

Общая и неорганическая химия. Лекция на тему:

Растворы электролитов и неэлектролитов. Протонная теория кислот и оснований

Идеальные растворы

- При образовании идеальных растворов не меняются агрегатные состояния веществ, входящих в его состав, а объемный и энтальпийный эффект растворения равны нулю:

$$\Delta H_M = 0, \quad \Delta V_M = 0$$

Реальные растворы

- При смешивании 1 л воды и 1 л этанола объем раствора при 25 °С равен не 2 л, а 1,93 л.

- Объемный эффект растворения



Идеальные и реальные растворы

- Свойства идеальных растворов представляют собой функции только **количественного состава** растворов, а не природы растворяемого вещества и растворителя.
- Близки по свойствам к идеальным **бесконечно разбавленные растворы** (для концентрации растворенного вещества меньшей чем 0,1 моль/л).

Электролиты и неэлектролиты

- **Неэлектролиты** – вещества, для которых не происходит изменения числа формульных единиц в растворе, при растворении меняются только силы межмолекулярного взаимодействия.
- **Электролиты** – вещества, которые дают заметные изменения числа формульных единиц при переходе в раствор, а при появлении разности потенциалов проводят электрический ток.

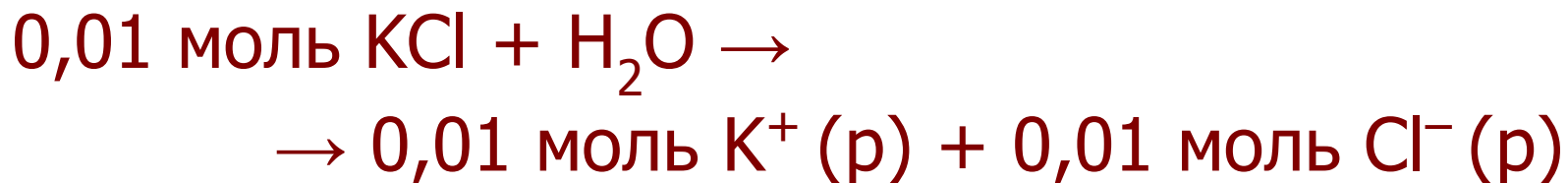
Раствор неэлектролита

- Число формульных единиц введенного в раствор вещества сохраняется
- В 1 л раствора 0,01М **сахарозы** содержится 0,01 моль гидратированных молекул $C_{12}H_{22}O_{11}$ (В) :



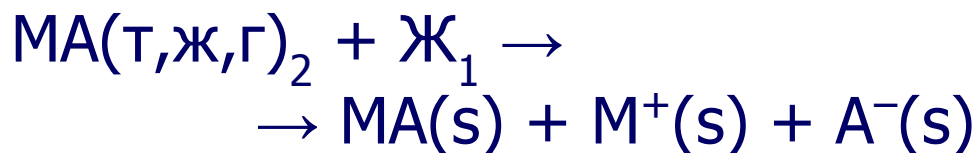
Раствор электролита

- Число формульных единиц введенного в раствор вещества увеличивается
- В 1 л 0,01М раствора KCl содержится 0,01 моль катионов K^+ и анионов Cl^- :

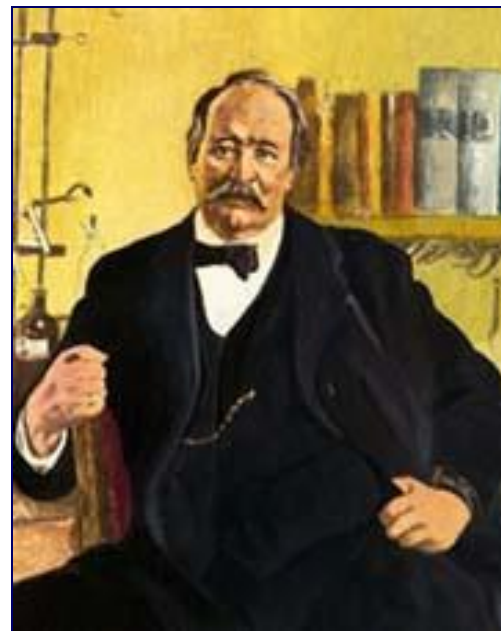


Теория электролитической диссоциации (1887 г.)

- В водном растворе (или расплаве) происходит распад растворенных веществ – **электролитов** – на ионы:



MA(s) – сольватированная молекула растворенного вещества; M⁺(s) и A⁻(s) – сольватированные катион и анион.



Сванте-Август
АРРЕНИУС
(19.11 1859 - 2.X 1927),
шведский физикохимик

Природа растворителя и электролитическая диссоциация

- В растворе связь М—А в полярной ковалентной молекуле растворяемого вещества ослабляется.
- Влияние растворителя Ж_1 пропорционально его диэлектрической проницаемости ϵ .

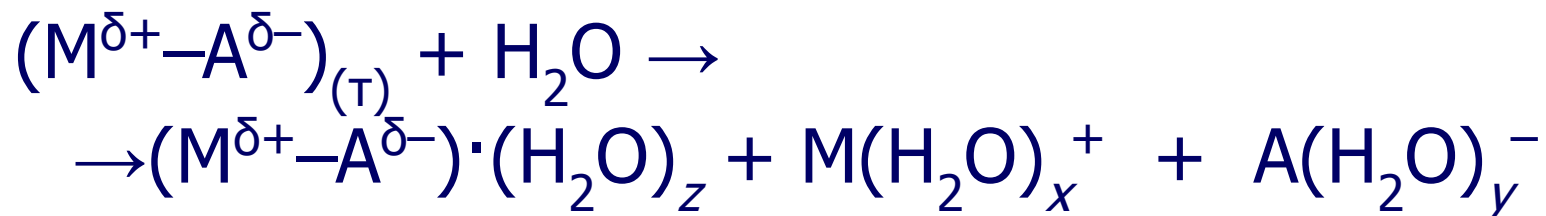
Растворитель Ж_1	H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH	HF (ж)	H_2SO_4	NH_3 (ж)
Диэлектрическая проницаемость ϵ	78,3	25,2	6,19	83,6	100	16,9

Электролиты в водном растворе

- Ионные кристаллы в водном растворе **полностью** распадаются на ионы:



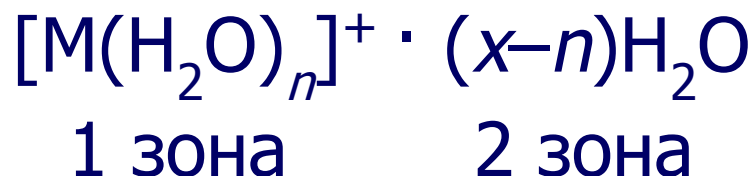
- Для веществ с полярными молекулами **диссоциация обратима**, в растворе наряду с ионами есть гидратированные молекулы:



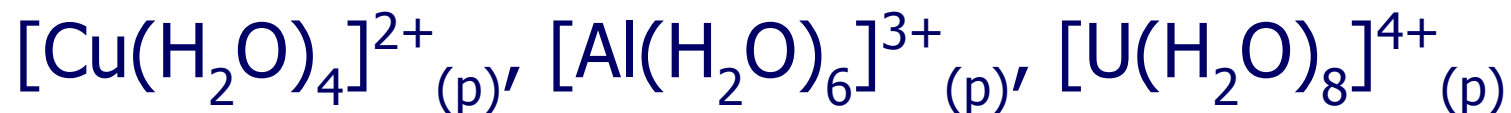
Гидратированные ионы в растворе

Для катионов металлов - **две зоны гидратации**

1. число молекул воды равно КЧ
2. число молекул воды неопределенное



Примеры:



- **Катион водорода** – особая частица. В водном растворе он имеет **3 зоны гидратации**:



1 зона 2 зона 3 зона

- У гидратированных **анионов** только **одна зона гидратации** с неопределенным числом присоединяемых молекул воды:



Сильные электролиты

Ионные кристаллы солей и гидроксидов металлов:



$$[M^+] = [A^-] = c_{0(MA)} \text{ и } [MA] = 0$$

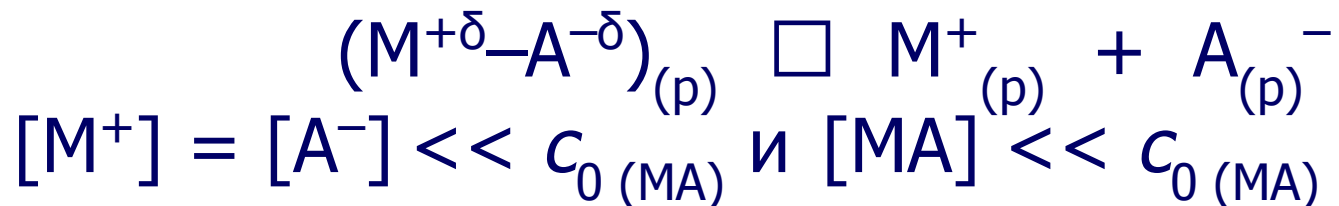
Степень диссоциации α_d равна 1:

$$\alpha = [M^+] / c_{0(MA)} = [A^-] / c_{0(MA)} = 1$$

Пример:



Слабые электролиты



Степень диссоциации α_d в случае слабого электролита:

$$\alpha = [M^+] / c_{0(MA)} = [A^-] / c_{0(MA)} < 1$$

Пример:

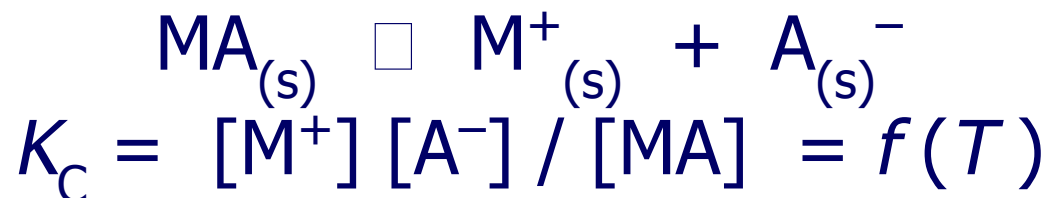


Это соединение имеет молекулярную структуру, является бинарным соединением.

Факторы, от которых зависит сила электролита

- Прочность связи ($M^{+\delta}-A^{-\delta}$) или (M^+) (A^-)
- Прочность образующихся сольватов
- Концентрация раствора
- Температура
- Природа растворителя (его диэлектрическая проницаемость)

Количественная характеристика слабых электролитов



Чем больше K_C , тем сильнее электролит.

Пример.

Для раствора AgNO_3 в **этанол**е $K_C \approx 10^{-2}$,
 AgNO_3 в **ацетонитрил**е $K_C \approx 10^{-3}$. Вывод: в
этаноле AgNO_3 – **более сильный**
электролит, чем в ацетонитриле.

Константа, степень диссоциации и концентрация слабого электролита

	MA	M ⁺	A ⁻
В начальный момент времени (τ_0)	c_0	0	0
К моменту достижения равновесия ($\tau_{\text{равн.}}$)	$(1-\alpha)c_0$	αc_0	αc_0

$$K_C = [M^+] [A^-] / [MA] = (\alpha c_0 \cdot \alpha c_0) / (1-\alpha)c_0$$

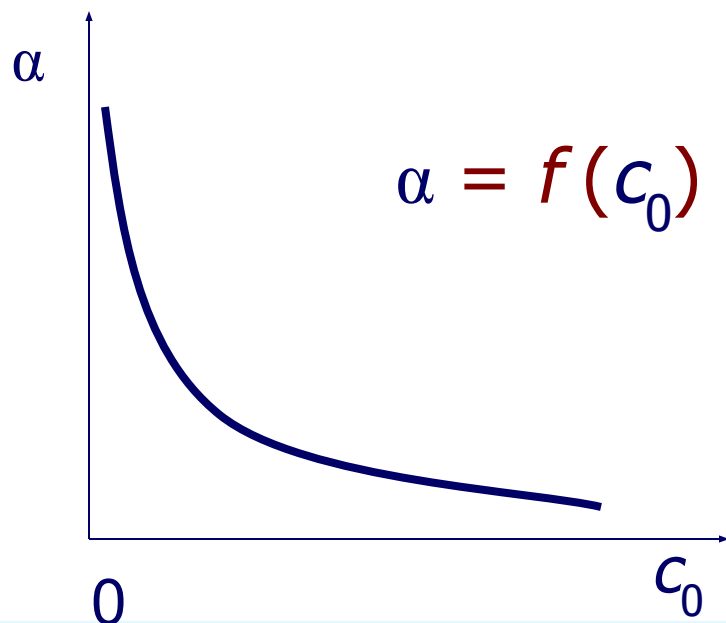
$$K_C = \alpha^2 c_0 / (1-\alpha)$$

Закон разбавления Оствальда

$$K_c = \alpha^2 c_0 / (1-\alpha) = f(T)$$

При $\alpha < 1\%$ $(1-\alpha) \approx 1$,

$$K_c = \alpha^2 c_0$$



Вильгельм-Фридрих
ОСТВАЛЬД
(2.IX.1853 - 4.IV.1932),
немецкий физикохимик

Протолитические равновесия

- ❖ Любое вещество B_2 , растворяясь в $Ж_1$, реагирует с его частицами, образует сольваты (сольватная теория Д.И. Менделеева)
- ❖ Растворенное вещество может подвергаться электролитической диссоциации (теория электролитической диссоциации С. Аррениуса)
- ❖ Сольватированные молекулы и ионы могут реагировать с молекулами растворителя. Один из видов взаимодействия - обмен протонами (протонная теория Й. Брэнстеда и Т. Лаури, 1923 г.)

Протонная теория



Йоханнес-Николаус
БРЁНСТЕД
(1879 - 1947),
датский физикохимик

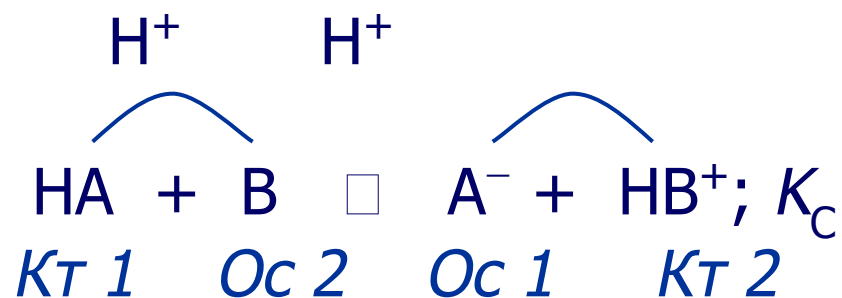
- Главную роль в определении понятий «кислота» и «основание» играет протон H^+ (катион водорода).
- Участвующие в протолизе частицы могут выступать в функции кислоты и основания.
- **Кислота** – частица (молекула или ион), способная быть донором протона, а **основание** – частица, способная быть акцептором протона.
- В результате обмена протонами между кислотой и основанием образуются новые **кислота** и **основание**.



Томас-Мартин
ЛАУРИ
(1874 - 1936)
английский химик

Протонная теория кислот и оснований

Кислоты и основания как вещества, теряющие и приобретающие протоны, называются **протолитами**, передача протона от кислоты к основанию именуется **протолизом**, а химическая реакция между ними – **протолитической реакцией**:

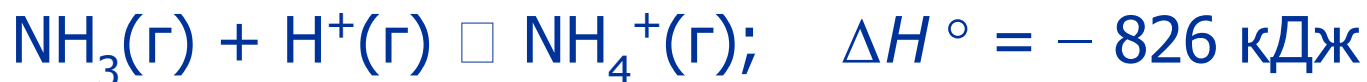


В протолитической реакции всегда две **сопряженные пары** «кислота» / «основание» – HA / A^- и HB^+ / B .

- Например, в реакции $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \square \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ сопряженные пары $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$ и $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Кислотность и основность

- Протонодонорная и протоноакцепторная способность веществ (их кислотность и основность) определяется **средством к протону**, т.е. энтальпией реакции присоединения протона:

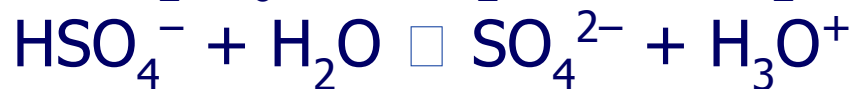
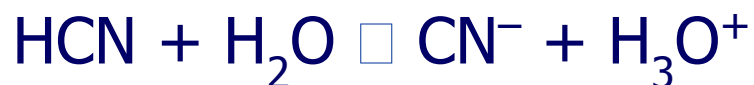


Здесь NH_3 – более сильный акцептор протона и более сильное основание, чем H_2O , а NH_4^+ – более слабый донор протона и более слабая кислота, чем H_3O^+ .

- Конкуренция за обладание протоном делает кислотно-основную реакцию **обратимой** и приводит ее к состоянию **протолитического равновесия** с определенным значением константы равновесия K_c при $T = \text{const}$.

Виды протолитов

- Частицы вещества, рассматриваемые в рамках протонной теории как **кислоты**, могут представлять собой **нейтральные молекулы** (например циановодород), **катионы** (катион аммония, аквакомплексы металлов, такие как $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) или **анионы** (например гидросульфат-ион HSO_4^-):

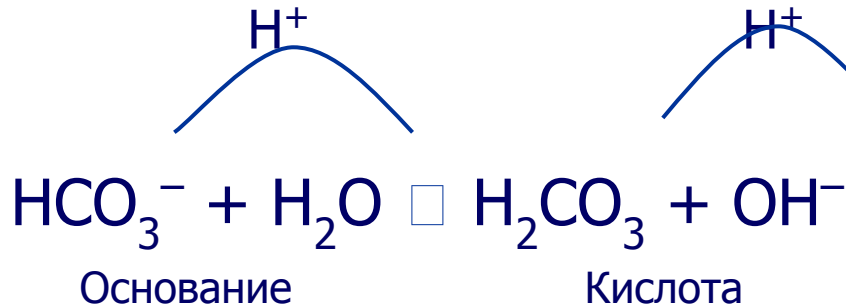
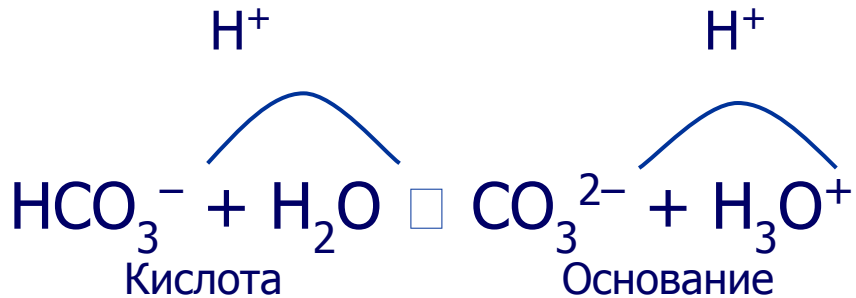


Виды протолитов

- В роли **оснований** протонная теория рассматривает **нейтральные частицы** (например гидрат аммиака), **анионы** (цианид-ион, карбонат-ион, ацетат-ион); **катионы-основания** (например катион гидразиния):
- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$
- $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_6^{2+} + \text{OH}^-$

Виды протолитов

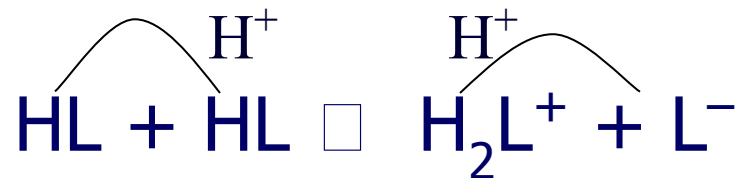
- Особое место занимают протолиты с двойственными свойствами – **амфолиты**



Растворители

- Апротонные:
 - C_6H_6 , CS_2 , CCl_4
- Протонные
 - H_2O , NH_3 , C_2H_5OH
(амфолиты)

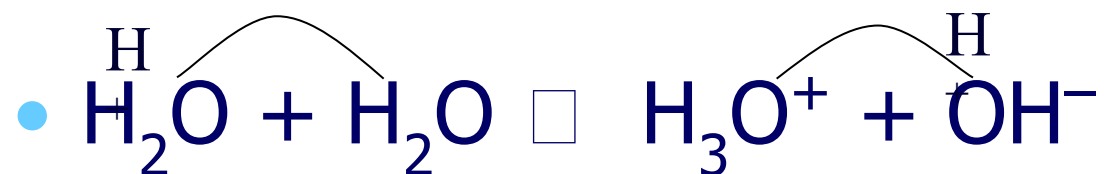
- Автопротолиз:



- Константа автопротолиза (ионное произведение растворителя):

$$K_S = [H_2L^+] [L^-]$$

Ионное произведение воды



При стандартной температуре 298 К (25 °С):

- $K_B (K_w) = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$

В чистой воде при 25 °С:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = K_B = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Водородный показатель (pH)

- $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

Гидроксидный показатель (pOH)

- $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$
- $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$
- $\text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_{\text{B}} = 14$

Водородный показатель (pH)

- В чистой воде при 25°C
pH = pOH = 7, среда **нейтральная**
- при $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ pH < 7, среда **кислотная**
- при $[\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ pOH < 7 и pH > 7;
среда **щелочная**

Шкала pH

- При $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1$ моль/л
(например, в 0,1 М растворе HCl)
 $\text{pH} = 1$ (нижний предел).
- При $[\text{OH}^-] = 0,1$ моль/л
(например, в 0,1 М растворе KOH)
 $\text{pH} = 13$ (верхний предел).