

РАСТВОРЫ

Растворы электролитов

Электролиты — вещества с ионной проводимостью.

Это растворы солей, кислоты, оснований, расплавы солей.

I — закон Рауля для электролитов:

$$\frac{(P^0 - P)}{P^0} = iN_2$$

II закон Рауля

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E_m$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i K_m$$

Закон Вант-Гоффа

$$\Delta P_{\text{осм}} = i c R T$$

i – поправочный коэффициент
изотонический

$$i = \frac{\text{число всех частиц в растворе}}{\text{число исходных частиц}}$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{опыт}}}{\Delta t_{\text{расчёт}}} = \frac{\Delta P_{\text{опыт}}}{\Delta P_{\text{расчёт}}}$$

i – зависит от:

- природы раствора
- концентрации раствора

$i > 1$ для растворов солей, кислот и оснований

Теория электролитической диссоциации Аррениуса

Распад молекул электролитов на ионы в среде растворителя под действием молекул растворителя.



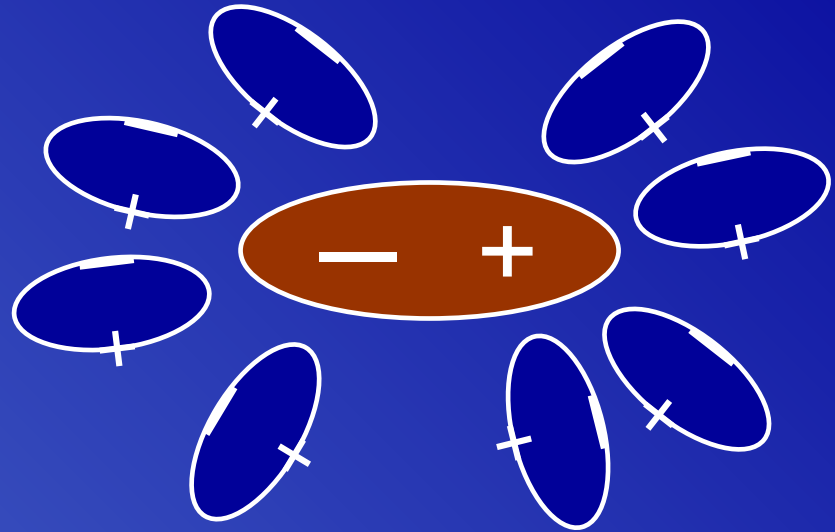
Количество частиц при диссоциации увеличивается.

Количественная характеристика
процесса диссоциации выражается
степенью электролитической
диссоциации — α .

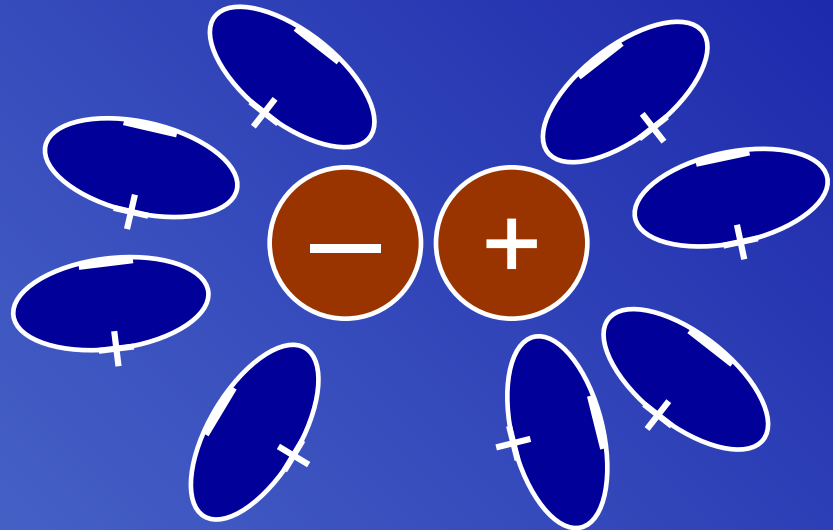
$$\alpha = \frac{C_{\text{число молекул распавшихся на ионы}}}{C_{\text{общее число молекул электролита}}}$$

Современная теория электролитической диссоциации:

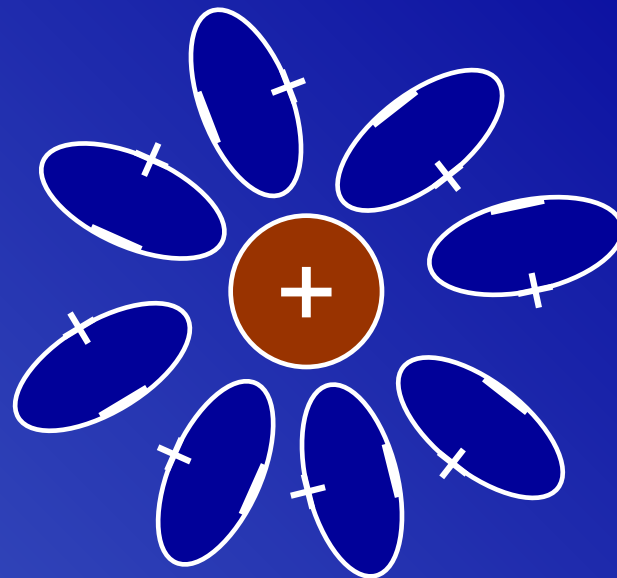
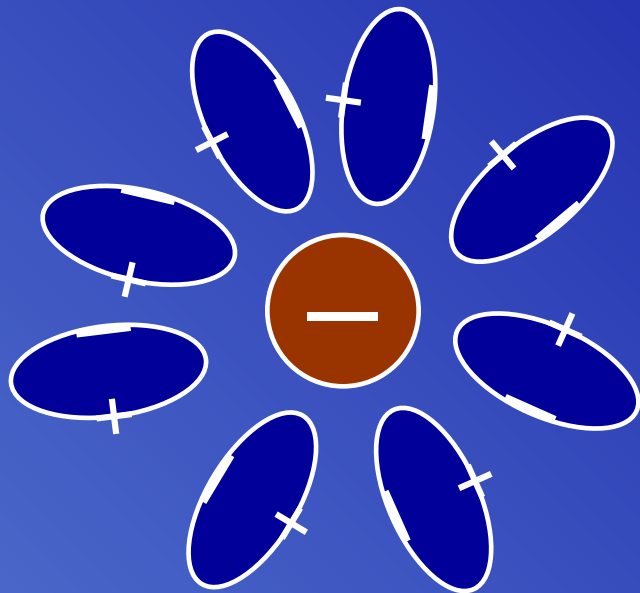
1) Гидратация



2) Ионизация



3) Диссоциация



Способность гидратироваться зависит:

- от природы ионов
- от заряда иона
- от размера иона
- от строения электронной оболочки



Энтальпия гидратации ионов:

$$\Delta H_{\text{гид.соли}} = \Delta H_{\text{гид}}^{+} + \Delta H_{\text{гид}}^{-}$$

$\Delta S > 0$ Гидратация сопровождается

значительным разрушением структуры

$\Delta S < 0$ если структура растворителя
упорядочивается

По степени диссоциации:

Сильные электролиты – $\alpha > 50\%$ все соли, неорганические кислоты, гидроксиды щёлочных и щелочноземельных металлов: HCl , H_2SO_4 , HNO_3

Слабые электролиты – $\alpha < 50\%$ H_2S , H_2SiO_3 , H_2CO_3 , CH_3COOH , гидроксиды d – элементов (нерастворимые вещества), NH_4OH .

Растворы слабых электролитов



$$K_d = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

Чем больше K_d тем сильнее диссоциирует электролит.



$$K_d = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Закон разбавления Освальда

$$\alpha \ll 1, \text{ то } \alpha \approx \sqrt{K_d \cdot \frac{1}{C}}$$

C – разбавлением раствора степень диссоциации увеличивается.

c – молярная концентрация электролита

$c\alpha$ – концентрация каждого из ионов

$c(1-\alpha)$ – концентрация

недиссоциирующих частиц.

Растворы сильных электролитов



- от наличия одноимённых ионов



- от температуры, увеличение t°
вызывает ассоциацию ионов.

1907 Льюис → активность (a) →
эффективная концентрация ионов.

$$a = f \cdot c; \quad f = 1 \quad a = c$$

Активность отражает:

1. Неполную диссоциацию молекул
2. Взаимное притяжение разноименных ионов
3. Влияние гидратации ионов
4. Взаимодействия между молекулами растворителя.

$$\lg f = -A\sqrt{J}$$

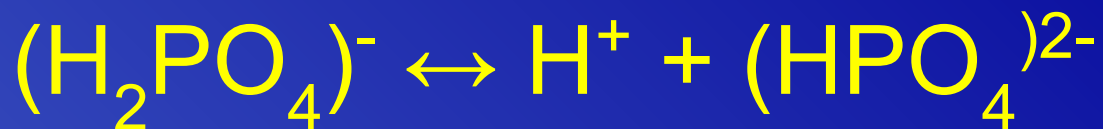
Коэффициент активности зависит от ионной силы раствора (**J**).

A — коэффициент пропорц., зависит от вида растворителя.

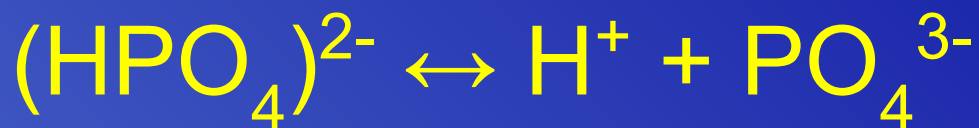
Кислоты — диссоциируют на катионы H^+ и анион кислотного остатка



$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4]^-}{[H_3PO_4]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4]^-}$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4]^{3-}}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$K_1 > K_2 > K_3$$

Ионное произведение воды. рН – растворов.



$$K_g = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,2 \cdot 10^{-16}$$

$K'_{\text{воды}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ – ионное произведение
воды

$K_{\text{воды}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-14}$ г-ион/л –
увеличивается с ростом температуры.

$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ тогда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

Нейтральный раствор

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

Кислый раствор

$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

Щелочной раствор

$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ г-ион/л}$$

Водородный показатель

$$-\text{Lg}[\text{H}^+] = \text{pH}$$

В нейтральной среде:

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

$$-\text{Lg}[10^{-7}] = 7 \rightarrow \text{pH} = 7$$

В кислой среде:

$$[\text{H}^+] = 10^{-5}$$

$$-\text{Lg}[10^{-5}] = 5 \rightarrow \text{pH} = 5$$

$$\text{pH} < 7 \quad ([\text{H}^+] < 10^{-7})$$

В щелочной среде:

$$[\text{H}^+] = 10^{-9}$$

$$-\text{Lg}[10^{-9}] = 9 \rightarrow \text{pH} = 9$$

$$\text{pH} > 7 \quad ([\text{H}^+] > 10^{-7})$$

Пример 1:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-11}$$

pH = ?

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$x \cdot 10^{-11} = 10^{-14}$$

$$x = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ г-ион/л}$$

$$-\text{Lg}[10^{-3}] = 3$$

pH = 3 (кислая среда)

Пример 2:

$$\text{pH} = 2$$

$$[\text{OH}^-] = ?$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2}$$

$$10^{-2} \cdot x = 10^{-14}$$

$$x = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ г-ион/л}$$