



Лекция 7

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Содержание

- Электролитическая диссоциация
- Коллигативные свойства растворов электролитов
- Сильные и слабые электролиты
- Состояние сильных электролитов в растворе
- Диссоциация слабых электролитов. Константа диссоциации
- Активность ионов
- Теории кислот и оснований



Электролитическая диссоциация

- **Электролиты** - вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток
- Причиной электропроводности растворов электролитов является наличие ионов, образующихся в результате диссоциации
- **Электролитическая диссоциация** – процесс самопроизвольного распада растворенного вещества на ионы (положительные – катионы и отрицательные – анионы)



Степень диссоциации

- Степень диссоциации (α) – отношение количества вещества, распавшегося на ионы, к общему количеству растворенного вещества
- Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах
- Степень диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и концентрации раствора
 - наибольшей степенью диссоциации характеризуются вещества с ионной связью
 - степень диссоциации растворенного вещества тем выше, чем больше полярность молекул растворителя
 - степень диссоциации увеличивается при повышении температуры, при понижении концентрации раствора

Схема диссоциации NaCl

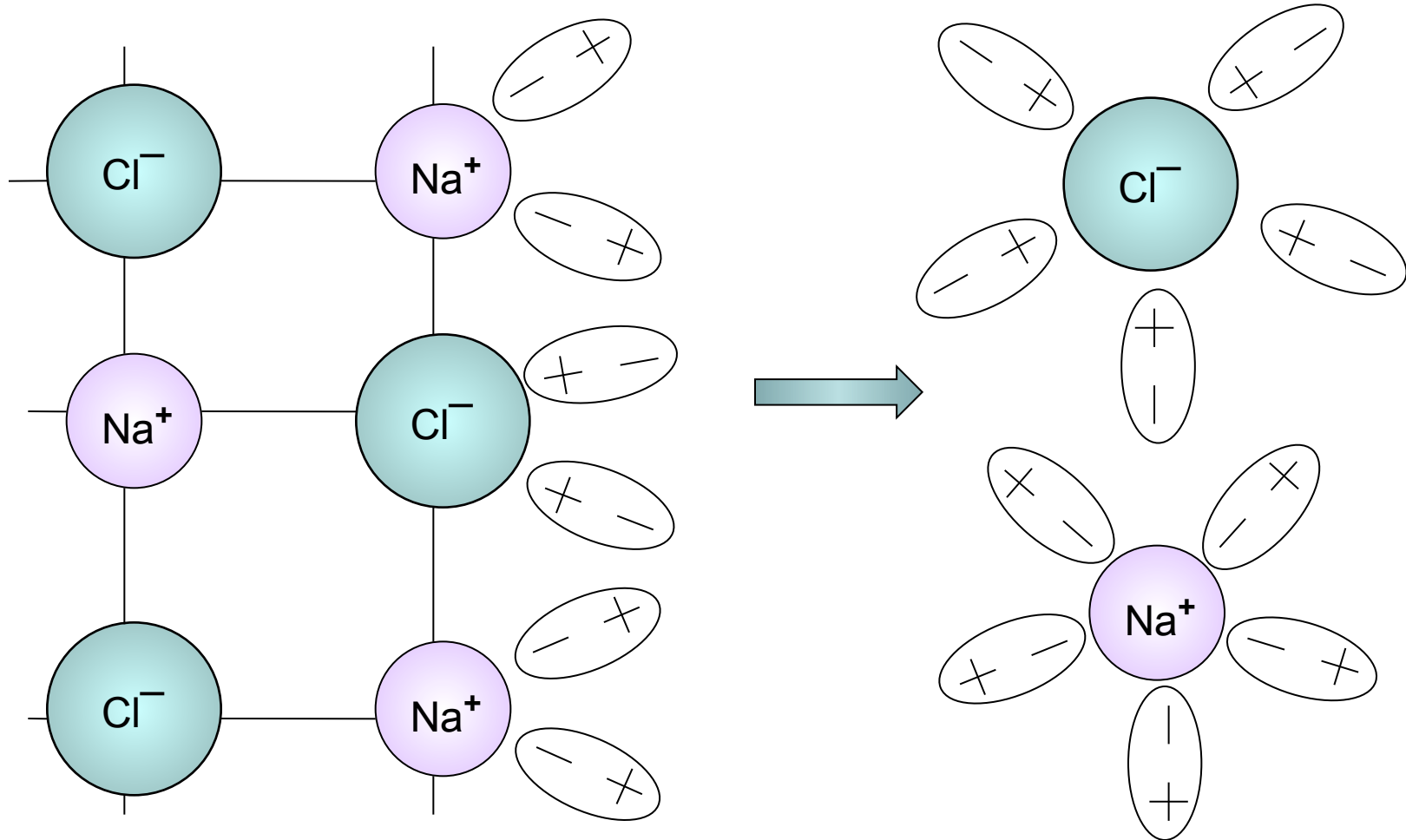
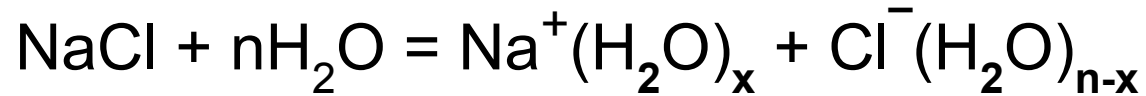
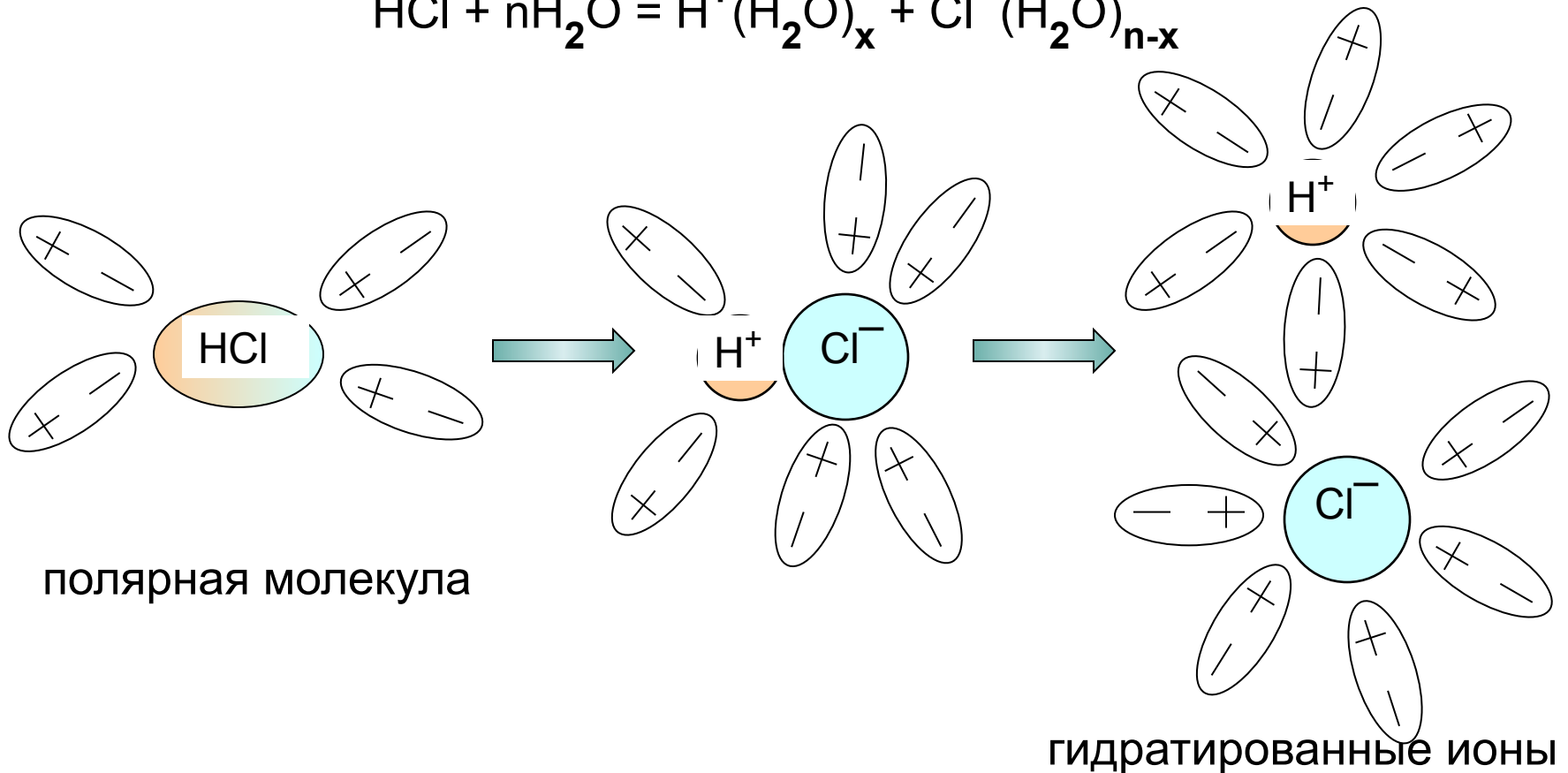
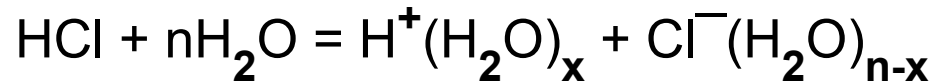


Схема диссоциации полярной молекулы





Коллигативные свойства растворов электролитов

- Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = i \frac{v}{v + v_0}$$

- Понижение температуры кристаллизации раствора

$$\Delta T_{\text{кр}} = i K_{\text{к}} C_{\text{м}}$$

- Повышение температуры кипения раствора

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{з}} C_{\text{м}}$$

- Осмотическое давление раствора

$$p_{\text{осм}} = i CRT$$



Изотонический коэффициент (i)

равен отношению числа находящихся в растворе частиц (недиссоциированных молекул и ионов) к общему числу молекул растворенного вещества

Связь изотонического коэффициента со степенью диссоциации
Обозначим C – общее число растворенных молекул электролита



αC – число молекул, распавшихся на ионы
 $(C - \alpha C)$ – число молекул, не распавшихся на ионы
 n – число ионов, образующихся при диссоциации
 $n\alpha C$ – число ионов в растворе

$$i = \frac{C - \alpha C + n\alpha C}{C} = 1 - \alpha + n\alpha \quad \longrightarrow \quad i = 1 + \alpha(n - 1) \quad \longrightarrow \quad \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$



Сильные электролиты

Условно – степень диссоциации которых
в 0,1М растворе > 30%

- Большинство солей
- Многие неорганические кислоты:
 HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 и
другие
- Основания – гидроксиды щелочных и
щелочноземельных металлов: LiOH , NaOH ,
 KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2



Слабые электролиты

- Некоторые неорганические и большинство органических кислот:

H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2SO_3 , H_2S , HF , HCN , CH_3COOH и другие

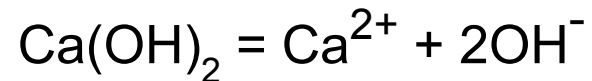
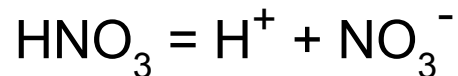
- Основания (кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов) и амфотерные гидроксиды

Помимо перечисленных, свойства слабых электролитов проявляют также некоторые соли, например, HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{NCS})_3$



Состояние сильных электролитов в водном растворе

- Практически полностью диссоциированы на ионы



- Взаимодействие ионов в растворе (образование так называемой ионной атмосферы из ионов противоположного заряда, гидратной оболочки из полярных молекул воды)

Изменение свойств раствора в том же направлении, как при уменьшении степени диссоциации

Степень диссоциации можно назвать кажущейся.

значения α менее 100 %

Меньше концентрация
раствора



слабее взаимодействие ионов

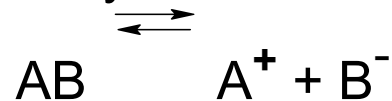


α 100%



Диссоциация слабых электролитов. Константа диссоциации

- В растворах слабых электролитов – равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами:



- Константа равновесия – $K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$ диссоциации (ионизации)

← Константа диссоциации →

зависит

от природы растворенного
вещества и растворителя,
от температуры

не зависит

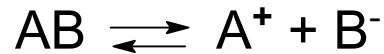
от концентрации раствора

Значения K слабых электролитов при 298 К – в справочных таблицах
 Слабее электролит → меньше значение K



Закон разбавления Оствальда

- взаимосвязь между константой и степенью диссоциации слабого электролита



Если C – молярная концентрация раствора слабого электролита AB



αC – концентрация молекул, распавшихся на ионы

$[AB] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул

$[A^+] = [B^-] = \alpha C$ – равновесные концентрации ионов

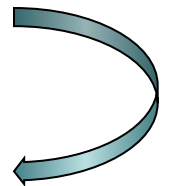


$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$



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

математическое выражение закона разбавления Оствальда



Если $\alpha \ll 1 \longrightarrow K \approx \alpha^2 C \longrightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$

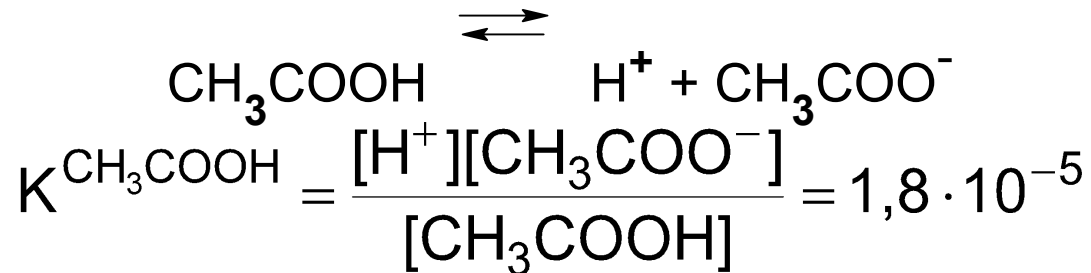


α увеличивается с уменьшением концентрации раствора

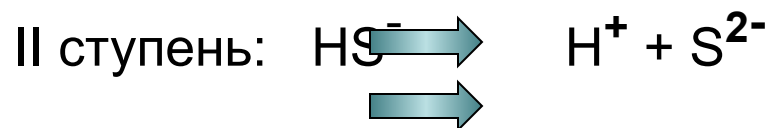
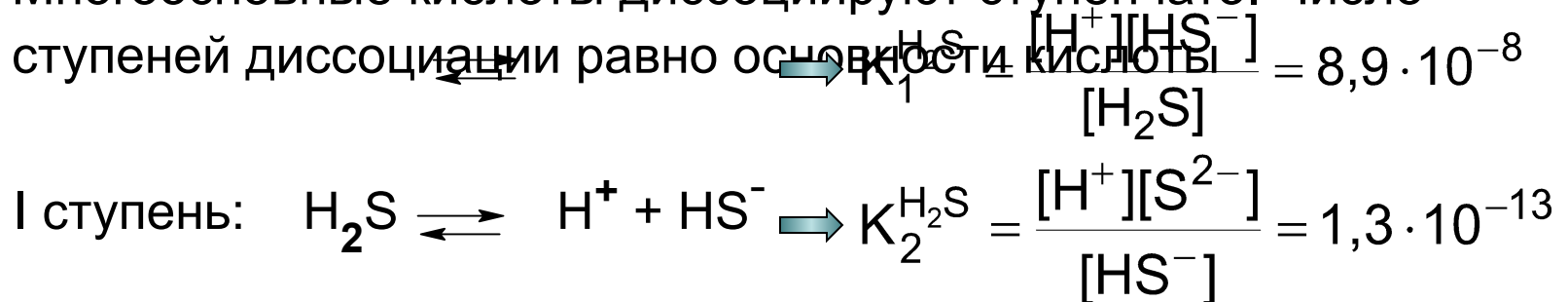


Диссоциация слабых кислот

- Кислоты диссоциируют с образованием ионов водорода



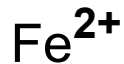
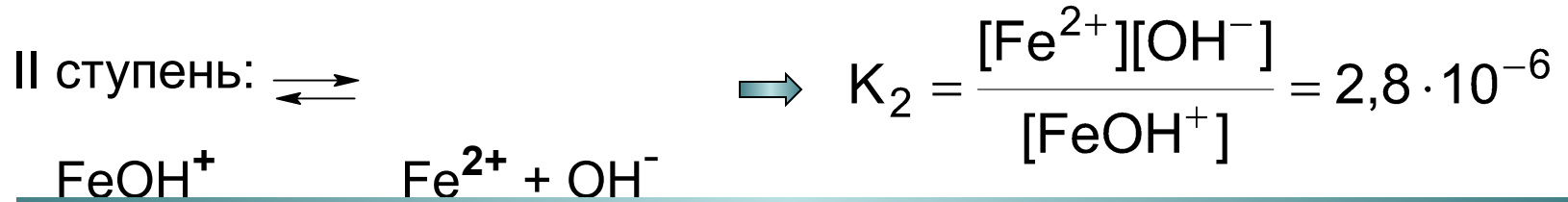
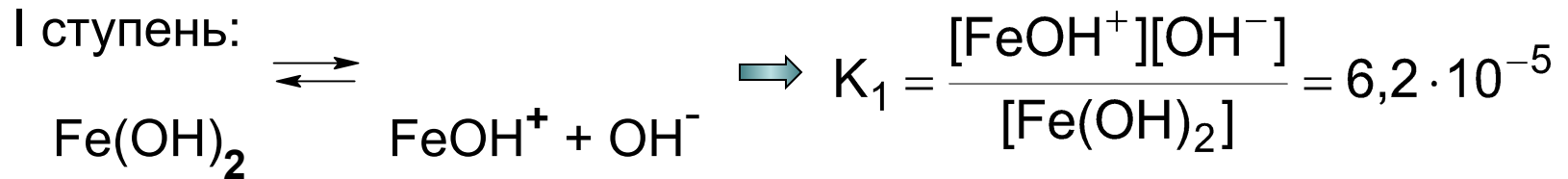
- Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Число ступеней диссоциации равно основности кислоты





Диссоциация слабых оснований

- Основания диссоциируют с образованием ионов OH^-
- Слабые основания, содержащие несколько ионов OH^- , диссоциируют по ступеням



средние соли: $\text{FeCl}_2, \text{FeSO}_4$



АКТИВНОСТЬ ИОНОВ

- При описании свойств реальных растворов используют закономерности, применимые к идеальным и бесконечно разбавленным растворам, заменяя входящие в них концентрации компонентов (С) активностями (а)

$$a = \gamma C$$

γ - коэффициент активности

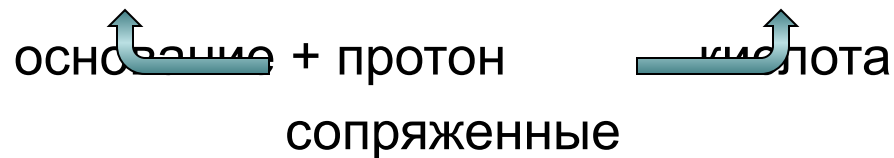
- Коэффициент активности формально учитывает все виды взаимодействий частиц в данном растворе
- Значение γ уменьшается с увеличением концентрации
- Для предельно разбавленных растворов $\gamma_a = 1$, т. е. $a = C$



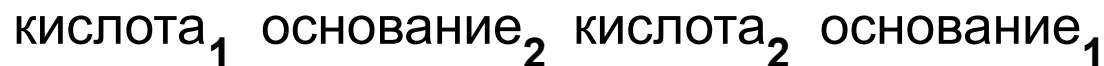
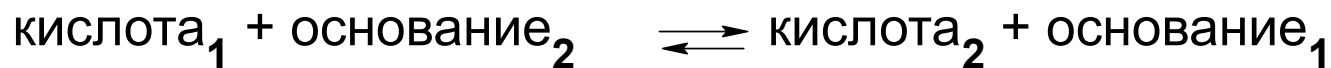


Протонная теория кислот и оснований

- Предложена Д.Бренстедом
- Кислота – любая водородсодержащая частица (молекула или ион), способная быть донором протонов, основание – любая частица, способная быть акцептором протонов
- При взаимодействии кислота отдает протон, основание – принимает



- Реакция нейтрализации





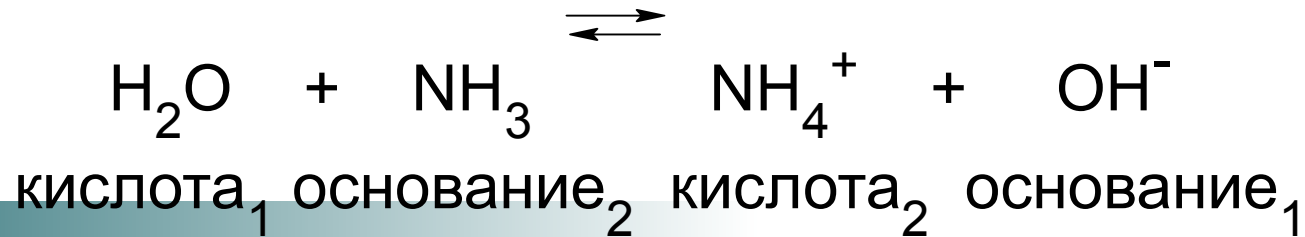
Протолиз и протолитические равновесия

- **Протолиз** – процесс передачи протона от кислоты к основанию
- **Протолитическое или кислотно-основное равновесие** – ионно-молекулярное равновесие, устанавливающееся после передачи протона
- **Протолиты** – кислоты и основания, соответственно теряющие и приобретающие протоны
- **Протонное сродство** – энергия, которая выделяется при присоединении протона к молекуле или иону. Характеризует кислотно-основные свойства
- **Основание** – частица с бóльшим значением протонного сродства, **кислота** – частица с меньшим значением протонного сродства

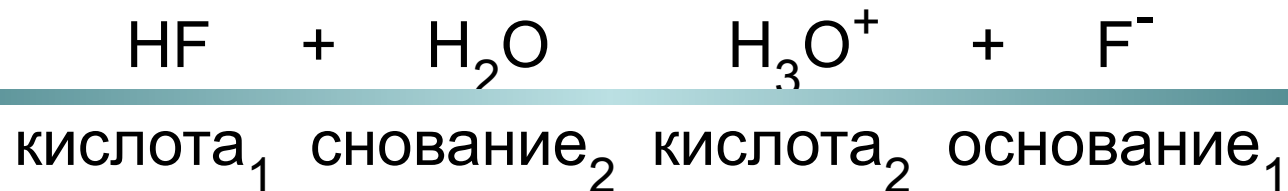


Кисотно-основные свойства воды

■ Свойства кислоты



■ Свойства основания

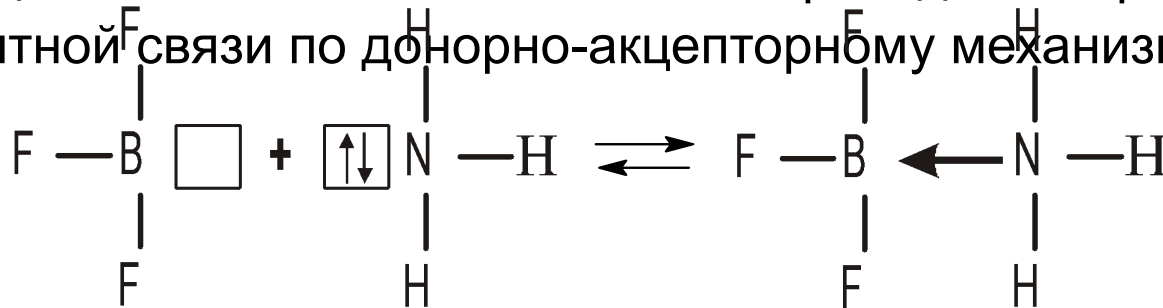


Основные свойства ослабевают (протонное сродство уменьшается) в ряду $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$



Электронная теория кислот и оснований

- Кислота – акцептор, основание – донор электронов
- Кислота может не содержать атома водорода, такие кислоты называют апротонными
- Амфотерные соединения проявляют свойства как донора, так и акцептора электронов
- Взаимодействие кислоты и основания приводит к образованию ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму





Заключение

- Электролиты (соли, кислоты и основания) при растворении подвергаются полной или частичной диссоциации. В первом случае их называют сильными электролитами, во втором – слабыми
- Количественные характеристики процесса диссоциации – степень и константа диссоциации
- Математические выражения коллигативных свойств растворов включают поправочный множитель – изотонический коэффициент
- При описании свойств реальных растворов принято заменять концентрации компонентов активностями
- Кисотно-основные свойства веществ рассматривают с



Рекомендуемая литература

- Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. - СПб: Химиздат, 2001
- Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 1994
- Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. - М.: Химия, 2000
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. шк., 2007
- Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Под ред. Ю. Д. Третьякова. - М.: Академия, 2004
- Гаршин А.П. Неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, формулах, химических реакциях. - СПб.: Лань, 2000