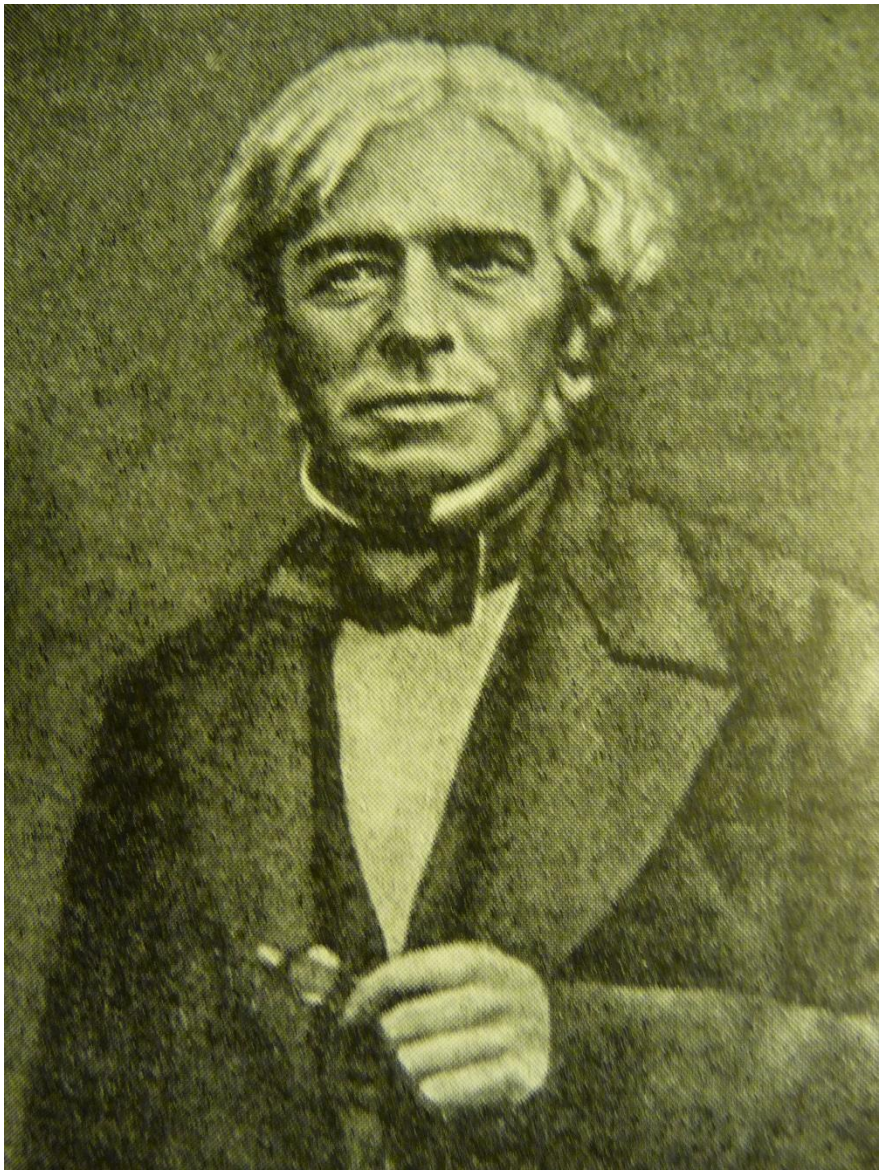
Основные положения теории растворов электролитов, используемых в аналитической химии

Майкл Фарадей

1791 – 1867



Электролиты – вещества, водные растворы которых проводят электрический ток

Неэлектролиты – вещества, водные раство-ры которых не проводят электрический ток

В 1887 году Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации

Сванте Аррениус

1859 – 1927

Суть теории: все электролиты при раство-рении в воде распадаются на ионы, создавая электропроводящую среду

$$NaCl \longrightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

$$Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$$

Количественно диссоциация электролита в растворе характеризуется степенью диссоциации α

$$\alpha = \frac{N_{дисс}}{N_{общ}} = \frac{C_{дисс}}{C_{общ}}$$

Выражается в долях единицы или процентах

$N_{дисс} = 95$, $N_{общ} = 100$ $\alpha = 0{,}95$ или 95%

Классификация электролитов

$\alpha < 3\%$ – слабые электролиты

$3\% < \alpha < 30\%$ – электролиты средней силы

$\alpha > 30\%$ – сильные электролиты

Сильные электролиты

1. Неорганические кислоты: HNO_3, HBr, HI, HCl, H_2SO_4(по первой ступени) и др.

2. Гидроксиды щелочных и щелочно-земель-ных металлов: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$

3. Большинство солей: $CaCl_2$, NH_4Cl, Na_3PO_4, CH_3COONa и т.д.

Слабые электролиты

1. Неорганические кислоты: H_2S, H_3PO_4, H_2SO_4(по второй ступени), H_2CO_3 и др.

2. Большинство органических кислот: янтарная, уксусная, щавелевая и др.

3. Аммиак и большинство органических оснований: пиридин, N_2H_4, NH_2OH, $(CH_3)_2NH$ и др.

Общая (истинная) и активная концентрация ионов в растворе

Общая концентрация ионов в растворе определяется молярной концентрацией растворенного электролита

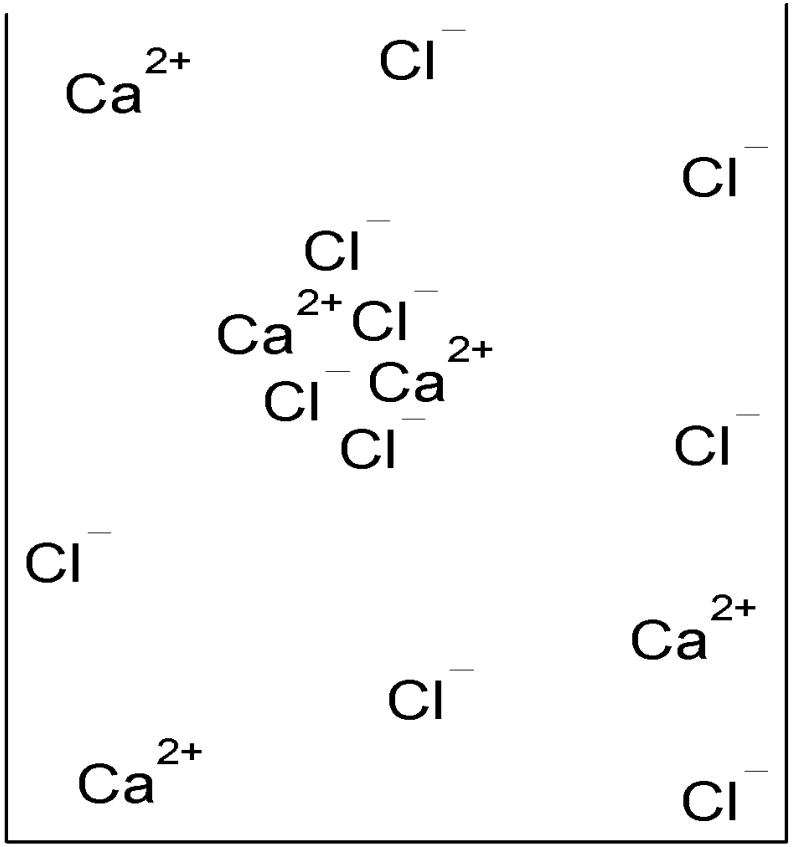
$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

0,02 м/л 0,04 м/л 0,02 м/л

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

0,005 м/л 0,02 м/л 0,005 м/л

Активная концентрация (активность)– это концентрация свободных, не связанных в ассоциаты ионов



$$a_A = f_A \cdot [A]$$

a_A – активная концентрация вещества А

f_A – коэффициент активности

А – общая концентрация вещества А

Коэффициент активности зависит от ионной силы раствора и заряда иона

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

При вычислении ионной силы раствора учитываются концентрации и заряды всех ионов, находящихся в растворе (ионами слабых электролитов пренебрегают)

Задача 1. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,01 М $CaCl_2$, 0,02 М HCl и 0,025 М уксусной кислоты.

Решение:

1. Какие электролиты сильные, какие электро-литы слабые.
2. Проверить концентрацию сильных электро-литов.
3. Найти концентрацию каждого иона и ион-ную силу раствора.

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

0,01 M 0,01 M 0,02 M

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

0,02 M 0,02 M 0,02 M

$C(Ca^{2+}) = 0,01$ M

$C(H^+) = 0,02$ M

$C(Cl^-) = 0,04$ M

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}04 \cdot 1^2) =$$

$$= 0{,}05 \text{ (моль/л)}$$

Ответ: 0,05 моль/л

Задача 2. Смешали равные объемы 0,02 М раствора серной кислоты и 0,01 М раствора щавелевой кислоты. Рассчитайте ионную силу полученного раствора.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}$$

$$C_2 = \frac{0{,}02 \cdot X}{2X} = 0{,}01\ (M)$$

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$
$$0{,}01\ M \qquad 0{,}01\ M \quad 0{,}01\ M$$

$$I = \tfrac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

$$I = \tfrac{1}{2}(0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}01\ (M)$$

Ионная сила растворов сильных электро-литов, состоящих только из однозаряд-ных ионов, равна их общей молярной концентрации

Расчет коэффициента активности

1. Расчетный путь
2. Используя справочные данные

Водные растворы

t = 25 °C

I = 0,01 – 0,2 M

Уравнение Дебая – Хюккеля:

$$\lg f_i = -0{,}509 \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

$$I < 0{,}01\ M$$

$$\lg f_i = -0{,}509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

Правило ионной силы
(выведено эмпирически Льюисом и Рендаллом)

В разбавленном растворе с данной ионной силой все ионы с одинаковым зарядом по абсолют-ной величине имеют один и тот же коэффи-циент активности

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫ

Ионы	Значения коэффициента активно				
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,0
Ионы неорганических соединений					
H^+	0,975	0,976	0,950	0,933	0,9
Li^+	0,975	0,965	0,948	0,929	0,9
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+	0,975	0,964	0,945	0,924	0,8
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	0,975	0,964	0,945	0,925	0,8
OH^-, F^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, OCN^-, SCN^-	0,975	0,964	0,946	0,926	0,9
Na^+, ClO_2^-, IO_3^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_3^-$	0,975	0,964	0,947	0,928	0,9
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}	0,903	0,867	0,803	0,740	0,6
Pb^{2+}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, SO_3^{2-}	0,903	0,868	0,805	0,742	0,6
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, WO_4^{2-}	0,903	0,868	0,805	0,744	0,6
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	0,905	0,870	0,809	0,749	0,6
Mg^{2+}, Be^{2+}	0,906	0,872	0,813	0,755	0,6
PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,796	0,725	0,612	0,505	0,3
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ce^{3+}	0,802	0,738	0,632	0,54	0,4
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,668	0,57	0,425	0,31	0,2
Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}	0,678	0,588	0,455	0,35	0,2

Задача 3. Рассчитать (по справочнику) коэффициент активности иона калия для ионной силы 0,015 моль/л.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ИОНОВ

Ионы	Значения коэффициента активности при ионной силе							
	0,0005	0,001	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Ионы неорганических соединений								
H^+	0,975	0,976	0,950	0,933	0,914	0,88	0,86	0,83
Li^+	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,87	0,835	0,80
Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Tl^+	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,85	0,80	0,75
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,85	0,805	0,755
OH^-, F^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-, OCN^-, SCN^-	0,975	0,964	0,946	0,926	0,900	0,855	0,81	0,76

l		f
0,01	–	0,899
0,025	–	0,850
$\Delta l' = -0,015$		$\Delta f' = 0,049$

0,01	–	0,899
0,015	–	x
$\Delta l'' = -0,005$		$\Delta f'' = 0,899 - x$

$$\frac{\Delta l'}{\Delta l''} = \frac{\Delta f'}{\Delta f''}$$

$$\frac{-0{,}015}{-0{,}005} = \frac{0{,}049}{0{,}899 - x}$$

$$X = 0{,}899 - \frac{(-0{,}005) \cdot 0{,}049}{(-0{,}015)} = 0{,}883$$

I = 0,015 моль/л $\qquad$ $f(K^+) = 0{,}883$

Ответ: $f(K^+) = 0{,}883$

Чем меньше ионная сила раствора, тем больше коэффициент активности

Для сильно разбавленных растворов

(I < 0,0001 М) $f \approx 1$

Тогда $a_A = [A]$

Задача 4.

0,3264 г хлорида цинка растворили в 300 мл воды. Рассчитайте активность ионов в растворе.

$$C(ZnCl_2) = \frac{m}{M \cdot V(л)} = \frac{0,3264}{136 \cdot 0,3} = 0,008\ M$$

$$ZnCl_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2Cl^-$$

$$0{,}008 \qquad 0{,}008 \qquad 0{,}016$$

$$I = \tfrac{1}{2}(0{,}008 \cdot 2^2 + 0{,}016 \cdot 1^2) = 0{,}024\ (M)$$

$$\lg f(Zn^{2+}) = -0{,}509 \cdot 2^2 \cdot \frac{\sqrt{0{,}024}}{1+\sqrt{0{,}024}} =$$

$$= -0{,}2731$$

$$f(Zn^{2+}) = 0{,}533$$

$$\lg f(Cl^-) = -0{,}509 \cdot 1^2 \cdot \frac{\sqrt{0{,}024}}{1+\sqrt{0{,}024}} =$$

$$= -0{,}0683$$

$$f(Cl^-) = 0{,}854$$

$a(Zn^{2+}) = 0{,}533 \cdot 0{,}008 = 0{,}004$ (моль/л)

$a(Cl^-) = 0{,}854 \cdot 0{,}016 = 0{,}014$ (моль/л)

Ответ: 0,004 моль/л; 0,014 моль/л.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!