

ФИЗИКОХИМИЯ

ЧЕТВЪРТА ЛЕКЦИЯ ЗИМЕН СЕМЕСТЪР 2009/2010

РАЗТВОРИ – II част

РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ

РАЗТВОРИ – II част

- **Електролити. Количествени показатели на електролитна дисоциация.**
- **Колигативни свойства на разтвори на електролити. Изотоничен фактор на Вант Хоф. Осмолалност и осмоларност.**
- **Пресмятане на състава на изотонични разтвори.**
- **Електропроводимост на водни разтвори на електролити. Специфична и еквивалентна (моларна) проводимост. Теория на Дебай-Хюкел за силните електролити. Строеж на йонна атмосфера. Електрофоретичен и релаксационен ефект.**
- **Термодинамика на разтвори на електролити. Коефициент на активност, йонна сила и връзка между тях.**

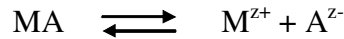
РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ

Електролити: вещества, които във воден разтвор или в стопилка провеждат електричен ток.

Теория на електролитната дисоциация (1887)



Svante Arrhenius
(1859-1927)



Степен на електролитна дисоциация α

$$\alpha = \frac{n_d}{N} \cdot 100, \% = \frac{n_d}{n_d + n_a} \cdot 100, \%$$

n_d – брой дисоциирани молекули

n_a – брой недисоциирани молекули

N – общ брой молекули

Силни електролити: $\alpha \approx 100\%$.

Неорганични киселини и основи (HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, Ba(OH)₂, Почти всички неорганични и органични соли.

Слаби електролити: $\alpha < 30\%$.

Вода, повечето органични киселини и бази, някои неорганични – H₃BO₃, H₂CO₃, NH₄OH.

3

Теория на Арениус за слаби електролити

Допускания:

1. Във воден разтвор слабите електролити са частично дисоциирани на йони.
2. Степента на електролитна дисоциация α се увеличава с разреждането на разтвора
3. Тъй като броят на дисоциираните молекули е сравнително малък, електростатичните взаимодействия между йоните са пренебрежимо малки. В резултат на това всеки йон пренася своя заряд без да влияе на останалите.

Обратим процес



Дисоциационна (йонизационна) константа

$$K_d = \frac{[M^+]^a [N^-]^b}{[M_a N_b]} \quad pK_d = -\lg K_d$$

Зависимост между дисоциационна константа и степен на електролитна дисоциация

Концентрация c

Степен на електролитна дисоциация α

Концентрация на положителните йони $c^+ = \alpha c$

Концентрация на отрицателните йони $c^- = \alpha c$

Концентрация на недисоциираните молекули $c_a = (1 - \alpha)c$

$$K_d = \frac{c^+ c^-}{c_a} = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c}$$

Закон на Оствалд за разреждането

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)^4}$$

КОЛИГАТИВНИ СВОЙСТВА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ

Колигативни свойства: свойства, които зависят само от природата на разтворителя и концентрацията на частиците на разтвореното вещество, но не зависят от природата на разтвореното вещество.

➤ Относително понижаване на парното налягане над разтвор на нелетливо вещество

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B = \frac{mM_A}{1000}$$

➤ Температурно повишение (повишение на температурата на кипене)

$$\Delta T_k = \frac{RT_{k-гел}^2 M_{p-гел}}{1000 \Delta h_k} m = K_k m$$

➤ Температурно понижаване (понижение на температурата на замръзване)

$$\Delta T_z = \frac{RT_{z-гел}^2 M_{p-гел}}{1000 \Delta h_{тон}} m = K_z m$$

➤ Осмотично налягане

$$\pi = \frac{RTM_A}{1000v_A} m \quad \pi \approx RTm \quad \text{За разреден воден разтвор}$$

! Разреден разтвор на неелектролити, независимо от тяхната химична природа, в един и същ разтворител, с една и съща молалност, имат еднакви стойности на колигативните свойства

! Колигативните свойства на разреден водни разтвори на електролити имат по-високи стойности, в сравнение с еквимоларни разтвори на неелектролити.

18.22 g манитол/1000 g вода
9.21 g глицерин/1000 g вода
18.02 g декстрин/1000 g вода

Еднаква молалност
 $m = 0.1$

Манитол $M = 182.2 \text{ g/mol}$
Глицерин $M = 92.1 \text{ g/mol}$
Декстрин $M = 180.2 \text{ g/mol}$

Неелектролити

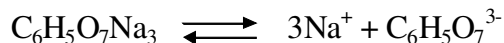
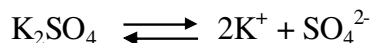
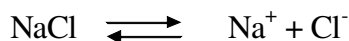
1 молекула = 1 частица

- Еднакъв брой частици
- Един и същ разтворител



Еднакви стойности на колигативните свойства

Зависят само от концентрацията



Електролити

Електролитна дисоциация

1 молекула = 2, 3, 4 ... частици

Различен брой частици при еквимоларни разтвори



Различни стойности на колигативните свойства

Зависят не само от концентрацията, но и от степента на електролитна дисоциация

Моалност m



Ефективна моалност
Осмоалност $\xi_m = i \cdot m$

Осмоалност ξ_m : Брой молове вещество, което при разтваряне в 1000 g вода проявява осмотично налягане, равно на налягането на разтвор на 1 mol неелектролит в 1000 g вода.

Осмоларност: Брой молове вещество, което в 1L воден разтвор проявява осмотично налягане, равно на налягането на 1L воден разтвор, съдържащ 1 mol неелектролит.

i – Изотоничен фактор на Вант Хоф

Физичен смисъл: показва колко пъти повече частици (недисоциирани молекули + йони) има в разтвор на електролит в сравнение с броя на частиците в разтвор на неелектролит със същата моалност m .

$$i = \frac{\text{частици в разтвор на електролит}}{\text{частици в разтвор на неелектролит}}$$

Разтвор на електролит с моалност: m

Степен на електролитна дисоциация: α

Максимален брой йони, които се получават от 1 mol електролит: $v = a + b$

Брой на йоните, получени от 1 mol електролит: αv

Брой на йоните в разтвор с моалност m : $m\alpha v$

Брой на недисоциираните молекули за 1 mol електролит: $1 - \alpha$

Брой на недисоциираните молекули в разтвор с моалност m : $m(1 - \alpha)$

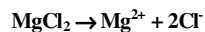
Връзка между
 α, i и v

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}$$

$$i = \frac{m\alpha v + m(1 - \alpha)}{m} = \frac{m(\alpha v + 1 - \alpha)}{m} = \alpha(v - 1) + 1$$

Пресмятане на изотоничния фактор

Обикновено $i < v$ (междуйонни взаимодействия)



Степен на електролитна дисоциация $\alpha = 0.8$ (80%)

Максимален брой йони $v = 3$

$$0.8 = (i - 1)/2$$

$$\Rightarrow i - 1 = 1.6$$

$$\Rightarrow i = 2.6$$

Неелектролити и слаби електролити: $i = 1$

Електролити с $v = 2$: $i = 1.8$

Електролити с $v = 3$: $i = 2.6$

Електролити с $v = 4$: $i = 3.4$

Електролити с $v = 5$: $i = 4.2$

Колигативни свойства на разтвори на електролити

➤ Относително понижение на парното налягане над разтвор на нелетливо вещество

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{(im)M_A}{1000}$$

➤ Температурно повишение (повишение на температурата на кипене)

$$\Delta T_k = \frac{RT_k^2 M_{p-рел}}{1000 \Delta h_k} im = K_k (im)$$

➤ Температурно понижение (понижение на температурата на замръзване)

$$\Delta T_z = \frac{RT_z^2 M_{p-рел}}{1000 \Delta h_{тон}} im = K_z (im)$$

➤ Осмотично налягане

$$\pi = \frac{RTM_A}{1000v_A} (im) = (im)RT$$

ПРЕСМЯТАНЕ НА СЪСТАВА НА ИЗОТОНИЧНИ РАЗТВОРИ

1. Въз основа на желано температурно понижение

Биологични течности (слъзна течност, кръв): $\Delta T_3 = 0.52^\circ\text{C}$

Два разтвора с еднаква температура на замръзване (еднакво температурно понижение) имат еднаква моалалност, следователно и еднакво осмотично налягане.

неелектролити : $\Delta T_3 = K_3 \cdot m$

ΔT_3 - температурно понижение,

K_3 - криоскопска константа - за водата $1.86^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$,

m - моалалност на разтвора

(брой молове разтворено вещество в 1000 g разтворител)

$$m = \frac{\Delta T_3}{K_3} = \frac{X}{M} \implies X = \frac{\Delta T_3}{K_3} M$$

X - количество р-рено в-во (g) в 1000 g р-тел

M - молекулна маса на разтвореното в-во, g/mol

Пример: Какво количество борна киселина (неелектролит с $M = 61.8 \text{ g/mol}$ са необходими за приготвяне на 1000 g воден разтвор, изотоничен със слъзната течност ($K_3 = 1.86^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$)

$$\frac{0.52}{1.86} 61.8 = X = 17.3 \text{ g} / 1000 \text{ g вода}$$

9

електролити : $\Delta T_3 = K_3 \cdot (i \cdot m)$

ΔT_3 - температурно понижение,

K_3 - криоскопска константа - за водата $1.86^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$,

m - моалалност на разтвора

(брой молове разтворено вещество в 1000 g разтворител)

i - изотоничен фактор на Вант Хоф

$$m = \frac{\Delta T_3}{i K_3} = \frac{X}{M} \implies X = \frac{\Delta T_3}{i K_3} M$$

X - количество р-рено в-во (g) в 1000 g р-тел

M - молекулна маса на разтвореното в-во, g/mol

Пример: Какво количество NaCl ($i = 1.8$; $M = 58.5 \text{ g/mol}$) са необходими за приготвяне на 1000 g воден разтвор, изотоничен със слъзната течност ($K_3 = 1.86^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$)

$$\frac{0.52}{1.8 \times 1.86} 58.5 = X = 9.09 \text{ g} / 1000 \text{ g вода}$$

2. Пресмятане на концентрация на изотоничен разтвор по данни за температурно понижение на 1% разтвор (таблични)

1% разтвор - температурно понижение $\Delta T_3^{1\%}$

X% разтвор - температурно понижение ΔT_3

X - необходимо количество вещество в 100g разтворител

(масово съдържание, % w/v)

$$X = \frac{\Delta T_3}{\Delta T_3^{1\%}}$$

За NaCl

$$X = \frac{0.52}{0.58} = 0.90 \text{ g NaCl} / 100 \text{ mL p-p}$$

10

**Пресмятане на съдържанието на помощно вещество
в изотоничен разтвор**

1% разтвор на атропин сулфат ($M = 695 \text{ g/mol}$; $i = 2.4$)

$$m = 10/695 = 0.014 \text{ moles/1000g}$$

$$\Delta T_3 = 1.86 \times 0.014 \times 2.6 = 0.068^\circ\text{C}$$

Разтворът не е изотоничен със слъзната течност ($\Delta T_3 = 0.52^\circ\text{C}$)
Необходимо е добавяне на помощно вещество за осигуряване
на необходимата тоничност.

1. Чрез определяне на тоничен еквивалент

Тоничен еквивалент E : Количеството на помощното вещество ПВ (g),
което осигурява същият тоничен ефект като този на определено
количество (1g) от активната съставка (лекарствено вещество ЛВ).

Определяне на
тоничен еквивалент

Необходимо условие $(\Delta T_3)_{\text{ПВ}} = (\Delta T_3)_{\text{Л}}$

$$i_{\text{Л}} m_{\text{Л}} K_3 = i_{\text{ПВ}} m_{\text{ПВ}} K_3$$

$$m_{\text{Л}} = \frac{w_{\text{Л}}}{M_{\text{Л}}} = \frac{1}{M_{\text{Л}}}$$

$w_{\text{Л}}$; $w_{\text{ПВ}}$ –
маса на
лекарство
или помощно
в-во, g

$$i_{\text{Л}} \frac{1}{M_{\text{Л}}} = i_{\text{ПВ}} \frac{E}{M_{\text{ПВ}}} \Rightarrow E = \frac{i_{\text{Л}} M_{\text{ПВ}}}{M_{\text{Л}} i_{\text{ПВ}}}$$

$$m_{\text{ПВ}} = \frac{w_{\text{ПВ}}}{M_{\text{ПВ}}} = \frac{E}{M_{\text{ПВ}}}$$

11

**Пример: Какво количество NaCl ($i = 1.8$; $M = 58.5 \text{ g/mol}$) е
необходимо за приготвяне на 100 mL 1% изотоничен разтвор на
ефедрин сулфат ($i = 2.6$; $M = 429 \text{ g/mol}$)?**

**1. Изчислява се количеството помощно вещество, необходимо за
приготвяне на изотоничен разтвор без лекарство - X.**

$$X(\text{g}/1000\text{g p-тел}) = \frac{\Delta T_3}{i K_3} M \frac{0.52}{1.8 \times 1.86} 58.5 = X = 9.09\text{g}/1000\text{g вода} = 0.91\text{g}/100\text{g вода}$$

2. Пресмята се изотоничния еквивалент на помощното вещество - E

$$E = \frac{i_{\text{Л}} M_{\text{ПВ}}}{M_{\text{Л}} i_{\text{ПВ}}} \quad E = \frac{2.6 \times 58.5}{1.8 \times 429} = 0.20\text{g}$$

0.2 g NaCl осигуряват тоничност, еквивалентна на тази на 1g ефедрин
сулфат. 1% p-p \Rightarrow 1g ефедрин сулфат в 100 mL разтвор

**3. Разликата ($X - E$) представлява необходимото количество
помощно вещество, което заедно с лекарството ще осигури
изотоничен разтвор.**

$$\text{Необходимо количество ПВ} = 0.91 - 0.20 = 0.71 \text{ g NaCl}$$

12

2. Въз основа на справочни данни за температурното понижение на 1% разтвор на лекарството ($\Delta T_{3,л}^{1\%}$) и помощното вещество ($\Delta T_{3,пв}^{1\%}$).

$$\Delta T_3 = X \cdot \Delta T_{3,л}^{1\%} + W \cdot \Delta T_{3,пв}^{1\%}$$

X – масово съдържание на лекарство (% w/v)

W – масово съдържание на помощно вещество (% w/v)

$$W = \frac{\Delta T_3 - X \Delta T_{3,л}^{1\%}}{\Delta T_{3,пв}^{1\%}}$$

Пример: Какво количество NaCl и дибукаин хидрохлорид са необходими за приготвяне на 30 mL 1% воден разтвор на дибукаин хидрохлорид, изотоничен със слъзната течност ($\Delta T_{3,л}^{1\%} = 0.08$; $\Delta T_{3,пв}^{1\%} = 0.58$)

$$W = \frac{0.52 - 1 \times 0.08}{0.58} = 0.76$$

30 mL x 1% = 0.3 g = 300 mg дибукаин хидрохлорид

30 mL x 0.76% = 0.228 g = 228 mg NaCl

13

ЕЛЕКТРОПРОВОДИМОСТ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ

Проводници от първи род – метали \Rightarrow електрони

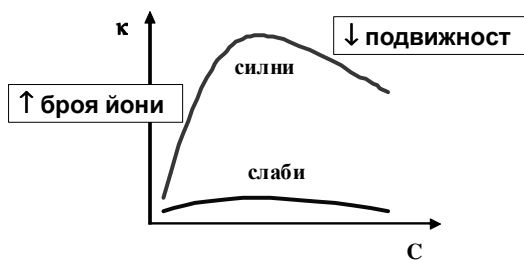
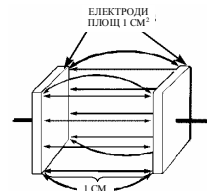
Проводници от втори род – електролити \Rightarrow йони

\Rightarrow електрохимични реакции върху електродите

Електропроводимост: способност на дадена система да провежда електричен ток. (Ω^{-1} , S)

$$K = \frac{1}{R}$$

Специфична електропроводимост κ : Проводимост на електролит, намиращ се между два електрода с площ 1 cm², поставени на разстояние 1 cm – т. е. проводимост на 1 cm³ разтвор на електролит ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, S cm⁻¹ и др.)

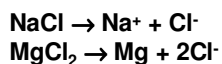


$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \rho - \text{специфично съпротивление}$$

$$\kappa = \alpha C (\lambda^+ + \lambda^-)$$

α - степен на ел. дисоциация
 C – концентрация
 λ^+ , λ^- - подвижност на йоните

14



Различен брой токоносители \Rightarrow различна способност за провеждане на електричен ток

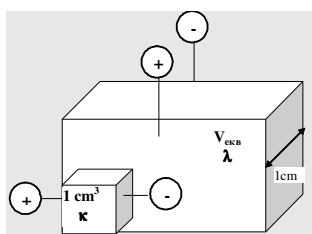


Еквивалентна (моларна) електропроводимост λ : Проводимост на електролит, намиращ се между два електрода на разстояние 1 cm с такава площ, че в обема между тях да се съдържат еднакъв брой йони, независимо от природата на електролита ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$ и др.)

Разлика

Специфична електропроводимост: дефинира се за единица обем (1 cm^3), в който броят на йоните може да е различен.

Еквивалентна (моларна) електропроводимост: отнася се за различни обеми (т. нар. еквивалентен обем $V_{\text{екв}}$), съдържащи еднакъв брой йони.



$$\lambda = \kappa V_{\text{екв}}$$

$$V_{\text{екв}} (\text{L}) = \frac{1}{C (\text{mol/L})}$$

Мерни единици
 κ [S/cm]
 C [mol/L] = [mol/dm³]
 = [mol/10³ cm³]
 $C \cdot 10^{-3}$ [mol/cm³]

$$\lambda = \frac{\kappa}{C}$$

$$\lambda = \frac{10^3 \kappa}{C} = \frac{1000 \kappa}{C}$$

15

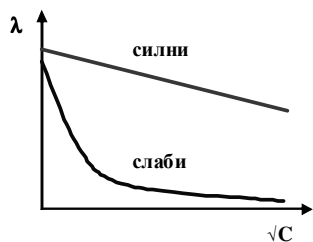
$$\lambda = \frac{\kappa}{C} \Rightarrow \lambda = \alpha(\lambda^+ + \lambda^-)$$

α - степен на ел. дисоциация
 C - концентрация
 λ^+, λ^- - подвижност на йоните

Зависимост на еквивалентната (моларна) проводимост от концентрацията

Силни електролити – Закон на Колрауш

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$$



λ_0 – гранична еквивалентна проводимост ($\lambda \rightarrow \lambda_0$ при $\sqrt{C} \rightarrow 0$). Резултат от независимото движение на (+) и (-) йони.

$$\alpha = 1 \Rightarrow \lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

λ_0^+, λ_0^- – подвижност на йоните при безкрайно разреждане

Слаби електролити – С увеличаване на концентрацията α намалява \Rightarrow броят на йоните остава относително постоянен $\Rightarrow \lambda^+ = \lambda_0^+ \quad \lambda^- = \lambda_0^-$

$$\lambda = \alpha(\lambda^+ + \lambda^-) = \alpha(\lambda_0^+ + \lambda_0^-) = \alpha\lambda_0 \Rightarrow \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0^+ + \lambda_0^-}$$

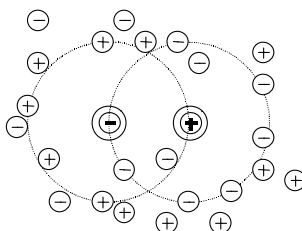
Метод за определяне на α_{16}

Теория на Дебай-Хюкел за силни електролити

Задоволително обяснява свойствата на *разредени разтвори на силни електролити* (с концентрация до 0.01M)

Предпоставки:

1. Всички молекули са дисоциирани – $\alpha = 1$.
2. Йоните се разглеждат точкови заряди – пренебрегват се размерите им.
3. Единственият тип взаимодействие между йоните е електростатично.
4. Взаимодействието на един йон с останалите се разглежда като взаимодействие между точков заряд и йонна атмосфера.
5. Йонната атмосфера включва положителни и отрицателни йони и се образува в резултат на електростатични сили на взаимодействие между йоните и топлинно движение.



17

Строеж на йонна атмосфера

- Между йоните действат електростатични сили на привличане и отблъскване. Всеки йон привлича противоположните и отблъсква едноименните йони. Един положителен йон е заобиколен от отрицателни, а един отрицателен – от положителни йони.
- В същото време всички йони участват в топлинно движение, което се стреми да разпредели йоните равномерно в разтвора.
- В резултат на уравновесяване на ефектите на електростатичните сили на привличане и отблъскване и топлинното движение йоните се подреждат по определен начин в разтвора.
- Около всеки йон се образува йонна атмосфера, в която преобладават противоположните йони. Всеки йон е централен за една йонна атмосфера и влиза в състава на друга.

Подреждането на йоните в разтвора наподобява подреждането на йоните в една кристална решетка със силно разхлабени връзки. Колкото по-висока е концентрацията на разтвора, толкова по-правилна е йонната атмосфера около даден централен йон и толкова по-голямо е подобие с кристална решетка. За разлика от йоните в кристална решетка обаче, йоните в разтвор на електролит не са статични, а непрекъснато сменят местата си.

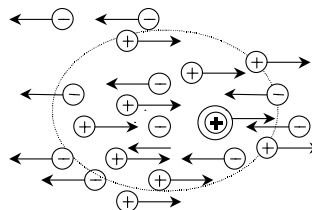
18

Някои ефекти, произтичащи от строежа на възникването на йонна атмосфера

• Електрофоретичен ефект

Намаляване на подвижностите на йоните поради движение на заобикалящите ги йонни атмосфери в противоположна посока.

При създаване на електрично поле в разтвор на електролит един централен положителен йон ще се движи към отрицателния електрод, а неговата йонна атмосфера, в която преобладават отрицателни йони – към положителния.



• Релаксационен ефект

Обусловен от нарушаване симетрията на йонната атмосфера около централния йон и необходимостта от време за нейното възстановяване. При движението си в електричното поле централният йон напуска създадената около него йонна атмосфера. В резултат на топлинното движение йоните от йонната атмосфера се разсейват. Някои от тях започват да образуват нова йонна атмосфера. Процесите на разрушаване на една и създаване на друга йонна атмосфера не са мигновени, а се извършват за време от порядъка на 10^{-10} s – т. нар. време на релаксация. За това време напускащият йонната си атмосфера йон е в асиметрично положение, при което йонната атмосфера го задържа чрез електростатични сили.

Колкото по-висока е концентрацията на разтвора, толкова по-гъста е йонната атмосфера, по-силно са изразени електрофоретичният и релаксационният ефект и по-малка е подвижността на йоните.

Закон на Колрауш (емпиричен) $\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}$

Теория на Дебай-Хюкел

• Обяснение на намаляването на проводимостта

• Физичен смисъл на константата A

$$A = \frac{z_i^2 e_0^2}{6\pi\eta} \sqrt{\frac{4\pi N_A}{1000\epsilon kT}}$$

z_i - брой заряди на даден йон
 e_0 - елементарен електричен заряд на електрона
 η - вискозитет на разтвора
 ϵ - диелектрична константа на разтворителя
 T - абсолютна температура
 N_A - число на Авогадро
 k - константа на Болцман

• Връзка между коефициента на активност и йонната сила на разтвора

ТЕРМОДИНАМИКА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ

Електростатичните Кулонови сили намаляват по-бавно с разстоянието, отколкото Ван дер Ваалсовите сили на привличане \Rightarrow разтворите на силни електролити проявяват отклонения от поведението на идеални разтвори дори при много ниска концентрация.

Активност

$$a_i = \gamma_i c_i$$

γ_i – коефициент на активност Мярка за силите на взаимодействие в реален разтвор
Идеален разтвор $\gamma_i = 1 \Rightarrow a_i = c_i$

Средна активност на йоните

$$a_i^{\pm} = \sqrt{a_i^+ a_i^-}$$

Среден коефициент на активност

$$\gamma_i^{\pm} = \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-}$$

$$(\mu_i)_{\text{ел.-лит}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i$$

Разлика в хим. потенциали на р-р на електролит и идеален разтвор

$$(\mu_i)_{\text{ид. р-р}} = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

$$\ln \gamma_i = \frac{(\mu_i)_{\text{ел.-лит}} - (\mu_i)_{\text{ид. р-р}}}{RT}$$

21

Стойности за средния коефициент на активност γ^{\pm} за някои силни електролити в зависимост от концентрацията

Електролит	Молялна концентрация m , <i>mol/1000 g разтворител</i>			
	0.001	0.01	0.1	1.0
HCl	0.966	0.904	0.796	0.809
BaCl ₂	0.880	0.720	0.490	0.390
Al(NO ₃) ₂	-	-	0.200	0.190

- За безкрайно разредени разтвори взаимодействията между йоните са пренебрежимо малки ($\gamma^{\pm} \rightarrow 1$).
- Стойността на γ^{\pm} намалява с увеличаване на концентрацията на разтвора. В резултат на електростатичното привличане между разноименните йони тяхната активност намалява.
- Колкото по-голям е зарядът на йоните, толкова по-големи са силите на взаимодействие и по-голямо е отклонението от идеалността, по-малък е коефициентът на активност γ^{\pm} .

$$\gamma_{\text{HCl}}^{\pm} > \gamma_{\text{BaCl}_2}^{\pm} > \gamma_{\text{Al(NO}_3)_2}^{\pm}$$

22

Йонна сила на разтвори на електролити

Мярка за изразяване на концентрацията на разтвори на електролити, отчитаща по-голямото влияние на многовалентни йони върху коефициента на активност

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

Характеризира интензивността на електричното поле, създавано от съвкупността на всички йони в него. Изразява приноса на всички видове йони към електростатичните сили. Зависи от общия брой на йонните заряди, но не от специфичните свойства на електролитите в разтвора (от природата).

Защо z^2 ? Установено е, че двувалентните йони проявяват ефект, еквивалентен не на два, а на четири йона. Чрез повдигането на заряда на втора степен се дава подходяща тежест на йоните с по-висок заряд.

Защо $1/2$? Електростатични взаимодействия се осъществяват винаги между два йона, а йонната сила отчита приноса на всеки йон поотделно.

23

Пресмятане на йонна сила

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

1:1 (KCl, NH_4NO_3 , ...)	2:1 (Na_2SO_4 , CaCl_2 , ...)	2:2 (CuSO_4 , MgSO_4 , ...)
$I = \frac{1}{2}(1^2 c + 1^2 c) = \frac{2c}{2} = c$	$I = \frac{1}{2}(2 \times 1^2 c + 2^2 c) = \frac{6c}{2} = 3c$	$I = \frac{1}{2}(2^2 c + 2^2 c) = \frac{8c}{2} = 4c$

Връзка между коефициента на активност и йонната сила
Уравнение на *Дебай-Хюкел*
(валидно при $I < 0.02$)

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_i^\pm = -Az_i^+ z_i^- \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_i = -0.51z_i^2 \sqrt{I} \quad \lg \gamma_i^\pm = -0.51z_i^+ z_i^- \sqrt{I}$$

A – коефициент, зависещ от температурата и диелектричната константа на разтворителя
За вода, 25°C: A = 0.51

Пресмятане на среден коефициент на активност на електролит

NaCl във вода; $m = 0.001 \text{ mol}/1000\text{g}$; 25°C

$$\lg \gamma_i^\pm = -0.51z_i^+ z_i^- \sqrt{I} \quad I = m$$

$$\gamma_{\text{NaCl}}^\pm = \sqrt{(\gamma_i^+ \gamma_i^-)} = 0.964$$

при $I > 0.02$

$$\lg \gamma_{\text{NaCl}}^\pm = 0.51 \times 1 \times (-1) \times \sqrt{0.001} = -0.016$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0.964$$

$$\lg \gamma_i^\pm = -\frac{Az_+ z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$