

Растворы (2)

Растворы электролитов

Лекция курса

«Общая и неорганическая химия»

для 11-х классов СУНЦ

Растворы электролитов.

Эмпирический материал

(экспериментальные данные)



Невозможность
диссоциации

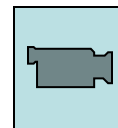
Для электропроводных растворов завышены значения:

- понижения температуры замерзания раствора ΔT_z
- повышения температуры кипения раствора ΔT_k
- осмотического давления π

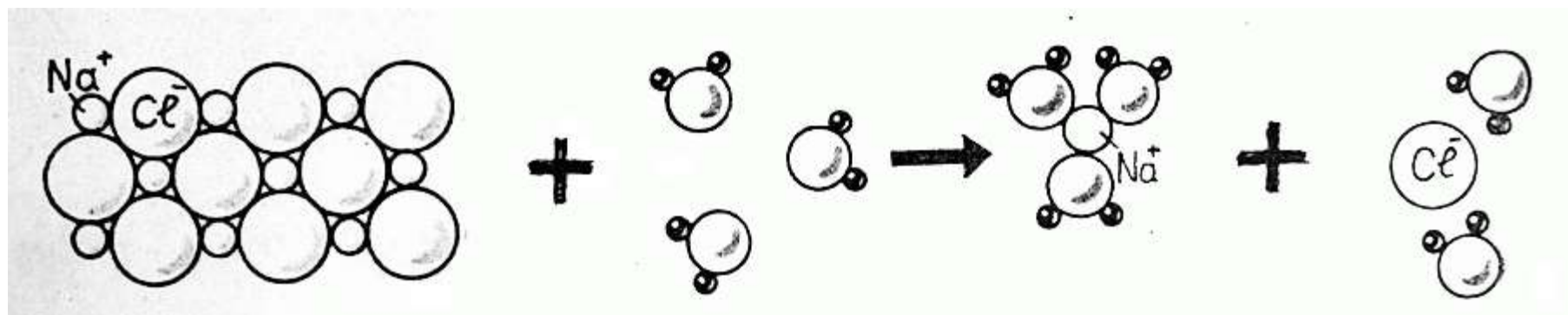
Изотонический коэффициент (Я.Х.Вант-Гофф, 1886):

$$i = \frac{\Delta T_z(\text{эксп})}{\Delta T_z(\text{теор})} = \frac{\Delta T_k(\text{эксп})}{\Delta T_k(\text{теор})} = \frac{\pi(\text{эксп})}{\pi(\text{теор})}$$

Вещества, которые в растворе или в расплаве частично или полностью распадаются на ионы и проводят электрический ток за счет движения ионов, называются **электролитами**.



Идеализированные образы (физические модели)



Математическое описание

(формулы и уравнения)

Степень диссоциации:

$\alpha = (\text{число диссоц. молекул}) / (\text{общее число молекул раств. в-ва})$

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

n – число ионов при диссоциации одной формульной единицы.

Закон разбавления (В.Ф.Оствальд, 1888)

Для равновесия



концентрация ионов

$$C_{\text{ион}} = C_0 \alpha;$$

константа диссоциации

$$K_d = C_0^2 \alpha^2 / (1 - \alpha) C_0 = \alpha^2 C_0 / (1 - \alpha)$$

Для слабого электролита, когда

$$\alpha \ll 1$$

$$K_d = \alpha^2 C_0$$

$$\alpha \cong (K_d / C_0)^{1/2}$$

Активности сильных электролитов a :

$$a = fC$$

f – коэффициент активности

f вычисляют из ионной силы раствора $I = 0,5 \sum C_m n^2$

C_m – моляльная концентрация иона, а n – его заряд

$$-\lg f = 0,502 n^2(I)^{1/2} \quad (\text{уравнение Дебая-Гюккеля})$$

Классификация электролитов по силе

Сильные $\alpha > 0,7$; средней силы $0,7 > \alpha > 0,3$; слабые $\alpha < 0,3$
(по учебнику МГУ под ред. Е.М.Соколовской и Л.С.Гузея)

Альтернатива: (для 0,1 М раствора)

сильные $\alpha > 0,3$; средней силы $0,3 > \alpha > 0,03$; слабые $\alpha < 0,03$
(по учебнику 1-го Мед. Ю.А.Ершов, В.А.Попков ...)

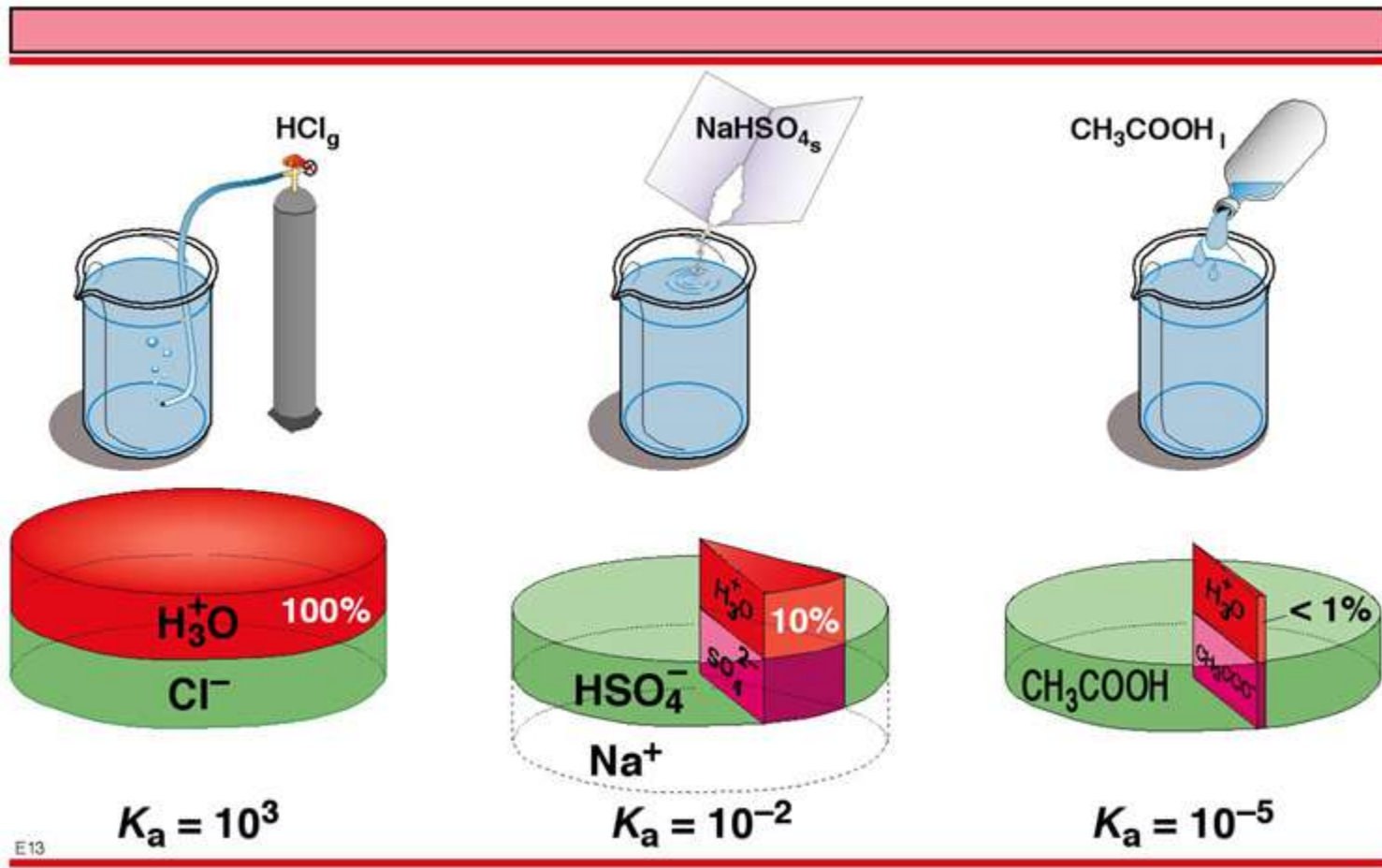
Для слабых электролитов в справочных таблицах обычно приводят константы диссоциации или их отрицательные десятичные логарифмы.



$$\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg (K_{\text{кисл}})$$

Для уксусной кислоты $K_{\text{кисл}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $\text{p}K_{\text{кисл}} = 4,8$

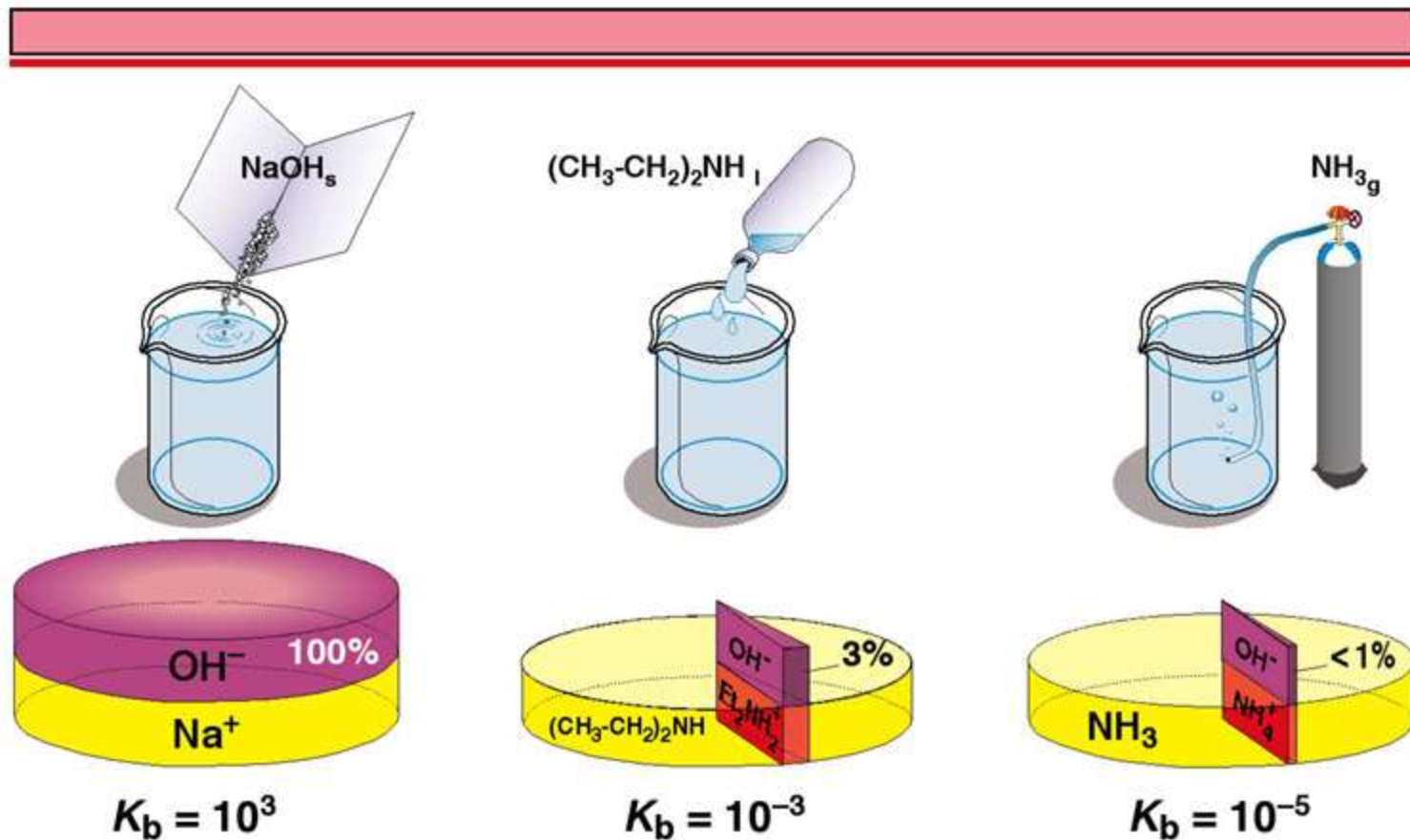
Примеры кислот с разными степенями диссоциации



E 13

AGFA 

Примеры оснований с разными степенями диссоциации



E14

AGFA 

Закон разбавления (В.Ф.Оствальд, 1888)

Для равновесия $\text{AK} \leftrightarrow \text{A}^- + \text{K}^+$

концентрация ионов $C_{\text{ион}} = C_0 \alpha$

константа диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{(1 - \alpha) C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{(1 - \alpha)}$$

Для слабого электролита, когда $\alpha \ll 1$

Допущения:

- 1) Если это кислота (основание), то она является единственным источником протонов (гидроксидов)
- 2) Считаем, что диссоциации нет, тогда $1 - \alpha = 1$

$$K_{\text{д}} = \alpha^2 C_0 \quad \alpha \cong (K_{\text{д}}/C_0)^{1/2}$$

**В лекции использованы модели
из эл. учебника «Открытая химия 2.5»
(<http://www.college.ru/chemistry/course/design/index.htm>)**



Доказательство невозможности диссоциации NaCl на ионы

$$F = 9,2 * 10^8 \text{ (кг * м}^2 * \text{Кл}^{-2}) * \frac{(q_1 * q_2)}{r^2}$$

при $q_1 = q_2 = 1,6 * 10^{-19}$ Кл и $r = 1$ мм

получим $F = 9,2 * 10^8 (1,6 * 10^{-19})^2 / 10^{-6}$ кг

Это расчет для двух ионов,

а для моля в числителе появляется $(6 * 10^{23})^2$;

$$F = 9,2 * 10^8 (1,6 * 10^{-19})^2 (6 * 10^{23})^2 / 10^{-6} \text{ кг}$$

тогда итоговое значение силы притяжения

$$8,5 * 10^{24} \text{ кг (!!!) (масса Земли } 6 * 10^{24} \text{ кг)}$$

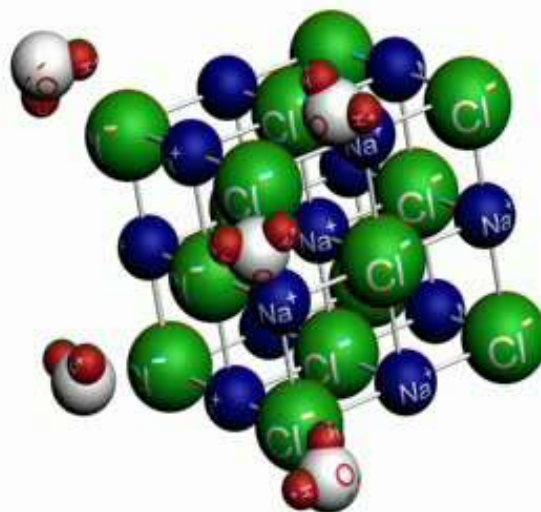
Вывод: диссоциация невозможна



NIGMA.RU

интеллектуальная поисковая система

Электролитическая диссоциация



Работы Д.И.Менделеева по растворам (1)

<http://files.rushim.ru/books/physchemie/mendeleev.djvu>

О СОЕДИНЕНИИ СПИРТА СЪ ВОДОЮ

Д. МЕНДЕЛѢЕВА.

Цена 1 р. 50 к. пересл. 3 копейки

САНКТ-ПЕТЕРБУРГЪ

Изданіе Государственнаго Общественнаго Печата

1866.

Д. Менделѣевъ.

ИЗСЛѢДОВАНИЕ

ВОДНЫХЪ РАСТВОРОВЪ

ПО УДѢЛЬНОМУ ВѢСУ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

№ 3 Пискарева, Новый пер., 7.

1887.



Работы Д.И.Менделеева по растворам (2)

1) указанные методы, дающие величину i , ничего не могут сказать о степени гидратации растворенного в воде вещества;

2) они не могут противоречить гипотезе о существовании в водных растворах особых диссоциированных гидратов, хотя, быть может, вовсе не таких, какие существуют в твердом виде, как кристаллогидраты;

3) так как изучение уд. веса растворов, равно как и многих других их свойств, заставляет именно признавать в растворах существование диссоциированных гидратов, то если есть возможность и надобность объяснить переменность величины i при помощи диссоциации, то прежде чем признавать в растворе соли MX диссоциацию ее частицы на ионы $M + X$, следует, по духу всех сведений о растворах, искать для водных растворов солей MX воздействия с H^2O , дающего частицы $MOH + HX$, или же диссоциации гидратов $MX(n+1)H^2O$, на гидраты $MOHmH^2O + HX(n-m)H^2O$, или даже прямо гидратов $MXnH^2O$, на отдельные молекулы.

