

Лекция №3

Основные положения теории растворов электролитов, используемых в аналитической химии

Для студентов 2 курса фармацевтического факультета



С.Н.Дильмагамбетов

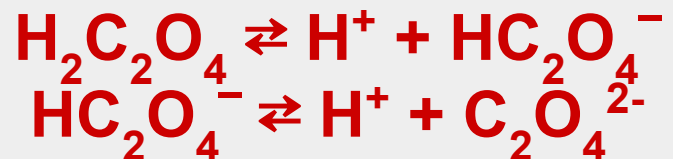
Профессор кафедры химических дисциплин
ЗКГМУ им. Марата Оспанова

Растворы – гомогенные системы переменного состава, образованные по крайней мере двумя компонентами, один из которых обычно принимают за растворитель.

Раствор – однофазная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов.

Растворитель – компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. В случае же растворов, образующихся при смешении газа с газом, жидкости с жидкостью, твёрдого вещества с твёрдым, растворителем считается компонент, количество которого в растворе преобладает.

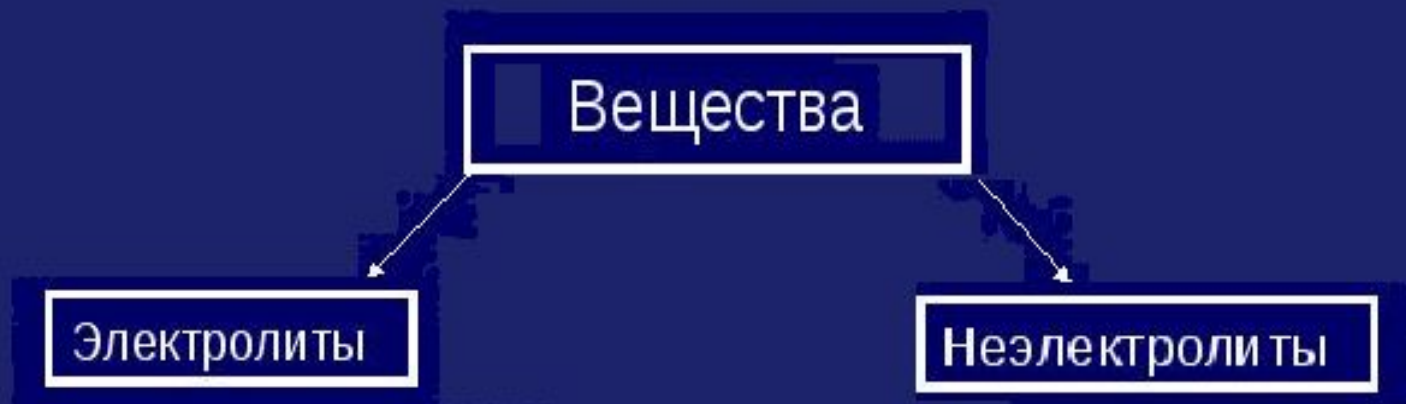
В растворе устанавливается равновесие между всеми формами существования вещества.



Уравнение материального баланса имеет вид:



Электролиты и неэлектролиты



Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток

Вид связи:

ионная, ковалентная
сильнополярная

Вещества, растворы которых не проводят электрический ток

Вид связи:

ковалентная неполярная

Сильные и слабые электролиты

Степень диссоциации

$$\alpha = x / C$$

x – концентрация вещества, продиссоциировавшего на ионы

C – начальная концентрация



П р и м е р ы

Кислоты: HNO_3 , HCl , HBr , HI ,
 HClO_4
Щелочи: KOH , NaOH , Ba(OH)_2

Кислоты: H_2SO_3 ,
 H_3PO_4

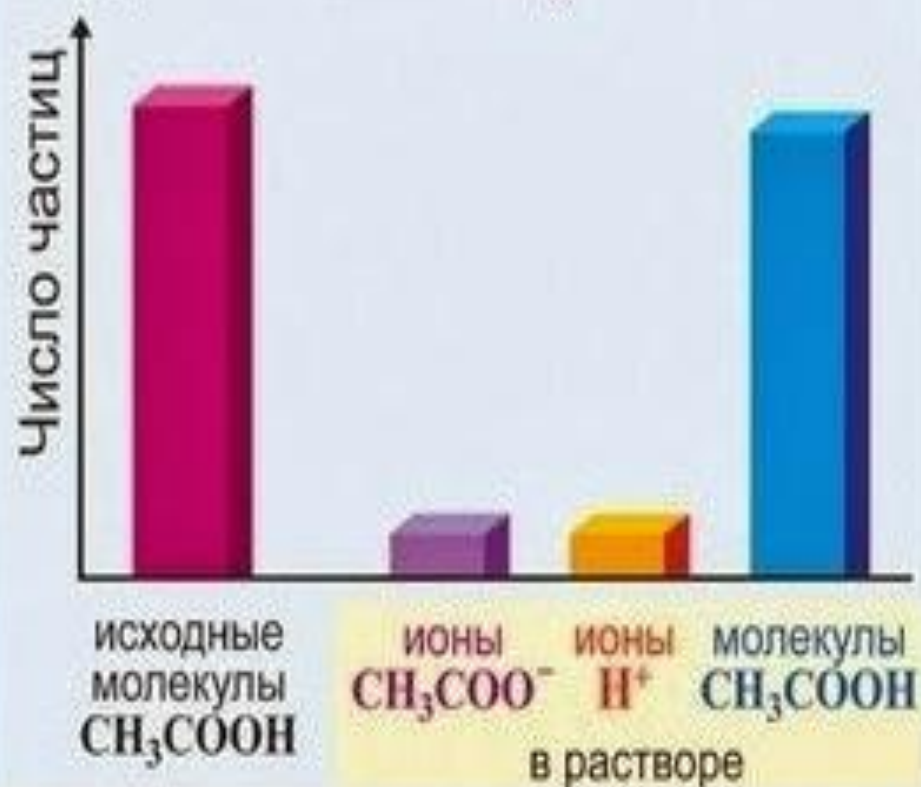
Кислоты: H_2S ,
 H_2SiO_3 , H_2CO_3

Электролиты – вещества, которые в растворе или в расплаве диссоциируют с образованием положительных и отрицательных ионов

Сильные электролиты диссоциируют практически полностью

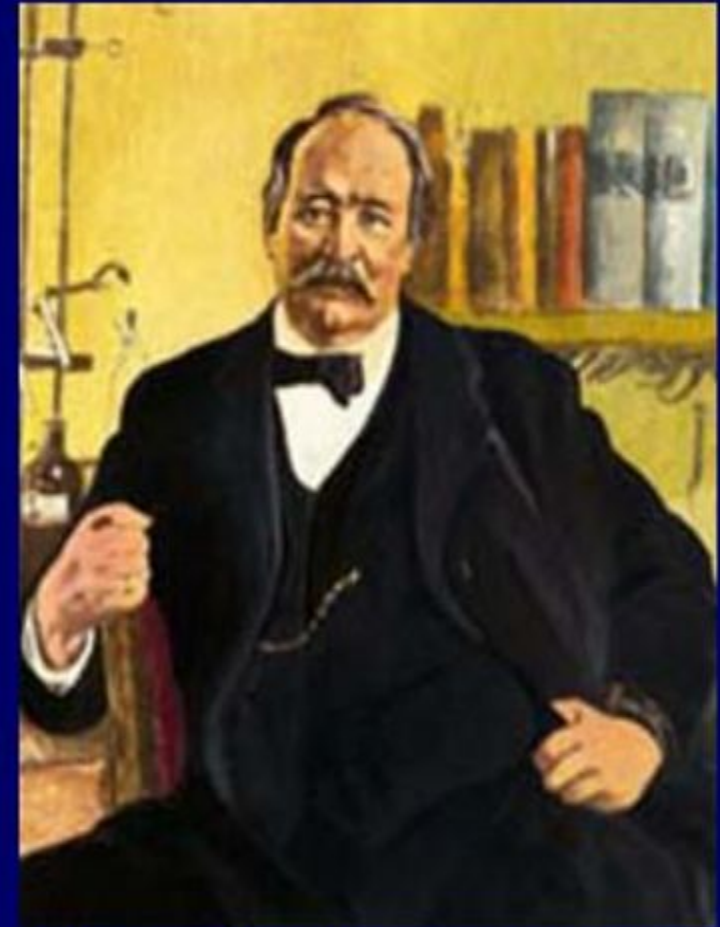


Слабые электролиты диссоциируют незначительно



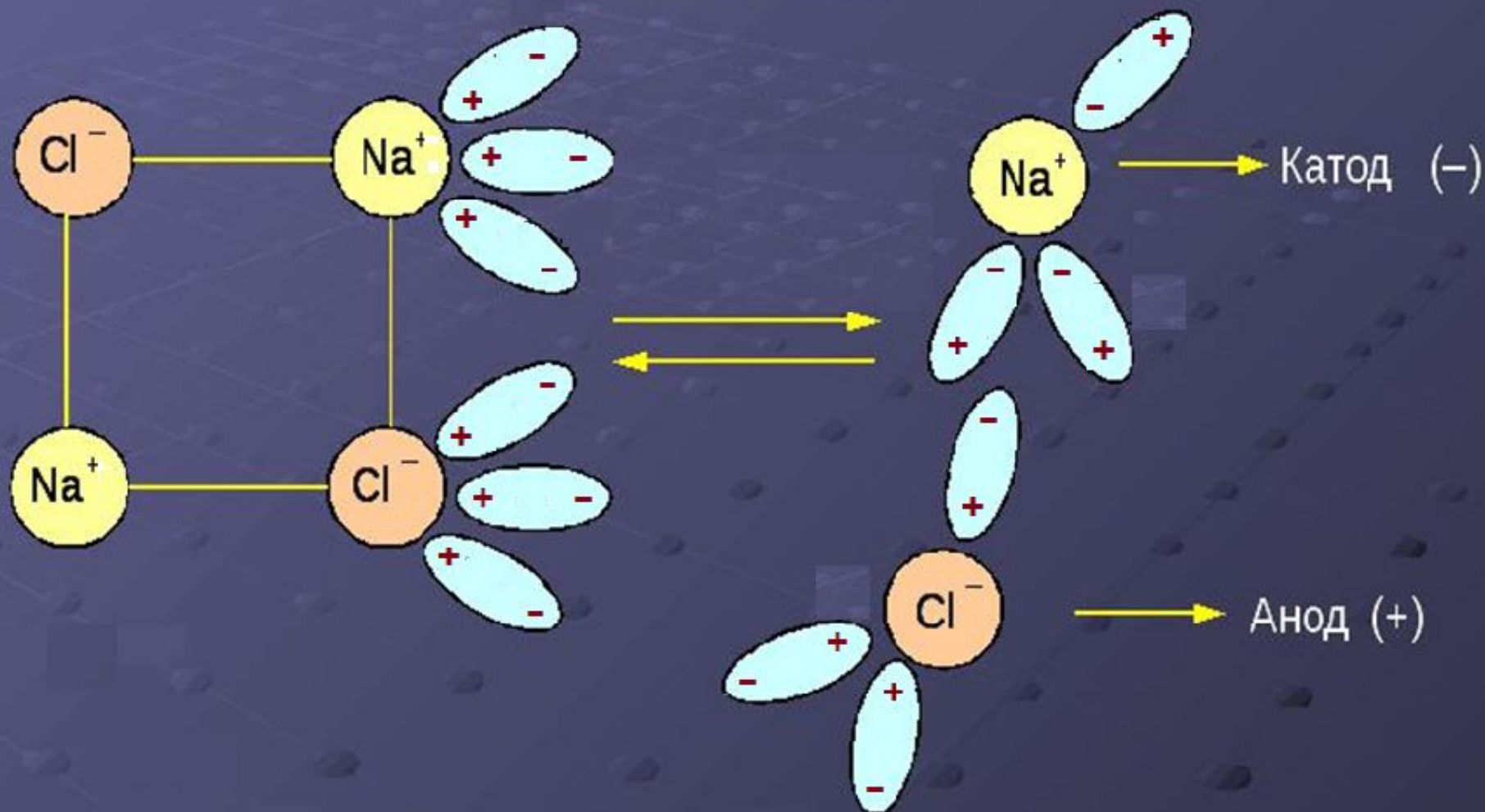
Основные положения ТЭД

1. При растворении в воде электролиты распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы.
2. Под действием электрического тока катионы (+) двигаются к катоду (-), а анионы (-) - к аноду (+)
3. Степень диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, T , концентрации.

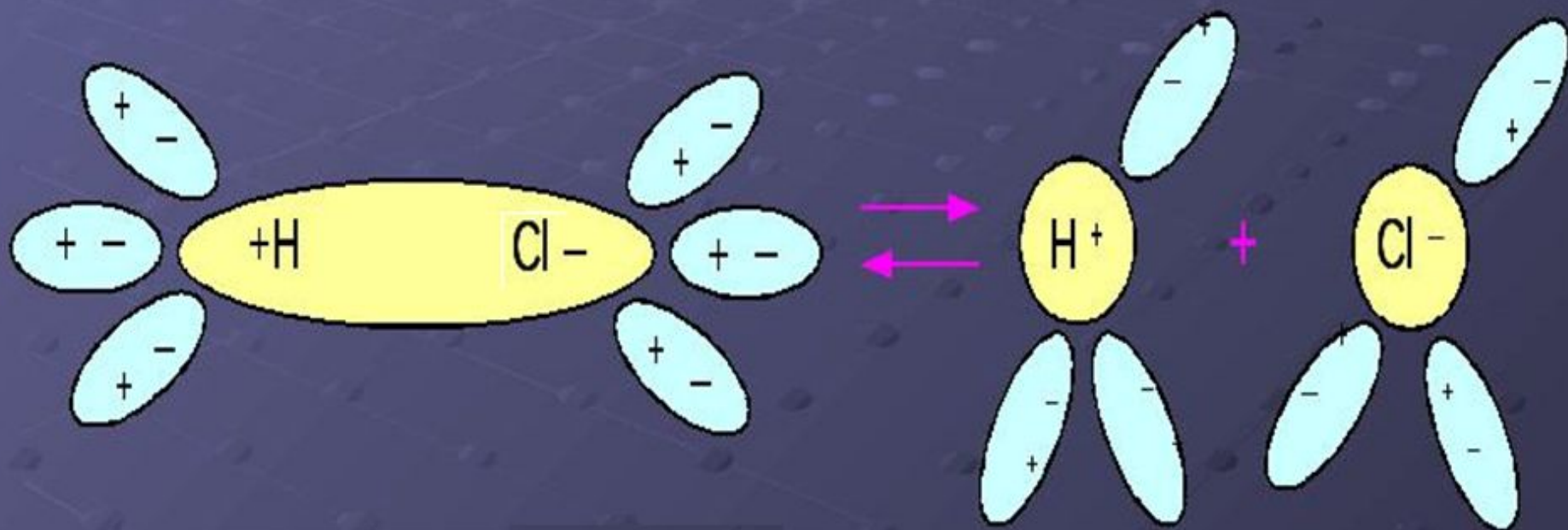


Сванте Аррениус- создатель
ТЭД(1887г)

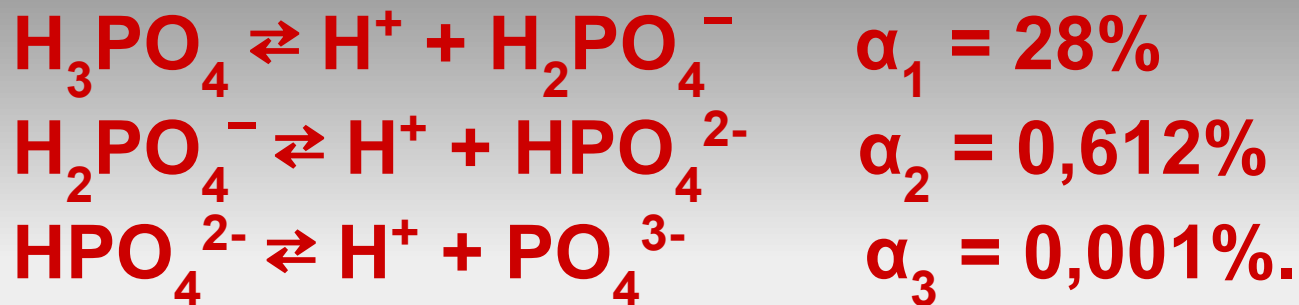
Диссоциация веществ с ионной СВЯЗЬЮ



Диссоциация хлороводорода



Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато.



1) Образование гидроксо-ионов бария



2) Образование ионов бария



1 ступень



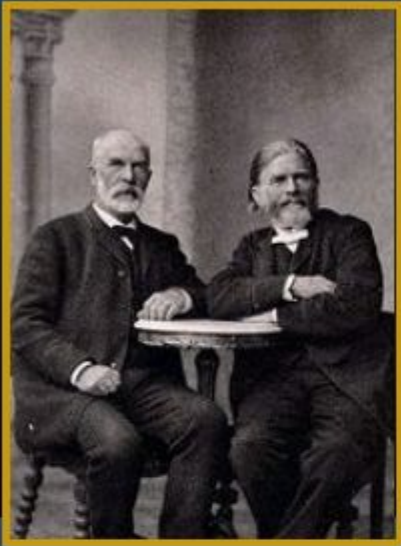
2 ступень



По мере ступенчатой диссоциации сила кислоты уменьшается

Закон действующих масс:

Скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведённых в степени равные их коэффициентам



1867 г.

К.Гульдберг и
П.Вааге

сформулировали

**закон
действующих
масс**

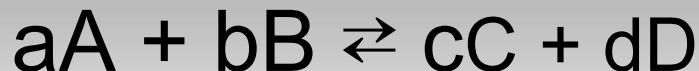


$$v = k \cdot c(A)^a \cdot c(B)^b$$

k - константа скорости реакции

($v = k$ при $c(A) = c(B) = 1$ моль/л)

Закон действующих масс применительно к электролитам



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Для водных растворов слабых кислот и оснований



$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$



$$K_{BOH} = \frac{[OH^-][B^+]}{[BOH]}$$

Равновесные состояния в растворах слабых кислот и оснований характеризуются соответствующими константами равновесия, которые называются *константами ионизации (диссоциации)*.

Закон разбавления Оствальда

Закон разбавления Оствальда выведен В.Оствальдом в 1888 году и им же подтвержден опытным путём. Устанавливает зависимость между степенью диссоциации и константой диссоциации.

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$$

$C_{\text{м}}$ – концентрация слабой кислоты (моль/дм³);

α – степень диссоциации;

$C_{\text{м}}\alpha$ – число ионизируемых молекул HA

$C_{\text{м}}(1 - \alpha)$ – концентрация неионизированных молекул HA

Подставляя полученные значения в уравнение константы ионизации, получим:

Математическое выражение *закона разбавления Оствальда*

$$K_{\text{HA}} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$



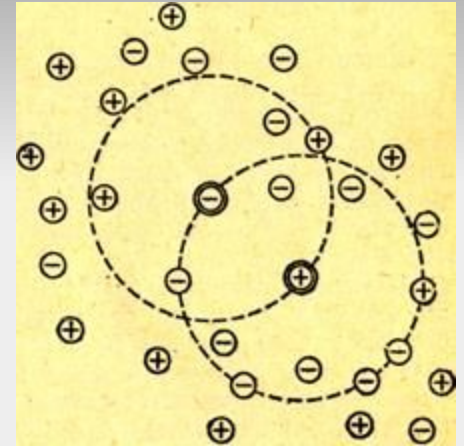
Вильгельм Фридрих Оствальд
(1853 – 1935)

Лауреат Нобелевской премии, 1909

*Степень диссоциации уменьшается
с увеличением концентрации слабого электролита*

Сильные электролиты

Ионная атмосфера – каждый ион окружается противоположными ионами, что приводит к замедлению движения заряженной частицы.
(теория Дебая-Гюккеля)



Активностью иона называется эффективная, кажущаяся концентрация, согласно которой он участвует в химических реакциях.

$$a = C \cdot f$$

f – коэффициент активности

Понятие f введено датским ученым Бьеррумом в 1918 г.

Ионная сила раствора

- Силы межионного взаимодействия зависят от концентрации не только данного электролита, но и концентрации всех других электролитов, присутствующих в растворе.
- Ионная сила раствора - мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.
- Поэтому величина f зависит от **ионной силы раствора**, обозначаемой I , которая учитывает влияние всех присутствующих в растворе электролитов.
- Полусумма произведений из концентрации всех ионов в растворе на квадрат их заряда. Формула впервые была выведена Льюисом.

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2)$$

c — концентрация данного иона; **z** — заряд иона.

Ионное произведение воды

Вода – слабый электролит



Константа ионизации (диссоциации)

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

После преобразования

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{в}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Произведение концентраций ионов водорода и ионов гидроксида называется **ионным произведением воды**.

В воде и водных растворах произведение ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.

Постоянство ионного произведения воды дает возможность вычислить концентрацию ионов H^+ , если известна концентрация ионов OH^- и наоборот.

$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{OH}^-] = C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{H}^+]}$$

Понятия кислая, нейтральная и щелочная среда приобретают количественный смысл.

- Нейтральная среда

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

- Кислая среда

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

- Щелочная среда

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] \quad [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$$

Водородный показатель

- Среду водного раствора удобно характеризовать не концентрацией ионов водорода, а **водородным показателем**.

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

- нейтральная среда $\text{pH} = 7$
- кислая среда $\text{pH} < 7$
- щелочная среда $\text{pH} > 7$

