

Неорганічна хімія

Роман Гладисhevський



кафедра неорганічної хімії

*Львівський національний університет
імені Івана Франка*



Тема 15.

Властивості розчинів електролітів, рН розчинів.

H₂O: $K = -1,86$ (К кг)/моль; **1 m NaCl**: $T_3 = -3,36^\circ\text{C}$

$$\Delta T_3 = K C_m$$

Електроліти – речовини, розчини (або розплави) яких проводять електричний струм.

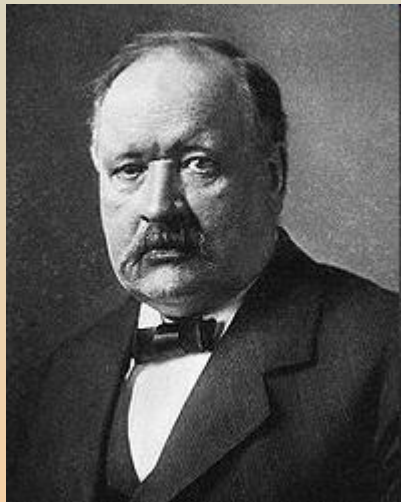
Іонні провідники: AgI, Ag₂HgI₄, ZrO₂/Y₂O₃(CaO)

Ізотонічний коефіцієнт (*i*) – відношення експериментальних значень величин зниження тиску пари, зміни температури кипіння та замерзання, осмотичного тиску до теоретично обчислених.

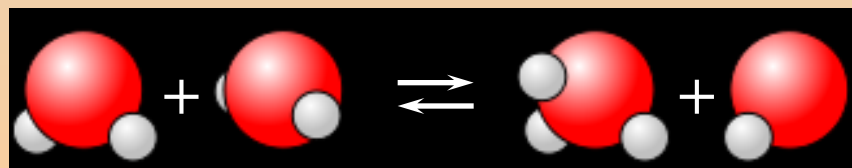
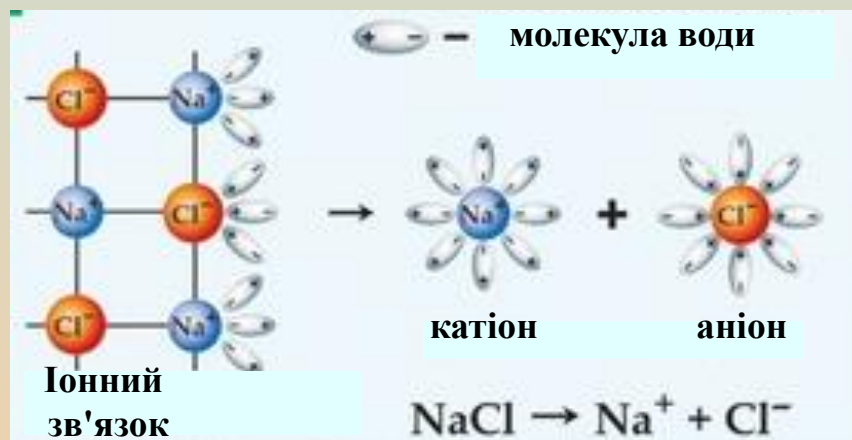
$$i = \Delta p' / \Delta p = \Delta T_{\text{к}}' / \Delta T_{\text{к}} = \Delta T_3' / \Delta T_3 = \pi' / \pi$$

Теорія електролітичної дисоціації

- при розчиненні електроліту утворюються іони (катіони та аніони);
- електропровідність розчинів електролітів пропорційна загальній концентрації іонів у розчині;
- електролітична дисоціація є оборотним процесом.



Сванте Август Арреніус
1856-1927



Правило Нернста – чим більше значення діелектричної проникності середовища, тим краще дисоціює електроліт.

$$F = (Z_K Z_A e^2 N_A) / (\epsilon r)$$

Ступінь дисоціації (α) – відношення кількості частинок електроліту, що розпалися на іони, до загальної кількості частинок у розчині.

$$\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг}}$$

Сильні електроліти:

майже всі солі, гідроксиди лужних і лужноземельних металів, більшість кислот (HCl , $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, HN^{+5}O_3)

$$\alpha_{\text{HCl}} = 0,9999$$

Середні електроліти:

деякі кислоти ($\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$)

Слабкі електроліти:

більшість основ, деякі кислоти (H_2S , HCN , H_2CO_3 , HNO_2 , CH_3COOH)

$$\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,004$$

$$i = [C \alpha n + C (1 - \alpha)] / C = 1 - \alpha (1 - n)$$

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

$$\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$$

$$\lambda = \kappa V; \quad \lambda = (1000 \kappa) / C_E$$

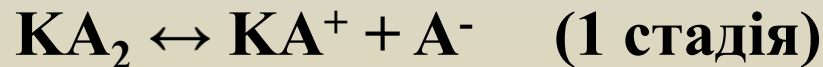
Рівновага в розчинах слабких електролітів



Константа дисоціації:

$$K_{\text{дис}} = ([K^+] \cdot [A^-]) / [KA]$$

$$-\lg K_{\text{дис}} = pK_{\text{дис}}$$



$$K_1 = ([KA^+] \cdot [A^-]) / [KA_2]$$

$$K_2 = ([K^{2+}] \cdot [A^-]) / [KA^+]$$

$$K_{\text{дис}} = K_1 K_2 = ([K^{2+}] \cdot [A^-]^2) / [KA_2]$$

$$-\lg K_{\text{дис}} = pK_{\text{дис}}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH}: K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-5}, pK_{\text{дис}} = 4,75$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4: K_{\text{дис}} = 7,6 \cdot 10^{-3}, pK_{\text{дис}} = 2,12$$

Закон розведення Оствальда (1888):



$$[K^+] = [A^-] = C \alpha, [KA] = C (1 - \alpha)$$

$$K_{\text{дис}} = (C^2 \alpha^2) / [C (1 - \alpha)] = (C \alpha^2) / (1 - \alpha)$$



Вільгельм Фрідріх Оствальд
1853-1932

Для дуже слабких електролітів ($\alpha \ll 1$):

$$K_{\text{дис}} = C \alpha^2$$
$$\alpha = \sqrt{(K_{\text{дис}} / C)} = \sqrt{(K_{\text{дис}} V)}$$

Властивості розчинів сильних електролітів

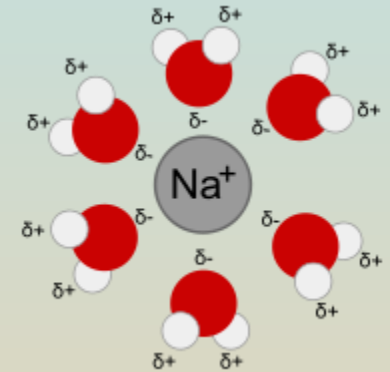
Іонна атмосфера – оболонка з іонів протилежного заряду навколо кожного іона.

Релаксація – явище гальмування центрального іона іонною атмосферою.

Іонні асоціати – нейтральні іонні пари, які зберігають розділення зарядів.

Параметр Б'єррума:

$$q = (|Z_K Z_A| e^2) / (2\epsilon k T)$$



Активність – уявна концентрація іонів.

$$\alpha = \gamma C$$



Джільберт Ньютон Льюїс
1875-1946

Іонна сила розчину – міра електростатичної взаємодії між іонами.

$$I = (1/2) \Sigma(C_i Z_i^2)$$

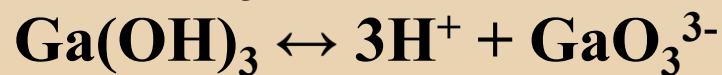
Рівняння Дебая-Хюккеля (1923):

$$\lg \gamma_i = -(1/2) Z_i^2 \sqrt{I}$$

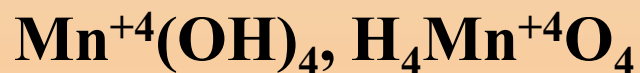
Кислотно-основна дисоціація

<i>R</i>	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Ступінь окиснення	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Іонний радіус, нм	0,098	0,078	0,057	0,039	0,034	0,029	0,026
Формула	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃ H ₃ AlO ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄

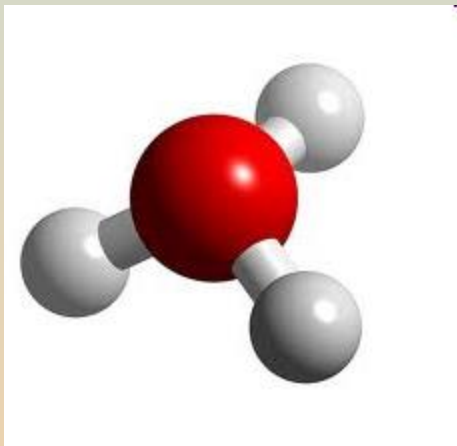
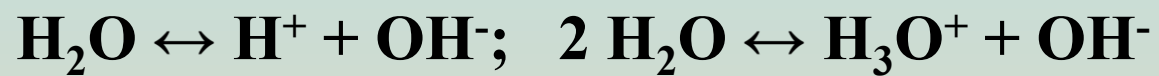
	Be					
		Al				
		Ga	Ge	As		
		In	Sn	Sb		
			Pb	Bi		



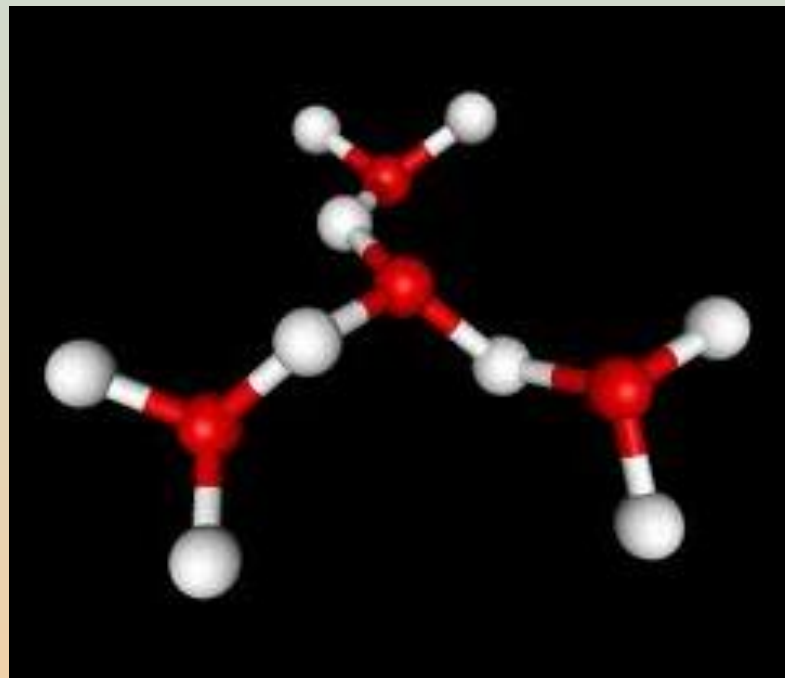
$$K_{\text{дис}} = 10^{-12}$$



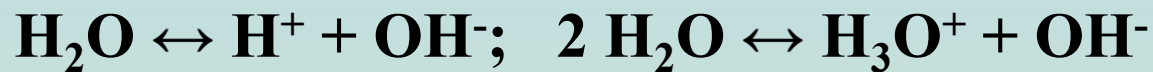
Вода як електроліт



H_3O^+



H_9O_4^+



$$\alpha = 1,7 \cdot 10^{-7} \%$$

$$K_{\text{дис}} = ([\text{H}^+] [\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

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

$$C_{\text{заг}} = C_{\text{недис}}, \quad [\text{H}_2\text{O}] = 55,56 \text{ моль/л}$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

Іонний добуток води:

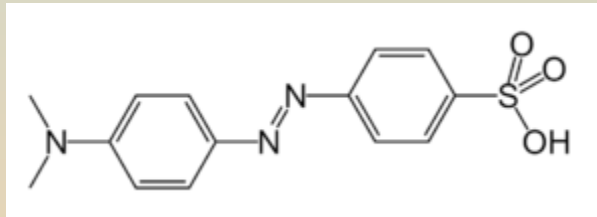
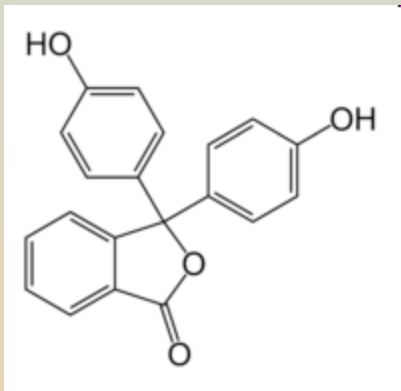
$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad pK_{\text{H}_2\text{O}} = 14$$

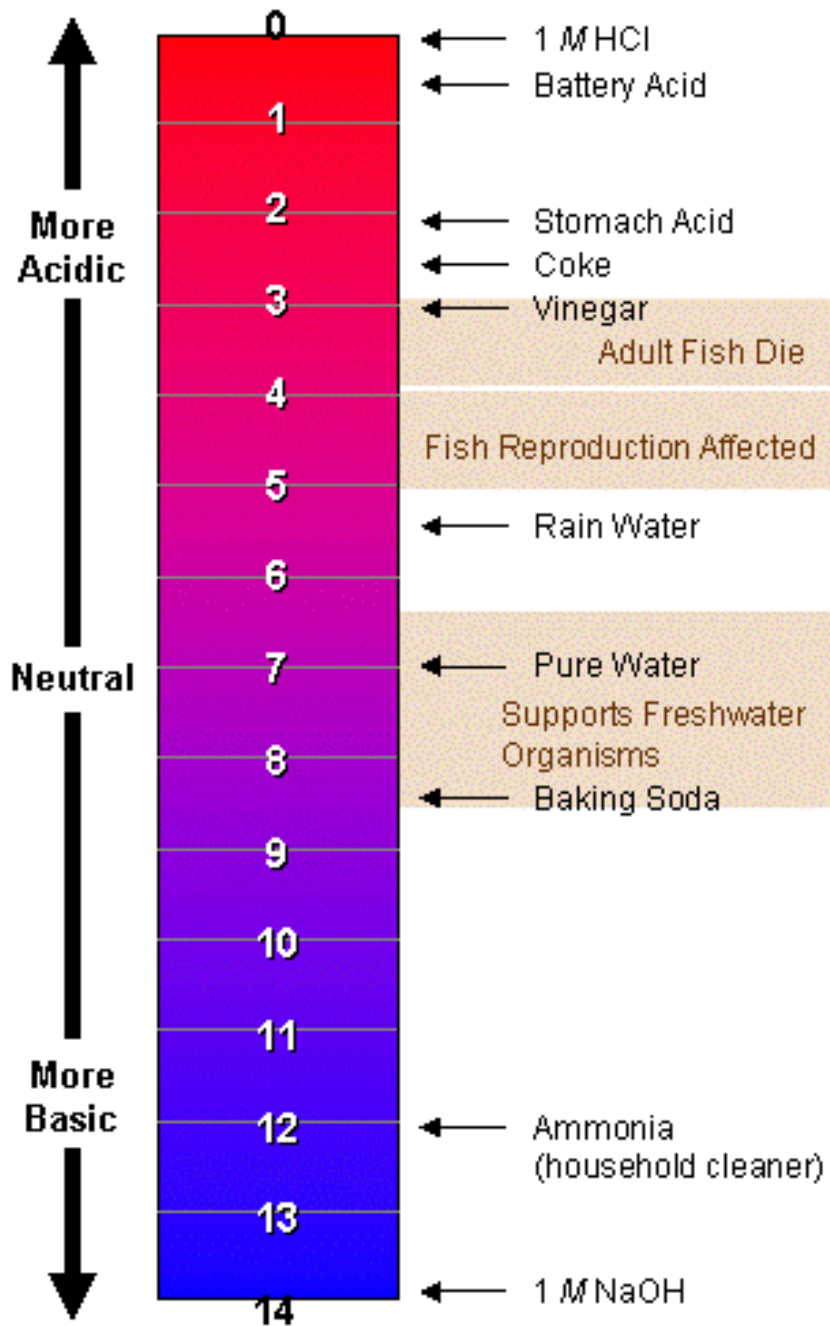
$T, ^\circ\text{C}$	0	25	50	100
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$0,114 \cdot 10^{-14}$	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$5,474 \cdot 10^{-14}$	$59,00 \cdot 10^{-14}$

Водневий і гідроксидний показники:

$$p\text{H} = -\lg[\text{H}^+], \quad p\text{OH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Індикатори – речовини, які змінюють своє забарвлення в залежності від дисоційованої та молекулярної форм.





Буферні розчини – розчини, які здатні зв'язувати іони Гідрогену або гідроксид-іони і підтримувати рН розчину практично незмінним.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{кисл}} + \lg(C_{\text{солі}} / C_{\text{кисл}}) \\ \text{pH} &= 14 - \text{p}K_{\text{осн}} - \lg(C_{\text{солі}} / C_{\text{осн}}) \end{aligned}$$

Буферна ємність – кількість кислоти або лугу, яку треба додати до 1л буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю.