

# Лекция 4

**Растворы. Образование растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Кислоты и основания. Протолитическая теория кислот и оснований. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH.**

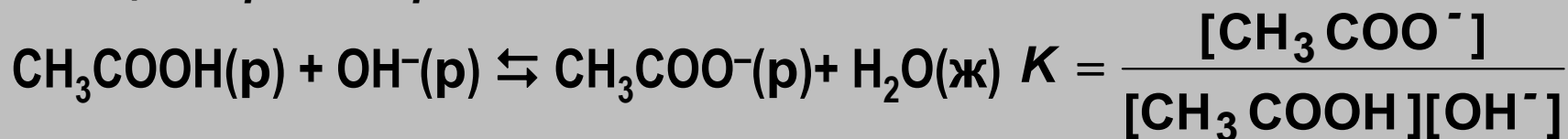


# КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

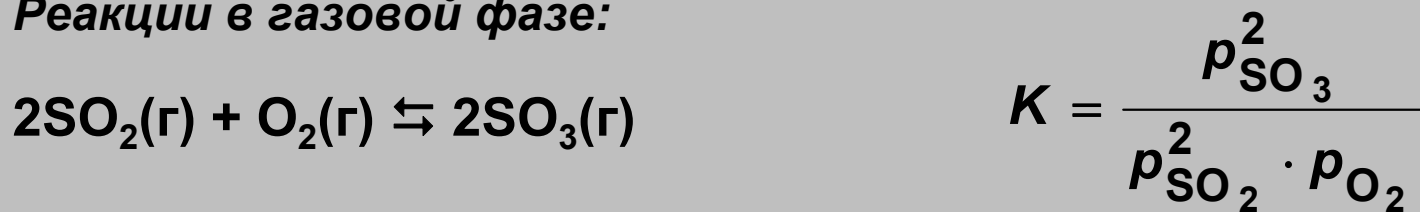
$$K = \frac{\prod a_{(прод.)}^i}{\prod a_{(исх.в-в)}^j}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

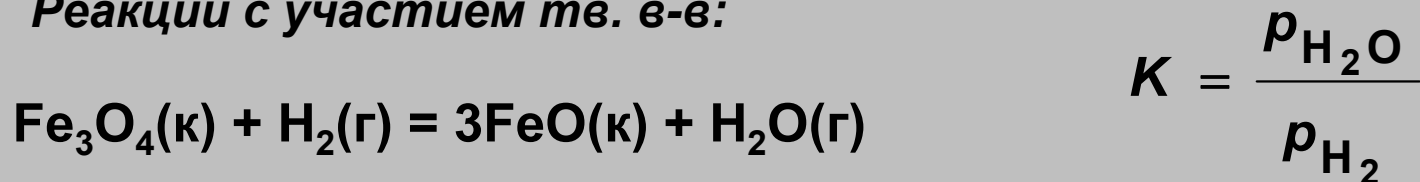
*Реакции в растворе:*



*Реакции в газовой фазе:*

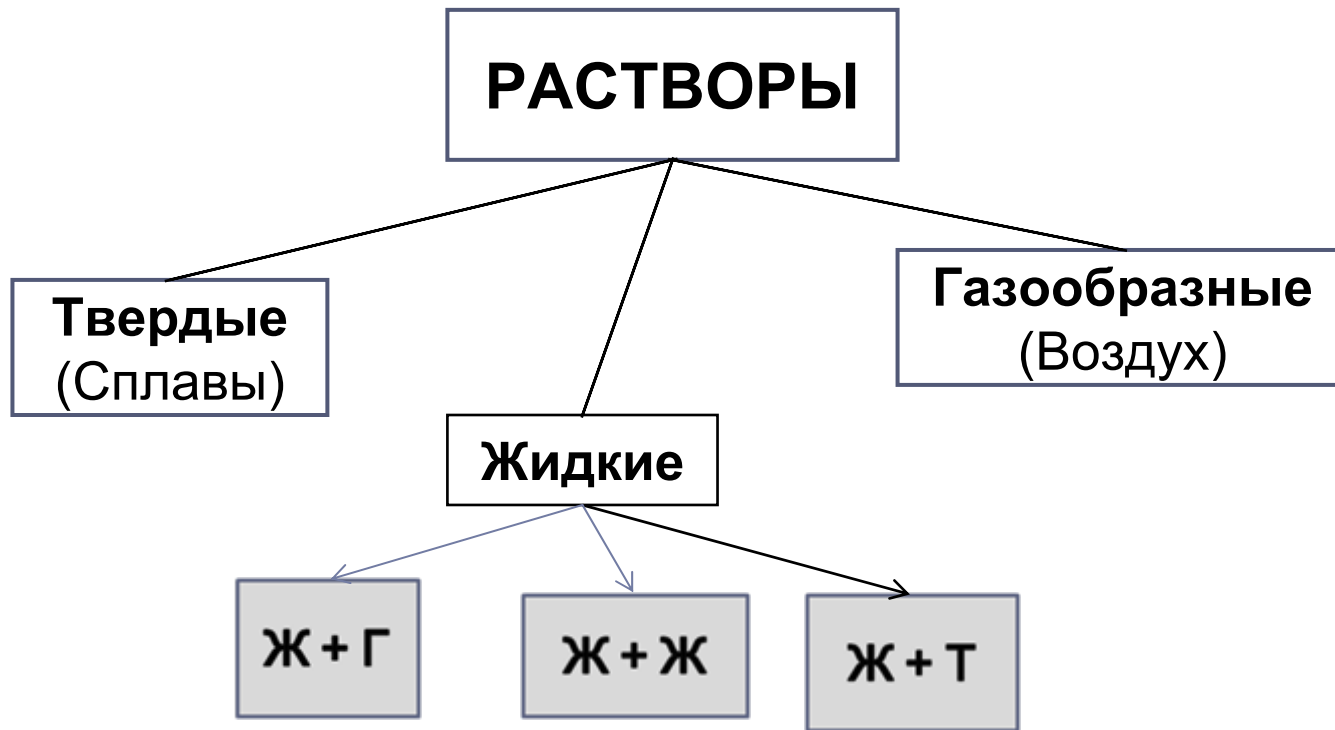


*Реакции с участием тв. в-в:*



# РАСТВОРЫ

**РАСТВОР** – однофазная (гомогенная) система переменного состава из двух или более компонентов



# РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ

Ограниченная

Неограниченная

$\Delta_{\text{р-ния}} G < 0$   
ненасыщенный раствор

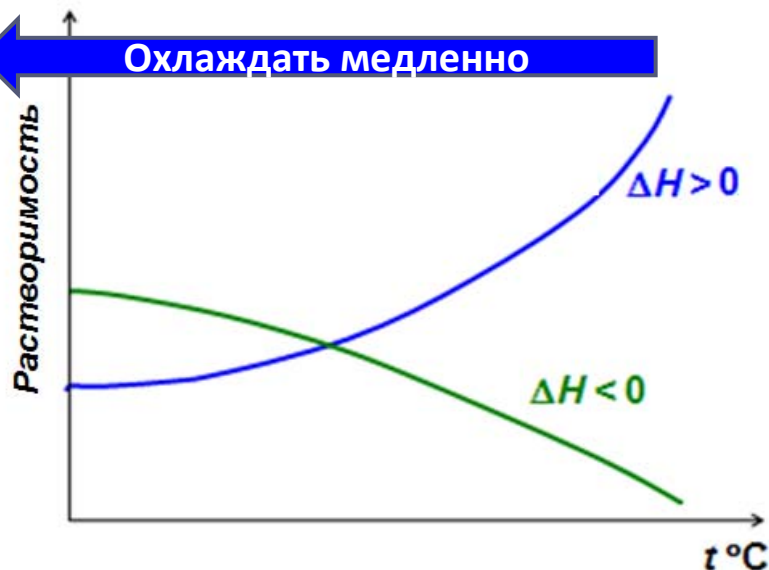
$\Delta_{\text{р-ния}} G = 0$   
насыщенный раствор

*Растворимость – максимальное кол-во вещества, которое может раствориться при заданной темп-ре*

**$\text{NH}_4\text{NO}_3$  (20°C)  
(2,7 моль/л, 216,5 г/100 г воды)**

$\Delta_{\text{р-ния}} G > 0$   
пересыщенный раствор

Охлаждать медленно



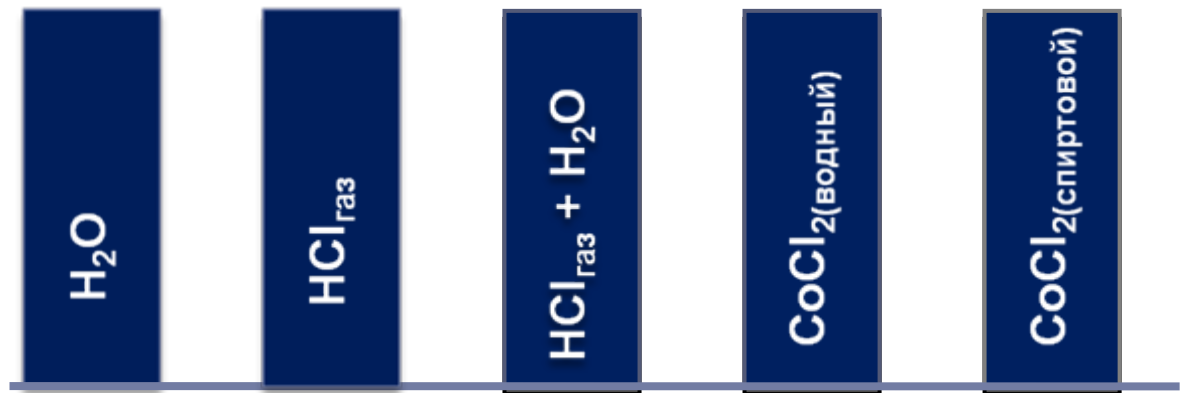
# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Электролиты проводят электрический ток за счет движения ионов.



DEMO

*Определение электропроводности*



Электропроводность

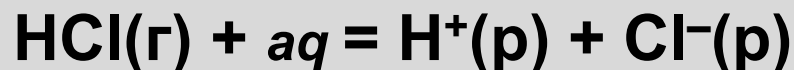


# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Электролиты проводят электрический ток за счет движения ионов.

Свободные ионы возникают при взаимодействии вещества с растворителем

При растворении молекулярных веществ



$$\Delta_{\text{раств.}} G = \Delta_{\text{раств.}} H - T \Delta_{\text{раств.}} S$$

$$\Delta_{\text{раств.}} S^{\circ} = -130 \text{ Дж/К} < 0$$

$$\Delta_{\text{раств.}} H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = 1395,6 - 1460 = -64,4 \text{ кДж} < 0$$

1) Разрушение молекулы с образованием газообразных ионов



2) Гидратация ионов при их взаимодействии с водой



$$\Delta_{\text{раств.}} G^{\circ}_{298} = \Delta_{\text{раств.}} H^{\circ} - T \Delta_{\text{раств.}} S^{\circ} = -64,4 + 298 \cdot 0,13 = -25,66 \text{ кДж} < 0$$

# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Электролиты проводят электрический ток за счет движения ионов.

Свободные ионы возникают при взаимодействии вещества с растворителем

При растворении ионных веществ



(1)  $\Delta_{\text{раств.}}G^{\circ} = \Delta_{\text{раств.}}H^{\circ} - T \cdot \Delta_{\text{раств.}}S^{\circ} = -37 - 298 \cdot 0,012 = -33,4 \text{ кДж} < 0$

(2)  $\Delta_{\text{раств.}}G^{\circ} = \Delta_{\text{раств.}}H^{\circ} - T \cdot \Delta_{\text{раств.}}S^{\circ} = 25 - 298 \cdot 0,098 = -2,7 \text{ кДж} < 0$



# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

```
graph TD; A[ЭЛЕКТРОЛИТЫ] --> B[Слабые электролиты]; A --> C[Сильные электролиты]; B --- D["Al(OH)3, H3PO4, CH3COOH"]; C --- E["HCl, HNO3, NaOH, NaCl"];
```

## Слабые электролиты

$\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$

## Сильные электролиты

$\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$

---



# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

## Слабые электролиты



$$\Delta_{\text{дис.}} H^0 = -0,4 \text{ кДж}$$

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

*Смещение равновесия диссоциации*

$C(\text{H}^+), C(\text{CH}_3\text{COO}^-) \uparrow$



$T \uparrow$

$\Delta_{\text{дис.}} H > 0 \quad K \uparrow$



$\Delta_{\text{дис.}} H < 0 \quad K \downarrow$



# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

## Слабые электролиты



$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{Не зависит от } C \text{ электролита}$$

$$\alpha = \frac{\text{количество в-ва распавшегося на ионы}}{\text{количество растворенного в-ва}}$$

Зависит от  $C$  электролита

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

$$\alpha^2 C + \alpha K - K = 0$$

$$\alpha \ll 1$$

$$K \approx \alpha^2 C$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

$C$ , моль/л $\text{CH}_3\text{COOH}$	0,1	0,001	0,00001
$\alpha$ (по сокр. ф-ле)	0,0136	0,136	1,36
$\alpha$ (по полной ф-ле)	0,0133	0,125	0,716

# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

## Сильные электролиты



$$\alpha = 1 \quad \text{К диссоциации нет}$$
$$a \neq C \quad \underline{a = f \cdot C}$$

$f$  – коэф. активности иона (зависит от природы раств. в-ва и ионной силы)

ионная сила раствора  $\mu = 0,5 \cdot \sum C_i \cdot z_i^2$  ( $\mu$  и  $f$  в таблицах)

$$\mu < 0,01 \quad \lg f_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

$C$ , моль/л HCl	0,1	0,01	0,001
$\mu$	0,1	0,01	0,001
$f$ иона $\text{H}^+$	0,79	0,90	0,96

# ЭЛЕКТРОЛИТЫ

## Слабые электролиты



$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad C \downarrow \alpha \uparrow \quad C \uparrow \alpha \downarrow$$

$$\mu = \frac{1}{2}([\text{H}^+] \cdot (1)^2 + [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot (-1)^2) = \alpha \cdot C \rightarrow 0$$

$$\mu \rightarrow 0 \quad f \rightarrow 1, \quad a \approx C$$

C, моль/л CH <sub>3</sub> COOH	0,1	0,01	0,001
$\alpha$	0,013	0,042	0,125
$\mu$	0,0013	0,0004	0,00013
$f$ иона H <sup>+</sup>	0,94	0,98	1

# КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ


## Теория Бренстеда – Лоури (1923)

**КИСЛОТЫ** – частицы, которые отдают протон (доноры протона)

**ОСНОВАНИЯ** – частицы, которые принимают протон (акцепторы протона)

**АМФОЛИТЫ** – частицы, которые и принимают и отдают протон

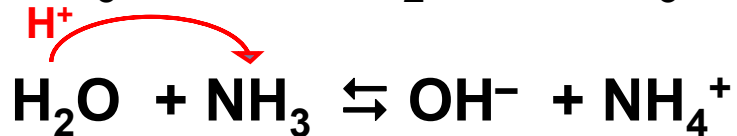
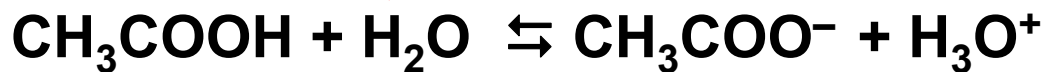
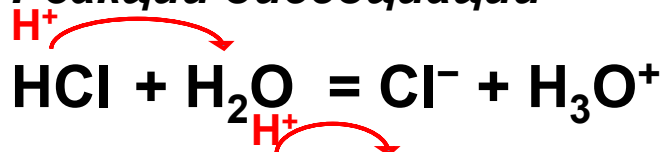
КИСЛОТА	ОСНОВАНИЕ
$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$
$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$

  
*сопряженные пары*

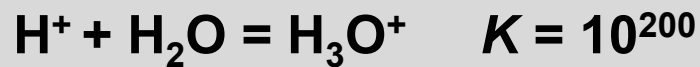


# КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

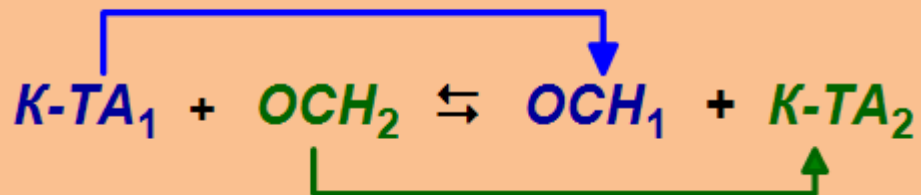
Реакции диссоциации



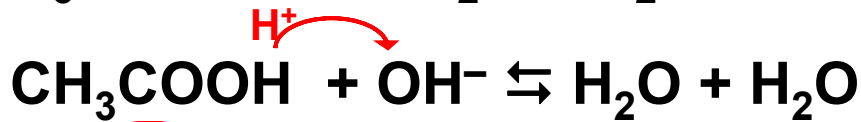
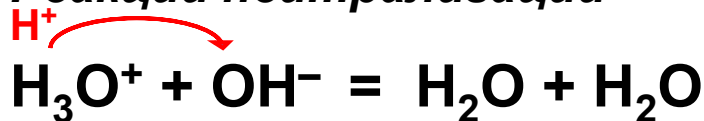
$\text{H}^+$  не существует в своб. виде



Протолитические реакции

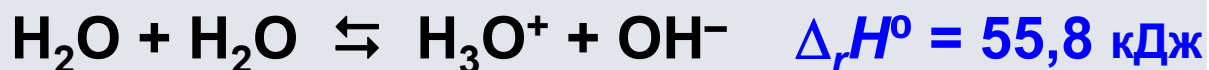
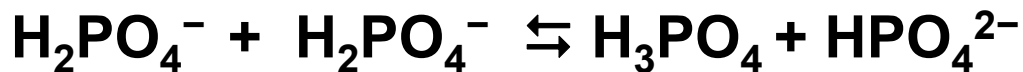


Реакции нейтрализации



# КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Реакции автопротолиза:



$$K_e = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$$

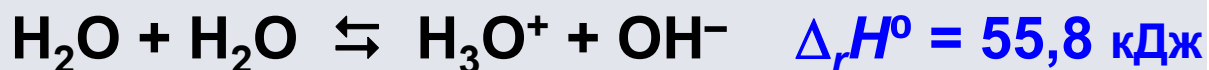
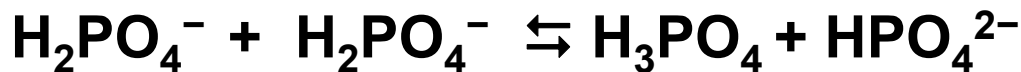
*Зависимость  $K_e$  от температуры*

$T, ^\circ\text{C}$	0	25	40	60
$K_e$	$0,11 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$2,95 \cdot 10^{-14}$	$9,5 \cdot 10^{-14}$



# КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Реакции автопротолиза:



$$K_e = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \approx 10^{-14}$$

Чистая вода 25°C (нейтр. раствор)	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$	pH = 7
Кислый раствор 25°C	$[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow > 10^{-7} \quad [\text{OH}^-] \downarrow < 10^{-7}$	pH < 7
Щелочной раствор 25°C	$[\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow < 10^{-7} \quad [\text{OH}^-] \uparrow > 10^{-7}$	pH > 7

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg C(\text{H}^+)$$

$$\text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-) = -\lg C(\text{OH}^-)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$