



ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

***13 ДИФУЗИЯ. ОСМОЗА И
ОСМОТИЧНО НАЛЯГАНЕ.
ЗАКОН НА ВАНТ ХОФ***

***Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg***



Въведение

Насоченото движение на отделните частици на компонентите на разтвора, водещо да изравняване на концентрациите им във всички точки на разтвора, се нарича дифузия.

Движещата сила на дифузията е концентрационният градиент. При изравняване на концентрациите в разтвора, дифузията се прекратява



Осмоза

Ако в системата разтвор- разтворител се постави полупропусклива преграда, насоченото движение на частиците на разтворителя през нея, се нарича осмоза. Полупропускливата преграда позволява само на разтворителя да премине, защото неговите размери са по-малки от тези на разтвореното в него вещество. Преминаването на разтворителя и в двете посоки през полупропускливата преграда е подчинено също на стремежа за изравняване на концентрациите, но до такъв резултат не се достига.



Осмоза

Разтворителят преминава през полупропускливата преграда и разрежда разтвора

ΔP

Разтвор

Разтворител

Полупропусклива преграда





Осмотично налягане

Тъй като парното налягане над разтворителя е по-високо от това над разтвора, разтворителят започва да преминава през полупропускливата преграда и разрежда разтвора. При това разреждане се повишава нивото на разтвора докато скоростта на преминаване на разтворителя в двете посоки се изравни.

*Хидростатичното налягане, което трябва да се приложи към разтвора за пълно спиране на потока на разтворителя през полупропускливата мембрана, се нарича **осмотично налягане**.*

Осмотичното налягане зависи от концентрацията на разтвора, но не и от природата на разтвореното вещество.



Закон на Вант Хоф

Осмотичното налягане π нараства с увеличаване на концентрацията на разтвора и с повишаване на температурата. Количественият израз на тази зависимост е даден от Вант Хоф в 1885 г.

$$\pi = C R T$$

*Където C е моларната концентрация на разтвора;
 R - Универсална газова константа;
 T - абсолютна температура.*

Осмотичното налягане на даден разтвор е равно на налягането, което би упражнило разтвореното вещество върху стените на съда, ако се намираше в газообразно състояние и заемаше при същата температура същия обем на разтвора.



Изотонични разтвори

*Разтвори с еднакво осмотично налягане се наричат **изотонични**.*

*Когато два разтвора са с различно осмотично налягане, този с по-ниското се нарича **хипотоничен** разтвор, а този с по-високо-**хипертоничен**.*

Осмотичното налягане има важно значение за биологичните системи, в т.ч. и за човека.

Храненето и приемането на влага от растителността също се основава изцяло на осмотичното налягане.

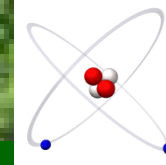


ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

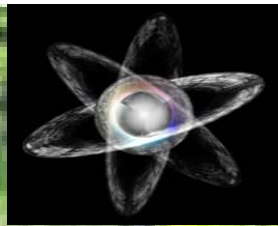
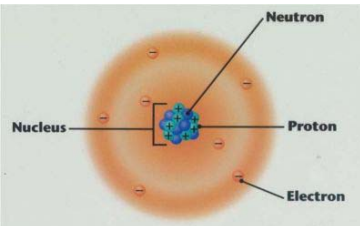
***14 РАЗТВОРИ НА
ЕЛЕКТРОЛИТИ. СТЕПЕН НА
ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИАЦИЯ.
АКТИВНОСТ НА СИЛНИТЕ
ЕЛЕКТРОЛИТИ***

***Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg***

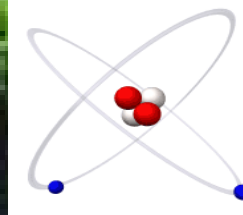
Въведение



Майкъл Фарадей е установил, че водните разтвори на киселини, основи и соли имат свойството да провеждат електрически ток, докато много други вещества - например някои органични съединения като захар, спирт, глицерин и др. - не го провеждат. Освен това при провеждането на постоянен (прав) електрически ток електролитите (според Фарадей) се разлагат, като съставните им части се привличат от електродите и там се отделят, било в първоначалното си състояние, било като вторични продукти. Тези съставни части на електролита, които се движат към електродите, Фарадей нарича йони и то привличащите се от катода - катиони, а тези от анода - аниони. Според Фарадей йоните не съществуват в разтвора, а се получават под разложителното действие на електрически ток. Самото явление той нарича **електролиза** и установява законите, по които се извършват електролизните процеси.

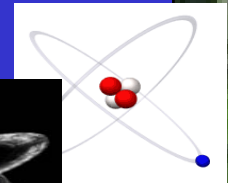
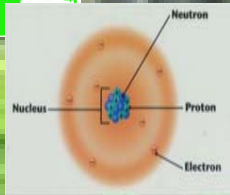


Възможни механизми



От съвременно гледище електролитите са вещества, които спонтанно се разпадат на йони в разтвор или стопилка. Те имат йонно-кристална решетка или силно полярни молекули. Такива вещества са киселините, основите и солите. Противно на електролитите, неелектролитите са вещества, чиито водни разтвори или стопилки не съдържат йони. Най-често неелектролитите са вещества с ковалентна връзка, които имат слабо полярни или неполярни молекули. В техните водни разтвори се съдържат само хидратирани молекули. Неелектролити са захарта, алкохолът, нишестето, кислородът и др.

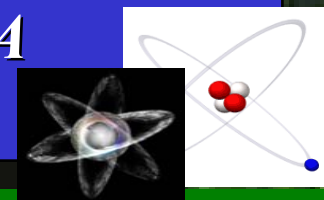
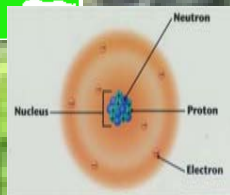
ОТКЛОНЕНИЕ В СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ ОТ СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА НЕЕЛЕКТРОЛИТИ



Една от най-важните предпоставки за теорията на електролитната дисоциация (ТЕД) представляват изследванията на Вант Хоф върху осмотичните свойства на разтвори на електролити и неелектролити. Той установява, че окритият от него закон за осмотичното налягане $\pi = C R T$ не се спазва при разтвори на електролити, като опитно измереното налягане е по-голямо от теоретично изчисленото по горното уравнение. За да избегне това несъответствие Вант Хоф въвежда един поправъчен коефициент $\pi = i.C.R.T$, който се нарича **изотоничен коефициент** или коефициент на Вант Хоф и се определя експериментално.

$$i = R_{\text{експ}} / R_{\text{теор}} = \Delta T_{\text{експ}} / \Delta T_{\text{теор}} = \pi_{\text{експ}} / \pi_{\text{теор}}$$

ОТКЛОНЕНИЕ В СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ ОТ СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА НЕЕЛЕКТРОЛИТИ



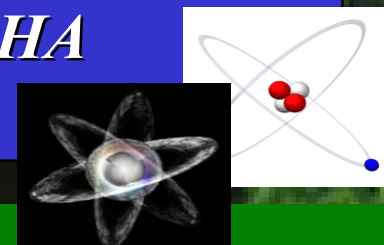
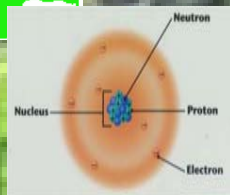
Така например в разтвор на оцетна киселина, която частично се дисоциира на йони:



изотоничният коефициент е по-голям от единица, но значително по-малък от 2, тъй като само една малка част от молекулите CH_3COOH при дисоциацията си дават две частици - два йона.

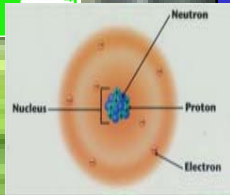
В разтворите на разтворимите соли или силните киселини и основи (т.нар. силни електролити), опитно измереното осмотично налягане може да бъде 2, 3 и дори 4 пъти по-голямо от теоретично изчисленото.

ОТКЛОНЕНИЕ В СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ ОТ СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА НЕЕЛЕКТРОЛИТИ

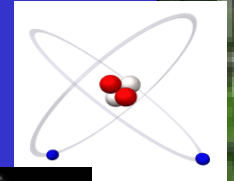


Следователно в тези случаи стойностите на изотоничния коефициент i могат да бъдат 2, 3, 4

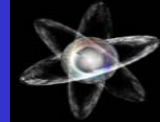
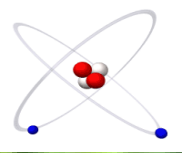
Това противоречие между теоретичните и експерименталните резултати Арениус обяснява, като пръв изказва идеята, че в разтворите на електролити се съдържат свободни йони, а не както твърди Фарадей, че йоните се получават под разложителното действие на електрическия ток. Въз основа на свои експериментални данни по проводимостта на разтвори на електролити, Арениус идва до извода, че в техните водни разтвори се съдържат активни (дисоциирани) частици и неактивни (недисоциирани) частици. Активните частици на разтвора провеждат електрическия ток, а неактивните - не го провеждат.



ОТКЛОНЕНИЕ В СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ ОТ СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА НЕЕЛЕКТРОЛИТИ

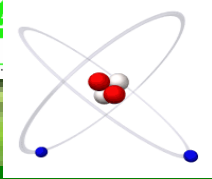


През 1887 г. Арениус съпоставя данните за изотоничния коефициент, изчислен от него и получен експериментално и показва, че в повечето случаи данните съвпадат. Този момент се счита за доказателство и рождена дата на съвременната теория за електролитната дисоциация.



ОТКЛОНЕНИЕ В СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА ЕЛЕКТРОЛИТИ ОТ СВОЙСТВАТА НА РАЗТВОРИ НА НЕЕЛЕКТРОЛИТИ

Спонтанното разпадане на електролитите на разноименно заредени йони в разтвори или стопилки, Арениус нарича **електролитна дисоциация**. Идеята за наличие на готови йони в разтворите на електролити логично обяснява по-високите стойности на осмотичното налягане в техните разтвори. Наличният брой на частичките е причина за по-високите стойности на осмотичното налягане, защото концентрацията в закона на Вант Хоф се оказва концентрация на частичките (“частичкова концентрация”). От друга страна зарядът на йоните е причина за електропроводимостта на разтворите и стопилките на електролитите.



Механизъм на електролитната дисоциация

Разтварянето на твърдите вещества във вода се дължи преди всичко на строежа на водните молекули. Те са силно полярни и затова между частиците на веществото (молекули или йони) и водните молекули възникват сили на привличане. В резултат на това частиците се откъсват от кристала и преминават в разтвора. Силите на привличане между водните молекули и разтворените частици продължават да действат и в разтвора. В резултат на това всяка разтворена частица се оказва обградена от полярните молекули на водата. Образуват се сложни групировки, наречени хидрати.



Хидратация и солватация

Процесът, при който полярните водни молекули обграждат частиците на разтвореното вещество и образуват с тях сложни групировки - хидрати, се нарича **хидратация**. Хидратацията е частен случай на солватацията - характерна за всички разтворители с полярни молекули. Солватите (в частност хидратите) нямат точно определен състав, т.е. нямат характер на химични съединения. Една разтворена частица може да бъде хидратирана с различен брой водни молекули. Поради това хидратацията не се изразява посредством химични уравнения. Електролитите в най-общия случай са вещества с йонна или полярна ковалентна връзка, поради което електролитната дисоциация протича спонтанно в среда на полярни разтворители, какъвто разтворител е водата.

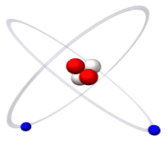


Хидратация и солватация

Едновременно с разпадането на електролита до йони - процес на дисоциация, протича и процес на моларизация:



Както при всеки обратим процес, така и при електролитната дисоциация се установява равновесие между двата противоположни процеса. Това равновесие е динамично, което ще рече че ако може да се бележи по някакъв начин една частица (напр. H^+), то в даден момент тя ще е под формата на йон, а в друг момент като недисоцирана молекула, при което съставът на йоните и целите молекули ще остава постоянен. Изравняването на скоростите на двата противоположни процеса дава основание да се въведе равновесна константа, наричана в случая **константа на дисоциация**, която е количествена характеристика на процеса на електролитна дисоциация.

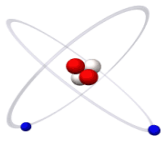


Равновесна дисоциационна константа



$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Концентрациите, които участват в израза за константата са равновесни концентрации, т.е. концентрации на съответните частици след установяване на равновесния процес. Равновесната концентрация на недисоцираните молекули е винаги по-малка от концентрацията на разтворените молекули от електролита. Константата на дисоциация е постоянна величина за дадена температура и е индивидуална характеристика на електролита. Тя зависи преди всичко от природата на електролита и разтворителя, но не зависи от концентрацията. По принцип при повишаване на температурата K_d расте, т.е. повишаването на температурата благоприятства дисоциацията.



Степен на електролитна дисоциация

Електролитната дисоциация се характеризира и с още една количествена величина - т.нар. **степен на електролитна дисоциация**, която се бележи с гръцката буква α

$$\alpha = \frac{\text{Брой на дисоциирани молекули}}{\text{Общ брой разтворени молекули}}$$

Степента на електролитната дисоциация зависи от природата на електролита и разтворителя, от концентрацията му и от температурата.

Тя е число, което има две гранични стойности:

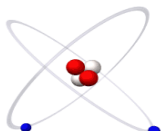
$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad \text{или} \quad 0 \leq \alpha \leq 100 \%$$

Съществува следната класификация:

Слаби електролити- при $\alpha \leq 0.03$

Силни електролити- при $\alpha \geq 0.3$

Умерени електролити- при $0.03 \leq \alpha \leq 0.3$



Степен на електролитна дисоциация

Между дисоциационната константа и степента на електролитна дисоциация съществува връзка.

При дисоцииране на CH_3COOH с концентрация C и степен на електролитна дисоциация α , дисоциационната константа има следния вид:

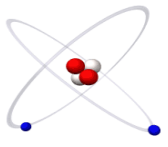
$$K_d = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Тези концентрации могат да се представят с участието на степента на електролитна дисоциация:

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

При слаби електролити α има много ниски стойности и знаменателят клони към 1:

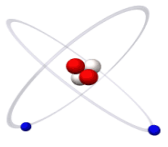
$$K_d = C \alpha^2$$



Слаби електролити

Слабите електролити са такива електролити, които се дисоцират частично и във водния им разтвор има наличие както на йони, така и на цели молекули. Слаби електролити са повечето органични киселини, както и някои неорганични киселини като H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN , H_2O_2 . Слаб електролит е и водата H_2O . Към слабите електролити принципно може да се отнесат H_3PO_4 и HF .

Във воден разтвор на един слаб електролит при дадена температура се установява динамично равновесие между процеса на дисоциация и процеса на моларизация.



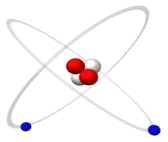
Силни електролити

Силните електролити са вещества, които във водни разтвори напълно са дисоцирани на йони. В такива разтвори равновесието между процесите на дисоциация и моларизация е изтеглено по посоката на пълна дисоциация, която представлява практически необратим процес и няма наличие на цели молекули от електролита:



Силни електролити са:

1. Всички разтворими във вода соли
2. Всички “силни киселини”- H_2SO_4 , HCl , HNO_3 както и някои киселини на халогенните елементи HClO_4 , HBr , HI .
3. Силни електролити са хидроксидите на алкалните елементи - NaOH и KOH както и хидроксидите на алкалоземните елементи - Ca(OH)_2 и Ba(OH)_2 .



Силни електролити

При разглеждането на разтворите на силните електролити трябва да се отчита фактът, че при еднакви концентрации на разтворените електролити, концентрацията на йоните е значително по-голяма в сравнение с разтворите на слабите електролити. Във връзка с тази значителна концентрация на йони, разтворите на силните електролити показват някои аномални свойства, които на пръв поглед заблуждават относно наличие на прилика със свойствата на слабите електролити.

Така например електропроводимостта на тези разтвори е по-малка от очакваната (изчислената) за пълна дисоциация и формално отговаря на наличие на степен на електролитна дисоциация, която в случая се нарича привидна. Освен това тази привидна степен на електролитна дисоциация расте с разреждането, което е характерно за разтворите на слабите електролити.

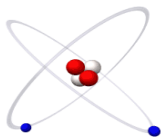


Силни електролити

Високата йонна концентрация в разтворите на силните електролити, която е причина за междуйонните взаимодействия в разтвора, дава отражение върху химичната активност на разтворите на силните електролити. Оказва се, че при такива взаимодействия тези разтвори се отнасят така, като че ли тяхната концентрация е по-малка.

Прието е тази привидна концентрация да се нарича **активност** и да се бележи с малка буква **a**. Формално активността може да се нарече “поправена концентрация”, като поправката се осъществява посредством т.нар. коефициент на активност **f** :

$$a = f \cdot C ,$$



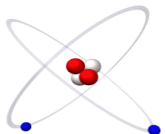
Силни електролити

През 1923 г. Дебай и Хюгел правят изчисления върху електростатичния модел на йонната атмосфера и извеждат уравнение за активитетния коефициент f , с което поставят основите на теорията на силните електролити.

В по-ново време е показано, че поведението на електролитите в разтвори много зависи от вида на разтворителя. Така например силните във вода електролити (NaCl , HCl и др.) се оказват слаби в някои неводни разтворители ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH и др.).

Правилният възглед за разтворите на електролитите е, че няма рязка граница между силни и слаби електролити. Деленето е условно и е само класификация на тяхното поведение в даден разтворител.

Например: NaCl не е силен електролит винаги. Тази сол има поведение на силен електролит във водни разтвори и поведение на слаб електролит в спиртни разтвори.



Йонна сила на разтвори на електролити

За по-прецизно определяне на коефициента на активност ($a = f C$) се използва йонната сила на разтвора:

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

$$\ln f_i = - A Z_i^2 \sqrt{I}$$

За водни разтвори $\lg f_i = - 0.509 Z^+ Z^- \sqrt{I}$

Където a е активността на разтвора

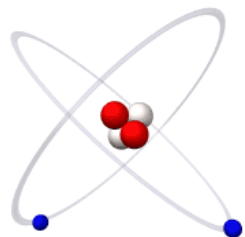
C - концентрация

f_i - Коефициент на активност от 0 до 1 (0- за разтвори с висока концентрация, 1- за безкрайно разредени разтвори)

I - йонна сила на разтвора

Z - валентност на йоните

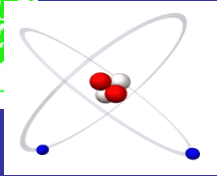
A - константа, зависеща от температурата и диелектричната проницаемост на разтворите



ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

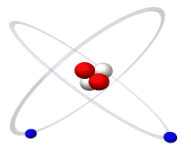
**15 ТЕОРИИ ЗА КИСЕЛИНИ И
ОСНОВИ ТЕОРИЯ НА АРЕНИУС
ТЕОРИЯ НА БРЪОНСТЕД-ЛОУРИ**

Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg



Въведение

Специфичното поведение на киселините и основите е било обект на внимание на много учени. Въпреки противоположните им свойства, реакциите между тях протичат с различна скорост и различни стойности на дисоциационните им константи. Освен това, при различни условия, някои вещества проявяват свойства както на киселини, така и на основи. Създадени са много теории за обясняване на механизма на реакциите между киселини и основи.



Теория на Арениус

Според Арениус **киселините** са електролити, които във воден разтвор се дисоциират само

на един вид катиони - водородни йони H^+ и киселинни аниони:



Освен това водните разтвори на киселините променят синия лакмус в червен.

В зависимост от броя на водородните йони, които се отделят при дисоциацията на една молекула киселина или могат да се заместят (или неутрализират) при химична реакция, киселините биват:

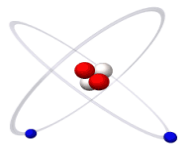
едноосновни - HCl , HNO_3 , HCN , CH_3COOH , $HCOOH$ и др.

двуосновни - H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2S и др.

триосновни - H_3PO_4 , H_3AsO_4 и др.

четириосновни – $(CH_2NH_2)_2(COOH)_4$ (ЕДТА)

Многоосновните киселини се дисоциират на степени и всяка степен има отделна дисоционна константа



Теория на Арениус

Основите са електролити, които във воден разтвор се дисоцират на метални катиони и един вид аниони - хидроксидни аниони OH^- .



В зависимост от броя на хидроксидните йони, които се отделят при дисоциацията или които могат да бъдат заместени (неутрализирани) при химични взаимодействия, основите биват:

едновалентни - NaOH , KOH и др.

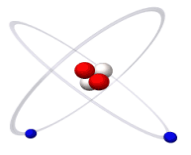
двувалентни - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.

тривалентни - $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и т.н.

Многовалентните основи също се дисоцират на степени.



Следователно, според Арениус, H^+ е носител на киселите свойства, а OH^- е носител на основните свойства.



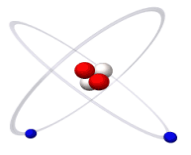
Теория на Брьотстед и Лоури

Теорията на Арениус за киселините и основите, задоволително обяснява всички факти за водни разтвори на киселини и основи. В други неводни разтвори се наблюдават явления, които противоречат на тази теория. Едно правилно тълкуване на киселинно-основните равновесия както във водни, така и в неводни разтворители е дадено от Брьонстед и независимо от него от Лоури (1923). Според Брьонстед във всяко киселинно-основно равновесие централна роля играе протонът (водородният йон H^+) и затова теорията се нарича “протонна”.

Според протонната теория киселината (означава се с a от думата acid = киселина) е съединение, което отдава протон и се превръща в основа, а основата (означава се с b от думата base = основа) е съединение, което приема протон и се



киселина основа киселина основа



Теория на Брьотстед и Лоури

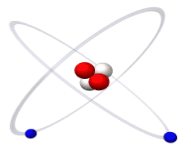
Киселината и основата се намират във взаимно зависимо равновесие и образуват т.нар. спрегната система (спрегната чрез протон). Следователно основната разлика между теорията на Арениус и Брьонстед е, че хиодроксидните йони въобще не се третират. Една киселина и нейната спрегната основа образуват киселинно-основна двойка, като всеки от участниците се нарича протолит, а киселинно-основната двойка - протолитна система. Някои протолити могат да отдават и да приемат протон и се наричат амфолити.

Следователно едно реално киселинно-основно взаимодействие може да се извърши само при едновременно присъствие на две системи, на две киселинно-основни двойки:



киселина основа киселина основа

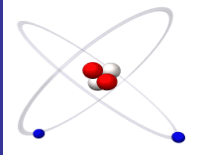
A^- е спрегната основа на киселината HA , а B е спрегната основа на киселината HB^+



Теория на Брьотстед и Лоури

Киселинно-основното взаимодействие представлява процес на преразпределение на протони между две протолитни ситеми (киселинно-основни двойки), при което свободен протон в системата не може да остане.

Реалният киселинно-основен процес се нарича протолиза или протолизно равновесие.



Теория на Брьотстед и Лоури

Въз основа на протонната теория, киселинно-основните равновесия по Арениус претърпяват известно различие при тяхното записване.

Например, трябва да се има предвид, че във водна среда протонът реално съществува като хидратиран протон или т.нар. “хидроксониев йон”

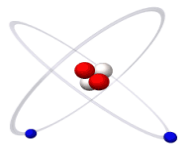


От тук и величината рН се дефинира като отрицателен десетичен логаритъм от концентрацията на хидроксониевите йони: $\text{lg}(-\text{pH}) = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Водата може да играе ролята както на киселина, така



киселина основа



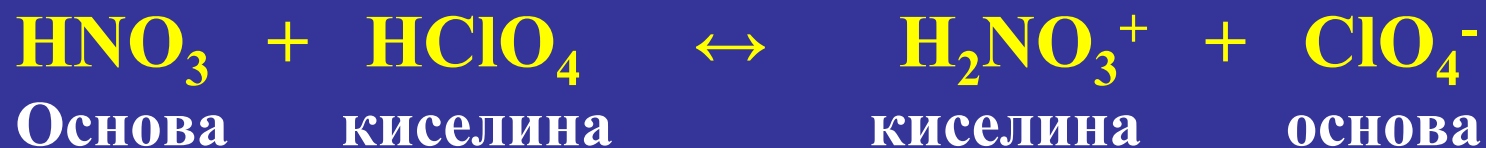
Теория на Брьонстед и Лоури

Теорията на Брьонстед и Лоури обяснява поведението и на неводните разтвори



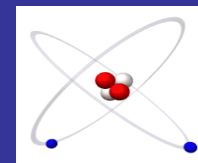
Едно вещество може да бъде основа и без да съдържа OH^- , както се изисква в теорията на Арениус.

В зависимост от условията едно вещество може да се прояви или като киселина или като основа:



Теория на Люис

Най-общата теория за киселини и основи е на **Люис**. Според нея киселина е вещество, което може да приема електронна двойка с образуване на ковалентна връзка, а основата е донор на електронна двойка



Заклучение

И трите теории за киселини и основи подчертават конкуриращия характер на киселинно-основните реакции.

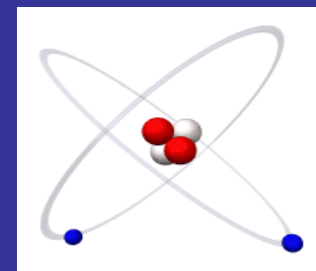
Киселинността се определя от положителния характер на химичната частица, а основността- от нейния отрицателен характер

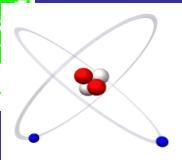


ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

*16 АВТОПРОТОЛИЗА. ЙОННО
ПРОИЗВЕДЕНИЕ НА ВОДАТА.
БУФЕРНИ РАЗТВОРИ.*

*Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg*





Въведение

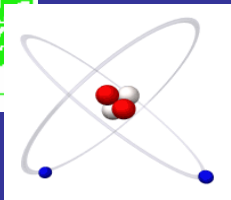
Познати са слаби електролити, които макар и в незначителна степен, се дисоциират и дават йони характерни както за киселини, така и за основи. Такива електролити се наричат амфолити. Типичен амфолит е водата.

Чистата вода, макар и в незначителна степен се дисоцира по уравнението:



Като всеки равновесен процес дисоциацията на водата се характеризира количествено с равновесна дисоциационна константа, чиято стойност е постоянна за дадена температура:

$$K_d = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$



Въведение

Съществуват много съединения, които могат да реагират както с H^+ , така и с OH^- , каквито са хидроксидите на елементите, разположени в периодичната система между типичните метали и типичните неметали около диагонала Al – Bi
[Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Cr(OH)₃ etc]



Йонно произведение на H_2O

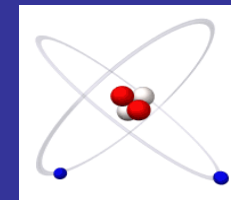


Активността на чистата H_2O е 1 и дисоциацията ѝ е много слаба, но може да се представи:



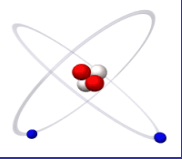
Съгласно закона за действие на масите

$$K_d = [a_{H_3O^+} a_{OH^-}] / a^2_{H_2O}$$



Стойността на тази константа K_d е много малка, което показва че броят на дисоциираните молекули е незначителен. Следователно концентрацията на недисоциираните молекули може да се приеме за постоянна величина и да се включи в стойността на равновесната константа. Тази равновесна константа се бележи с индекс K_w (w от $water$ = вода) и се нарича йонно произведение на водата:

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$$

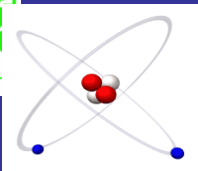


Автопротолиза

Дисоциацията на водата се записва като процес на обмяна на протон между две водни молекули. Благодарение на свойствата си на амфолит, едната водна молекула играе роля на киселина, а другата – на основа:



Следователно хидроксониевият йон H_3O^+ е спрегнатата киселина, а хидроксидният йон OH^- е спрегнатата основа на амфолита вода. Поради това този равновесен процес се нарича процес на **автопротолиза**, а неговата равновесна константа K_w (йонното произведение на водата) се нарича **константа на автопротолиза**.



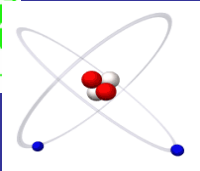
Йонно произведение на H_2O

Концентрациите на H^+ и OH^- са свързани помежду си и тяхното произведение е постоянно число $= 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$.

За чиста H_2O $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ и средата е неутрална

Ако $[H^+] > 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ разтворът има кисел характер, а при $[OH^-] > 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ – основен.

В химическата практика е прието киселинността на средата да се характеризира само с $[H^+]$, като очевидно тази концентрация варира в твърде широки граници, но трябва да се използват малки числа, което е твърде неудобно



pH

За да се избегне това неудобство е въведена величината pH или т. нар. водороден показател или водороден експонент.

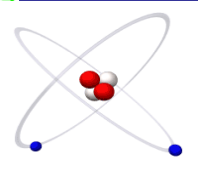
Тази величина се дефинира по следния начин:

$$pH = - \lg [H^+]$$

Следователно в неутрални разтвори $pH = 7$, в кисели - $pH < 7$, а в алкални - $pH > 7$.

В съответствие с теорията на Брьонстед- Лоури величината pH се дефинира като отрицателен десетичен логаритъм от концентрацията на хидроксониевите йони:

$$pH = - \lg [H_3O^+]$$

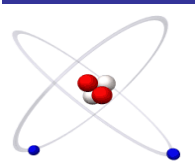


Буферни разтвори

Разтвори, които поддържат сравнително постоянна стойност на киселинността на средата рН при добавяне на неголяма количества киселина или основа, се наричат **буферни разтвори**

Те са смес от слаби електролити (киселина или основа) и тяхна сол със силен протолит (CH_3COOH и CH_3COONa ; NH_4OH и NH_4Cl).

Причина за буферното действие на тези електролити е киселинно-основното равновесие в разтвора, при което се запазват постоянни стойности на дисоциационните константи на киселинност K_a и на основност K_b



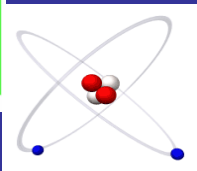
Буферни разтвори

Ако буферният разтвор се състои от слаба киселина HA с ниска стойност на K_a и нейна сол MA , при добавяне на киселина към буфера, дисоциационното равновесие на слабия електролит се измества наляво, за да остане K_a постоянна



Ако се прибавят OH^- с основа, те се свързват с H^+ от разтвора до H_2O и отново pH не се променя.





ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ

*17 НЕУТРАЛИЗАЦИЯ И ХИДРОЛИЗА.
СТЕПЕН НА ХИДРОЛИЗА И
ХИДРОЛИЗНА КОНСТАНТА*

*Проф. Надка Игнатова
nadia_ignatova@abv.bg*



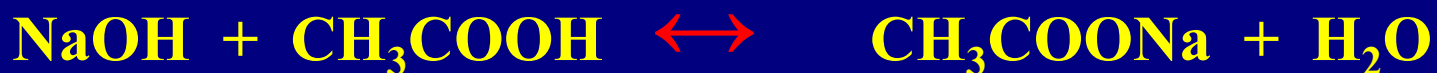
Въведение

Процесът на взаимодействие между киселина и основа до получаване на вода и сол се нарича **неутрализация**.

При силни протолити процесът протича докрай:



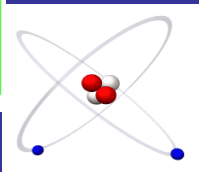
При взаимодействие на силен протолит със слаб, или на два слаби протолита, реакцията не протича докрай и настъпва равновесие:



$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ $\text{pH} > 7$ има цели молекули CH_3COOH

Установяването на равновесие показва, че при разтваряне на солите във H_2O протича взаимодействие до получаване на киселини и основи. Необходимото условие е поне един от електролитите да е слаб.

Обратният на неутрализацията процес на взаимодействие между соли и вода, се нарича **хидролиза**.



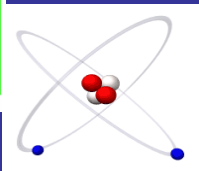
Хидролиза

При хидролиза на сол на слаба основа и силна киселина, в разтвора има цели недисоциирани молекули от слабата основа и рН се понижава:



Степента на протичане на неутрализационния процес зависи от способността на получената сол да взаимодейства с H_2O и да дава обратно киселина или основа. По-точно това зависи от относителната сила на двата слаби електролита - водата и киселината.

В конкретните случаи водата е значително по-слаб електролит, поради което неутрализационният процес протича в значително по-голяма степен, отколкото хидролизата на солта.



Видове соли

Дисоциацията на солите във водни разтвори зависи от техния състав и на тази основа те се разделят главно на три групи:

Нормални соли - при своята дисоциация те дават само един вид катиони (метални катиони, различни от H^+) и един вид аниони (киселинни аниони, различни от OH^-).

Нормалните соли са силни електролити - дисоциацията им протича на една степен и е необратим процес - в разтвора няма цели молекули на солта.





Видове соли

Кисели соли или хидрогенсоли - при тяхната дисоциация освен металните йони, които са в количество равно на концентрацията на солта, се получават и малки количества водородни йони. Незначителната концентрация на последните се дължи на степенната дисоциация на хидрогенни йони на многоосновни киселини. Следователно хидрогенсолите могат да се разглеждат като получени при непълна (частична) неутрализация на многоосновни киселини. Дисоциацията на хидрогенсолите протича в няколко степени, от които първата е на силен електролит, а останалите като слаб електролит. Броят на останалите степени, при които дисоциацията протича като слаб електролит зависи от броя на способните за дисоциация водородни йони в хидрогенаниона: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+$



Видове соли

Основни соли - при дисоциацията си във воден разтвор освен метални катиони и киселинни аниони, те дават и незначителна концентрация от хидроксилни аниони. Следователно основните соли могат да се разглеждат като получени при непълна (частична) неутрализация на многовалентни основи:



Аналогично на хидрогенсолите, основните соли също се дисоциират на степени



Видове соли

Комплексните соли при дисоциацията си дават комплексни йони, които имат сложен състав:



Комплексните йони търпят по-нататъшна дисоциация, която протича в различна степен. Колкото по-малка е степента на дисоциация, толкова по-стабилен е комплексният йон. Така например показаният в горното уравнение комплексен йон е много стабилен. Неговата по-нататъшна дисоциация е незначителна, равновесието практически е напълно изтеглено по посока на комплексния йон и в разтвора концентрацията на йоните на двувалентното желязо и на цианидния йон са нищожни (разтворът не е отровен!) и трудно могат да бъдат доказани.

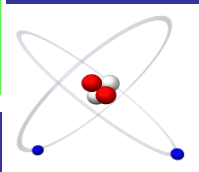


Видове соли

Ако комплексният йон е нестабилен и търпи значителна дисоциация, то такива съединения не се наричат комплексни, а **двойни соли**.

Типичен представител на двойните соли е алуминиевата стипца - $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При дисоциацията на тази сол не се получават комплексни йони, а два вида катиони, различни от H^+ и киселинни аниони:





Степен на хидролиза и хидролизна константа

Степен на хидролиза

$$\beta = \frac{\text{брой хидролизирани молекули}}{\text{общ брой молекули в разтвора}}$$
$$0 \leq \beta \leq 1$$

Хидролизна константа

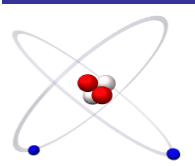


$$K_d = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CN}^-]}$$

За разредени разтвори $K_d [\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = K_h$

K_h - хидролизна константа

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K_d [\text{H}_2\text{O}]$$



Връзка на K_h с други константи

При хидролиза на аниони, съществува следната връзка:

$$K_h = K_w / K_a$$

При хидролиза на катиони, съответно:

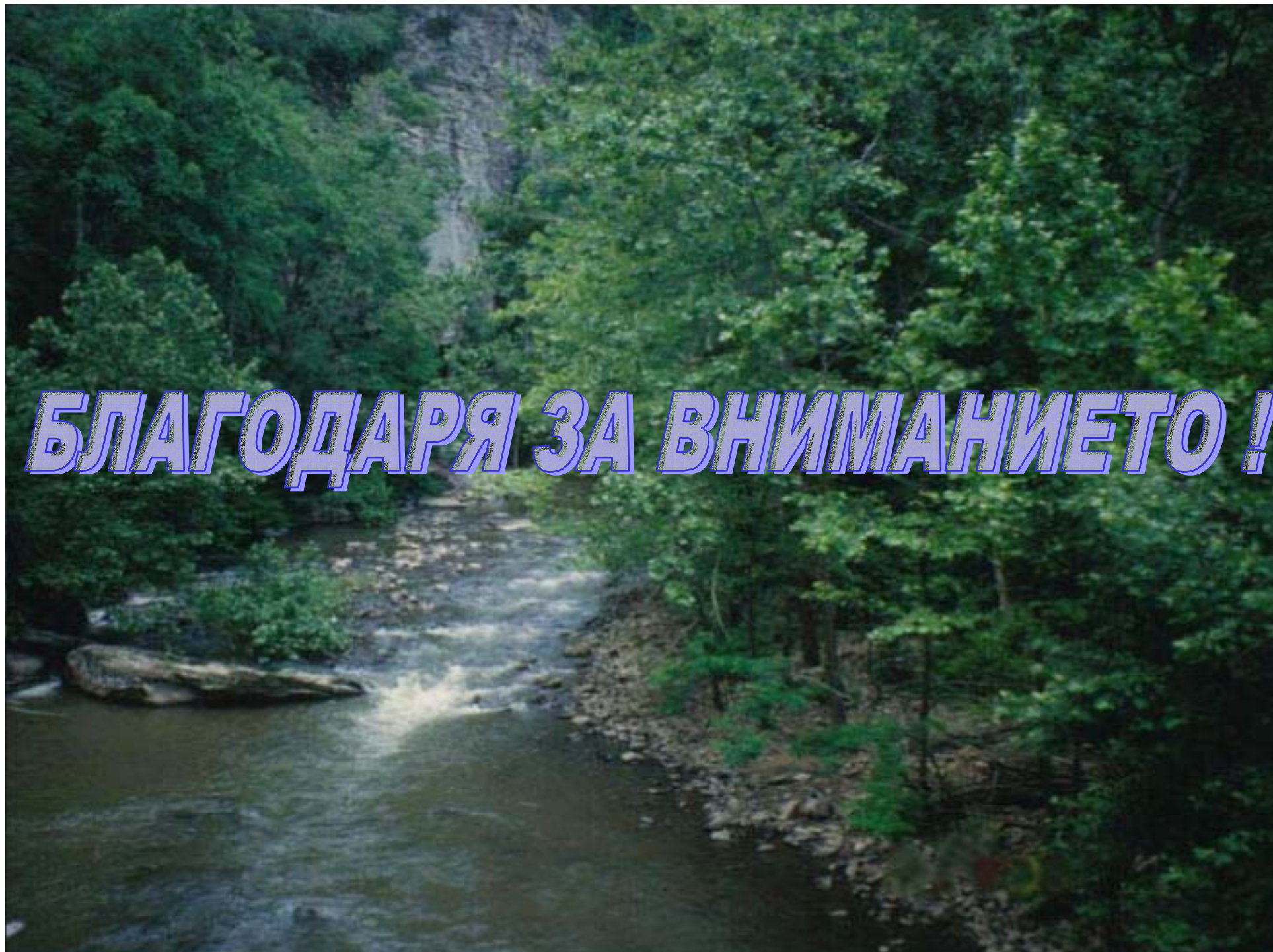
$$K_h = K_w / K_b,$$

където K_h е хидролизната константа

K_a - константа на киселинност

K_b - константа на основност

K_w - йонно произведение на водата



БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО !