

електролітична дисоціація

властивості розведених розчинів пропорційні до кількості розчинених частинок
моляльність m - кількість молів речовини в 1000 г розчинника

- зміна тиску пари розчинника над р-ном пропорційна до моляльності р-ну (Raoult, 1882)
- зниження температури замерзання розчину прямо пропорційне до моляльності р-ну
- підвищення температури кипіння розчину прямо пропорційне до моляльності р-ну
- осмотичний тиск розчину прямо пропорційний до моляльності р-ну (van't Hoff, 1886)

ебуліоскопічна константа води = зміна темп. кипіння 1 m розчину = 0,52 град/(моль/1000г)

кріоскопічна константа води = зміна темп. замерзання 1 m розчину = 1,86 град/(моль/1000г)

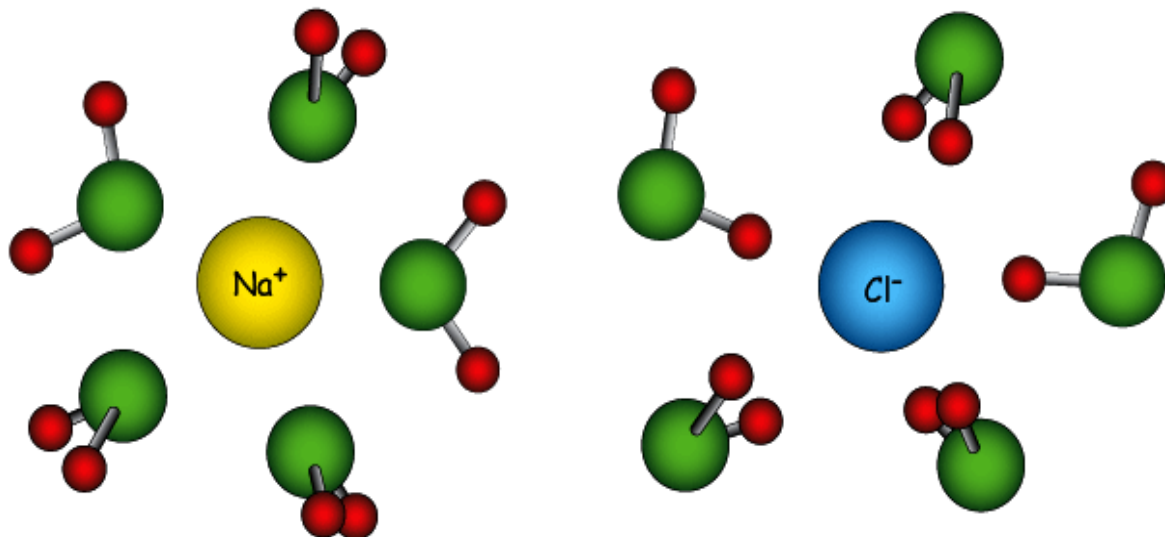
розчини електролітів мають відхилення від ідеальних (кількісно однакові !)

приклад: 1M NaCl/1000г H₂O : $\Delta t_{\text{кріо}} = 3,36$ °C, відхилення становить $\approx x2$

безрозмірний **ізотонічний коефіцієнт i** = ступінь відхилення від ідеального р-ну
відхилення є наслідком **дисоціації молекул на іони** (Арреніус, 1887 р.)

асоціації іонів перешкоджають молекули розчинника (Каблуков+Менделєєв, 1891 р.)

сольватація іонів полярними молекулами розчинника:



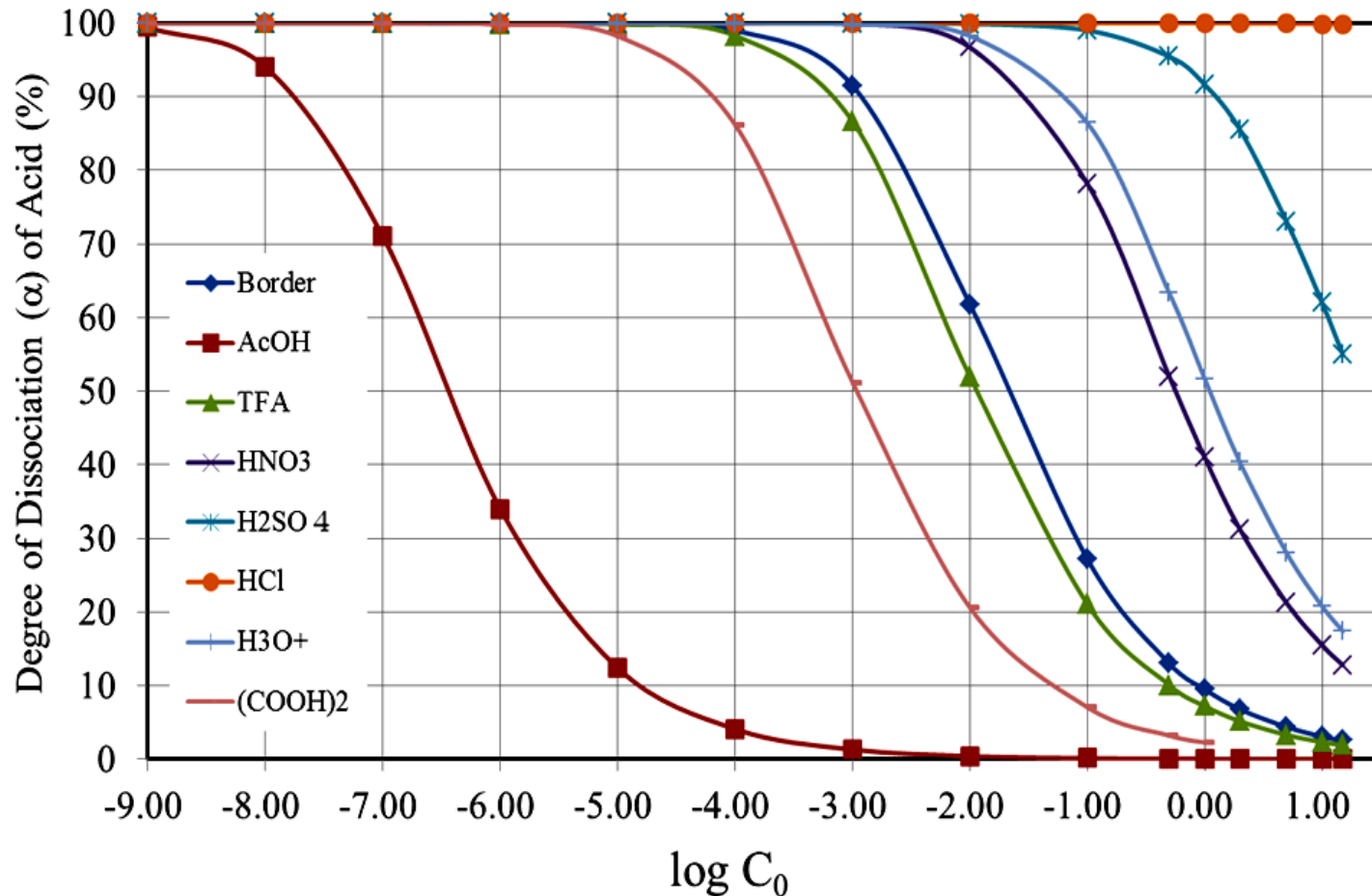
стабілізуюча дія пропорційна до полярності молекул розчинника
діелектрична проникність: **вода 81**, спирт 24, діетил. етер 4, бензол 2

ступінь дисоціації α = мольна частка дисоційованих молекул
(відношення кількості дисоційованих молекул до загальної кількості молекул)

електроліти: сильні ($\alpha \approx 0,8 - 0,9$): КОН, НСІ, КСІ

середні ($\alpha \approx 0,5 - 0,7$): H_3PO_4 , MgSO_4

слабкі: HCN (0,0001), CH_3COOH (0,014), NH_4OH (0,014), HF (0,09)



ступінь дисоціації α визначають за електропровідністю розчину
або за ізотонічним коефіцієнтом:

$i = 1 + \alpha$ бінарні (KOH, MgSO₄, HCl)
 $i = 1 + 2\alpha$ тернарні (Na₂SO₄, CaCl₂)
 $i = 1 + 3\alpha$ кватернарні (Na₃PO₄, InCl₃)

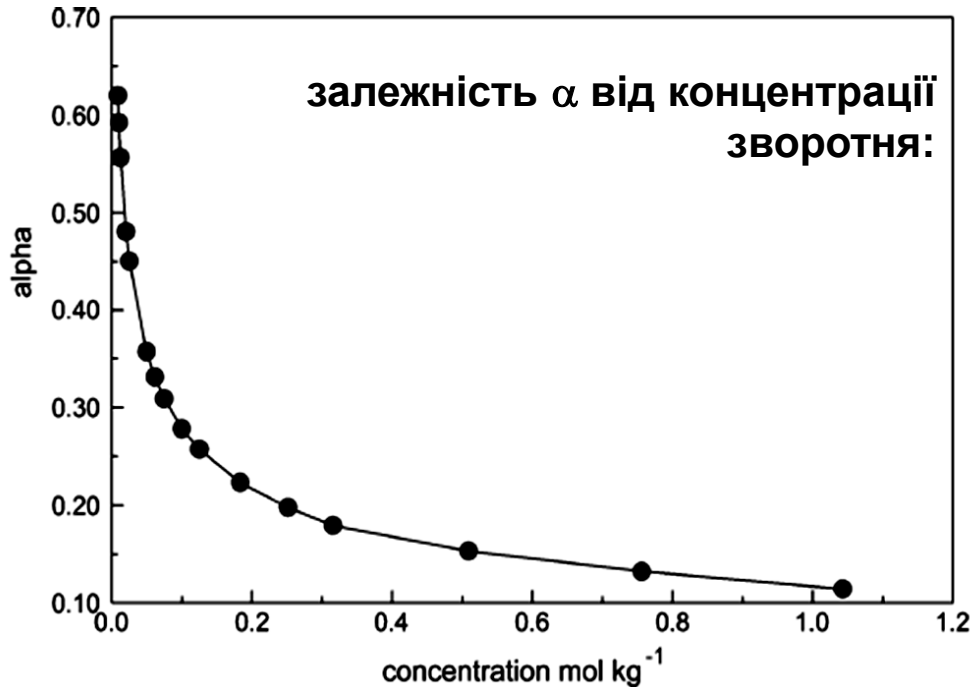


Fig. 8 The dissociation degree, α versus the stoichiometric concentration of H₃PO₄ at 23 °C.

для слабких електролітів при малих концентраціях:

$$K = \alpha^2 c_0 / (1 - \alpha) \quad (\text{закон розведення Оствальда})$$

не справджується: в розчинах сильних електролітів
та в концентрованих розчинах слабких електролітів

константа дисоціації
 $K = [H^+] \cdot [Cl^-] / [HCl]$

Solution3

acid	base
database: hydrochloric acid	database: sodium hydroxide
formula: HCl	formula: NaOH
36.46	40.00
HCl	NaOH
dissociation pKa	dissociation Kb
pKa1: -4	pKb1: 0.2
<input type="checkbox"/> pKa2: 0	<input type="checkbox"/> pKb2: 0
<input type="checkbox"/> pKa3: 0	<input type="checkbox"/> pKb3: 0
<input type="checkbox"/> pKa4: 0	<input type="checkbox"/> pKb4: 0
Ca: 2.000e-07 mol/l	Cb: 2.500e-07 mol/l
Ca+Cb+Va+Vb: Va 69 + Vb 48 = 117.00	
pH = 6.97 ignore I <- ionic strength	

активність

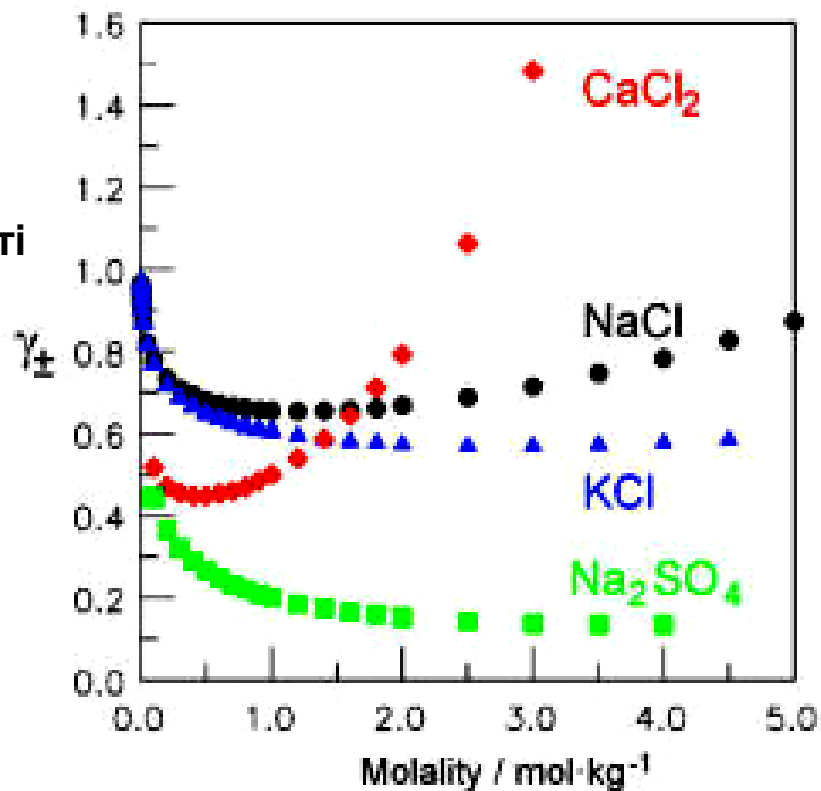
в розчинах сильних електролітів спостерігаються помітні відхилення від розрахункових значень ступеня дисоціації при великій кількості іонів зростає міжіонна взаємодія, іони екрануються протіонами і ефективна концентрація видається меншою

в таких випадках замість концентрації використовується коректована величина – **активність**:

$$a = c \cdot \gamma$$

γ - безрозмірний **коефіцієнт активності**

в першому наближенні **коефіцієнт активності однаковий** для всіх однотипних іонів (у даному розчині)



коефіцієнт активності залежить від сумарної концентрації іонів у розчині і їх зарядів

активність

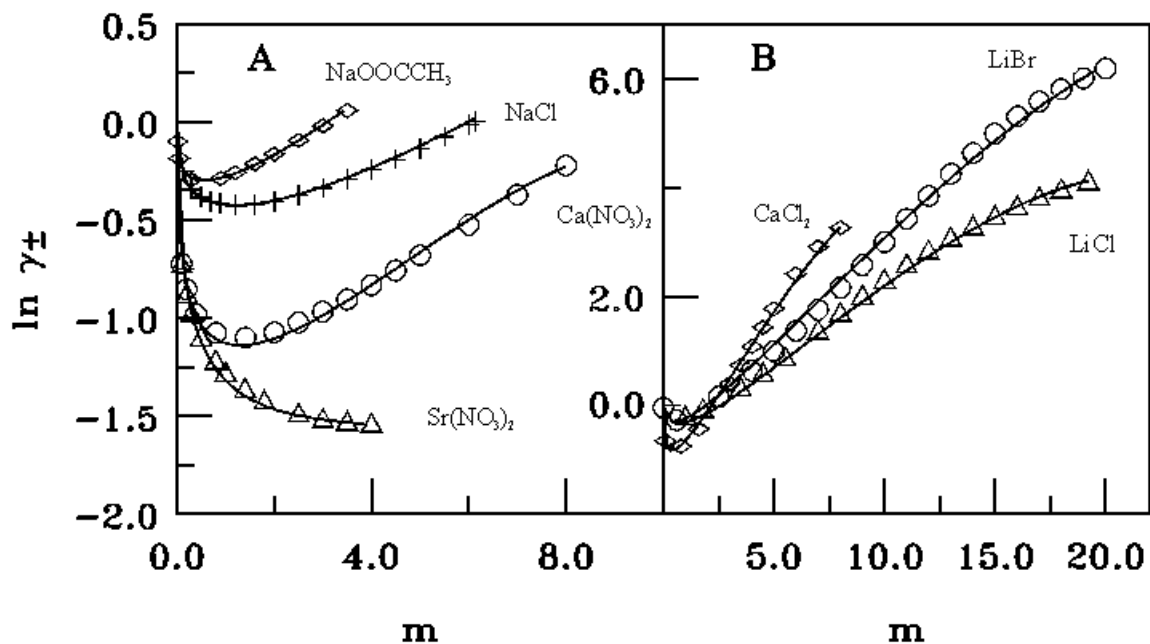
залежність коефіцієнта активності від концентрації іонів

$\gamma = 1$ іони не взаємодіють

$\gamma < 1$ переважає міжіонне притягання

$\gamma = 1$ притягання і відштовхування врівноважені

$\gamma > 1$ переважає відштовхування



інтегральний показник кількості іонів у розчині – **іонна сила, μ** :

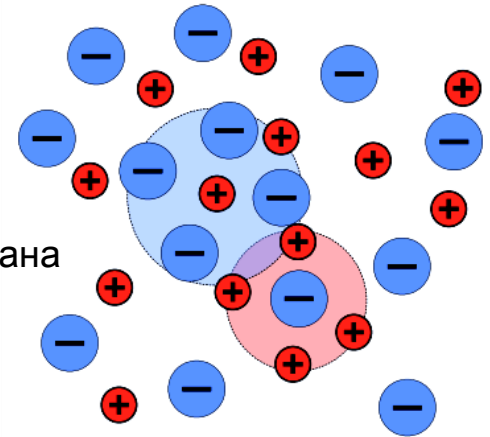
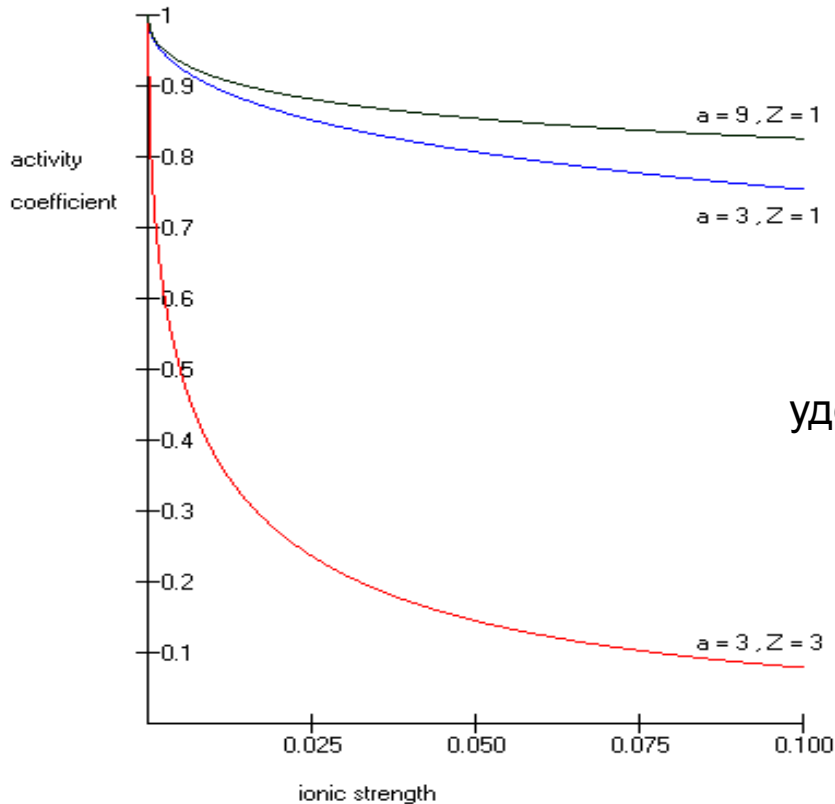
$$\mu = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

граничний закон Дебая–Гюккеля (1923 р.)

$$\lg(\gamma_i) = -A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

для води константа $A = 1,172 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$

- іони вважаються матеріальними точками
 - враховується тільки кулонівська взаємодія
 - діел. проникність розчину = діел. проникність розчинника
 - кінетична енергія іонів відповідає розподілу Максвелла-Больцмана
- справджується для розведених водних р-нів при кімн.температурі



іонна атмосфера:
рівноважна оболонка з протиіонів
притягується електростатично
і разом з тим руйнується тепловим рухом

удосконалена формула:

$$- \lg \gamma = A \cdot |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{\mu} / (1 + B \cdot a \cdot \sqrt{\mu})$$

a – діаметр іона, Å

$A = 0,5085$, $B = 0,328$