые электролиты диссоциируют **обратимо**, а некоторые - практически **необратимо**.

Количественная характеристика - **степень диссоциации α** :

Степень диссоциации α - отношение числа молекул, продиссоциированных на ионы, к общему числу молекул электролита c_0 :

$$\alpha = c_{\text{дис}} / c_0$$

Классификация веществ по степени диссоциации:

$\alpha = 0$ – неэлектролиты, $c_{\text{дис}} = 0$

$\alpha = 1$ – сильные электролиты $c_{\text{дис}} = c_0$

$\alpha < 1$ - слабые электролиты $c_{\text{дис}} < c_0$

В водных растворах:

сильные электролиты - почти все соли, щелочи (гидроксиды *s*-металлов, кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$), кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 .

слабые электролиты – вода, многие неорганические и органические кислоты (справочник), основания *p*-, *d*- и *f*-элементов

Между *слабыми* и *сильными* нет четкой границы:

хлорид лития LiCl и иодид натрия NaI : в воде - сильные электролиты, в ацетоне или керосине – слабые.

Слабые электролиты

Процесс диссоциации протекает обратимо.

Диссоциация слабой кислоты: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

$$K_C = K_D = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}}}$$

Так как ионов мало \Rightarrow взаимодействием между ними пренебрегаем:

$$\gamma = 1 \Rightarrow c = a$$

$$K_C = K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{- константа диссоциации}$$

$[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация

Диссоциации слабого основания: $\text{ROH} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{OH}^-$

$$K_C = K_D = \frac{[\text{R}^+][\text{OH}^-]}{[\text{ROH}]}$$

Диссоциация комплексного иона: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$

$$K_D = K_{\text{нестойкости}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

K_D зависит от:

- природы растворенного вещества и растворителя,
- температуры

С ростом T K_D , как правило растет, т.к. $\Delta H_{\text{дисс}} > 0$.

K_D - не зависит от концентрации раствора.

Значения $K_{\text{д}298}$ - табулированы.

Чем меньше $K_D \Rightarrow$ тем слабее диссоциирует электролит.

Зависимость α от концентрации слабого электролита.

Рассмотрим диссоциацию муравьиной кислоты: $\text{НСООН} \rightleftharpoons \text{НСОО}^- + \text{H}^+$.

Пусть c - исходная концентрация кислоты,

α - степень диссоциации.

Составим таблицу материального баланса:

	НСООН	НСОО ⁻	H ⁺
Исход. конц.	c	0	0
изменение	αc	αc	αc
Равн. конц.	$c - \alpha c$	αc	αc

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} \quad \text{закон разведения Оствальда.}$$

$V = 1/c$ - разведение

Если $\alpha \ll 1$, то $K_{\text{д}} \approx \alpha^2 \cdot c$.

Следовательно, α - уменьшается с увеличением концентрации.

Пример.

Оценить степень диссоциации НСООН 1) в 0,05 М водном растворе и 2) $5 \cdot 10^{-4}$ М водном растворе

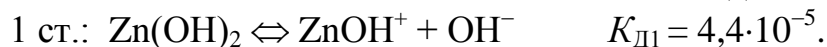
1) можно воспользоваться приближенной формулой

$$\alpha \approx \sqrt{1,77 \cdot 10^{-4} / 5 \cdot 10^{-2}} \approx 0,06.$$

2) Расчет по приближенной формуле дает $\alpha \approx 0,6$, что немногим меньше 1 \rightarrow расчет следует вести по строгой формуле:

В результате имеем $\alpha = 0,44$.

Многоосновные слабые кислоты и основания диссоциируют *ступенчато*:



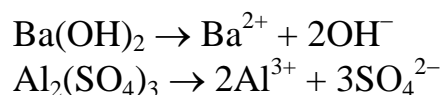
Раствор имеет сложный ионно-молекулярный состав.

Константа диссоциации по каждой последующей ступени всегда на несколько порядков ниже, чем предыдущей:

$$K_{\text{д2}} \ll K_{\text{д1}}$$

Сильные электролиты

Сильные электролиты диссоциируют полностью, необратимо (нет нераспавшихся частиц):



Концентрация ионов велика \Rightarrow свойства зависят от степени взаимодействия ионов друг с другом и с полярными молекулами растворителя.

Каждый ион окружен противоположно заряженными ионами – *ионная атмосфера*

(П.Дебай и Э.Хюккель –1923г).

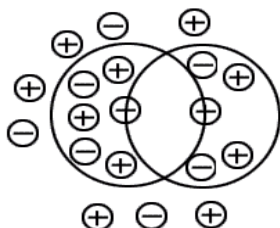


Рис. 1. Модель ионной атмосферы

За счет теплового движения ионов, ионная атмосфера - статистический характер.

С увеличением концентрации электролита плотность заряда ионной атмосферы растет, а ее средний радиус уменьшается, что повышает энергию взаимодействия центральных ионов с их ионными атмосферами.

С увеличением концентрации электролита уменьшается среднее расстояние между противоположно заряженными ионами \Rightarrow растет вероятность образования **ионных пар**.

Количественная характеристика межионного взаимодействия – *ионная сила раствора I*:

$$I = 0,5 \cdot \sum (c_i \cdot z_i^2),$$

c_i – концентрация i -иона, z_i - заряд i -иона.

Для растворов сильных электролитов - *активность a*.

Средний коэффициент активности электролита представляет собой среднее геометрическое коэффициентов активности образующих его ионов.

Для электролита A_nB_m :
$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n+m]{\gamma_{A^{n+}}^n \gamma_{B^{m-}}^m}.$$

Для раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:
$$\gamma_{\pm} = \sqrt[5]{\gamma_{\text{Al}^{3+}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^3}.$$

γ - зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации раствора, от температуры.

Коэффициенты активности электролитов при 298 К

моль/1000г H ₂ O	Коэффициенты активности для электролитов						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H ₂ SO ₄	CaCl ₂
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	-	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

γ меняются в широких пределах:

- в области разбавленных растворов \Rightarrow к 1
- в области высококонцентрированных растворов \Rightarrow единицы, десятки и даже сотни.
- в области разбавленных растворов (ниже 0,1 моль/л) γ зависят от концентрации и заряда ионов и мало зависят от природы растворенных веществ.

Правило ионной силы:

ионы одинаковой зарядности, независимо от их природы, в разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой имеют равные коэффициенты активности.

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,50	0,36	0,30
Трёхзарядные	0,73	0,47	0,37	0,37	0,25	0,21

Коэффициенты активности ионов в водных растворах (при 298 К)

Пример: рассчитать ионную силу 0,01 М раствора CaCl₂



0,01 0,01 2·0,01 мол/л

$$I = 1/2(0,01 \cdot 4 + 0,02 \cdot 1) = 0,03$$

Коэффициенты активности находят:

1) по таблице: $\gamma_{Ca^{2+}} \approx 0,47$; $\gamma_{Cl^-} \approx 0,87$.

Рассчитывают активности отдельных ионов:

$$a_{Ca^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}} \cdot c_{Ca^{2+}} = 0,47 \cdot 0,01 = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}$$

$$\alpha_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} \cdot c_{Cl^-} = 0,87 \cdot 0,02 = 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

2) по формулам:

$$\text{если } I \leq 0,01 \quad \lg f = -0,51z^2 \sqrt{I};$$

$$\text{если } 0,1 > I > 0,01 \quad \lg f = -0,51z^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}};$$

$$\text{если } I \approx 1 \quad \lg f = -0,51z^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right).$$

Кисотно-основные индикаторы

Для определения pH применяют приборы pH-метры или индикаторы.

Индикаторы - вещества, меняющие свою окраску в определенной области значений pH раствора. Это - слабые органические кислоты HInd или основания IndOH, молекулы и ионы которых имеют разную окраску. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов:



Положение равновесия в системах (а) и (б) зависит от кислотности исследуемого раствора. В кислых растворах индикаторы, представляющие собой слабые кислоты, в соответствии с принципом Ле Шателье находятся преимущественно в виде молекул и окраска раствора соответствует молекулярной форме индикатора HInd. Индикаторы, являющиеся слабыми основаниями, в растворах кислот, напротив, будут находиться в своей ионной форме Ind⁺, которая обуславливает окраску раствора.

Константа диссоциации кислотного индикатора записывается в виде:

$$K_D = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ind}^-}}{a_{\text{HInd}}} \quad \text{или} \quad \frac{\alpha_{\text{Ind}^-}}{\alpha_{\text{HInd}}} = \frac{K_D}{\alpha_{\text{H}^+}}.$$

Как видно:

а) $a_{\text{Ind}^-} > a_{\text{HInd}}$, при $K_D > a_{\text{H}^+}$ (раствор имеет окраску иона);

б) $a_{\text{Ind}^-} < a_{\text{HInd}}$, при $K_D < a_{\text{H}^+}$ (раствор имеет окраску недиссоциированной кислоты);

в) $a_{\text{Ind}^-} = a_{\text{HInd}}$, при $K_D = a_{\text{H}^+}$ (происходит смена окраски).

Характерная окраска и области перехода ряда индикаторов

Индикатор	Область перехода рН	Окраска	
		В более кислом растворе	В более щелочном растворе
Пикриновая кислота	0,0-2,0	Бесцветная	Желтая
Метилловый оранжевый	3,1-4,4 4,2-6,3	Красная >>	>> >>
Метилловый красный	6,0-8,0	>>	Синяя
Лакмус	6,8-8,4	Желтая	Красная
Феноловый красный	8,2-10,0	Бесцветная	Малиновая
Фенолфталеин	10,1-	Желтая	Оранжевая
Ализариновый желтый	12,1		

Окраска универсального индикатора (смеси индикаторов) изменяется от красной (рН < 3,4) через оранжевую (рН 3,4 ÷ 4,7), желтую (рН 4,7 ÷ 6,2), зеленую (рН 6,2 ÷ 7,2), голубую (7,2 ÷ 8,5) до фиолетовой (рН > 8,5).