

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты – это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

Основание теории образования растворов электролитов положил С.Аррениус. Главным положением этой теории является утверждение о том, что в растворах электролитов происходит процесс распада вещества на ионы, который называется электролитической диссоциацией. Поскольку электролитическая диссоциация является равновесным процессом,



то для описывающей её схемы можно написать выражение константы равновесия, называемой в этом случае **константой электролитической диссоциации**

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

Электролиты при растворении могут диссоциировать на ионы полностью или частично. Для характеристики полноты диссоциации электролита Аррениус ввел понятие **степени диссоциации (α)** – отношение числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы (n), к первоначальному числу его молекул в растворе (N).

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации электролита в растворе зависит от его природы, концентрации, природы растворителя, температуры и присутствия посторонних электролитов.

По способности к диссоциации Аррениус предложил следующую градацию «силы» электролитов

А) **слабые электролиты** ($\alpha < 5\%$): органические кислоты, водный раствор аммиака, вода

Б) **средние электролиты** ($5\% < \alpha < 30\%$): H_3PO_4, H_2SO_3

В) **сильные электролиты** ($\alpha > 30\%$): $HCl, HNO_3, H_2SO_4, NaOH, Ba(OH)_2$ и растворимые соли $NaNO_3,$

KBr

Если в 1 л раствора растворено C молей электролита и степень диссоциации равна α , значит продиссоциировало αC молей электролита и образовалось каждого иона по αC молей. В недиссоциированном состоянии остается

$(C - \alpha C)$ молей КА. Тогда константа диссоциации будет равна:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Данное уравнение выражает *закон разведения Оствальда*. Анализ этого выражения показывает, что с уменьшением концентрации электролита степень диссоциации раствора электролита возрастает и наоборот

Для очень слабых электролитов (при $\alpha \ll 1$), уравнение Оствальда можно записать следующим образом:

$$K_d = \alpha^2 C$$

Константа диссоциации для каждого электролита постоянна при данной температуре, она не зависит от концентрации раствора и характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем выше K_d , тем в большей степени электролит диссоциирует на ионы.

Константы диссоциации слабых электролитов можно найти в справочниках физико-химических величин.

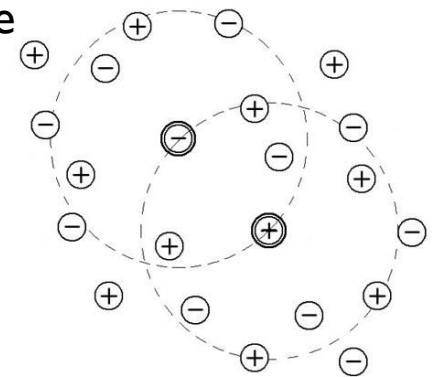
Теория Аррениуса применима только для слабых электролитов.

Для слабых электролитов не учитывается действие электростатических сил между разноименно заряженными ионами. Так как концентрация ионов в растворах слабых электролитов невелика и ионы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга, такое упрощение допускается. Но в растворах сильных электролитов концентрация ионов достаточно высока, а расстояния между ними невелики. Это учтено при создании **теории сильных электролитов** (разработана голландским ученым Петером **Дебаем** и немецким ученым Эрихом **Хюккелем** в 1923-1925 гг.).

Основные положения:

1. Электролиты в растворе полностью диссоциируют на ионы
2. Концентрация молекул электролита не превышает 0,01 моль/л (растворы разбавлены)
3. Каждый среднестатистический ион окружен ионами противоположного знака, с образованием окружающей его ионной атмосферы.

Это межйонное взаимодействие приводит к тому, что движение ионов затруднено. Снижение подвижности ионов уменьшает их степень участия в процессах, происходящих в растворе, создаётся эффект снижения концентрации электролита



Для оценки способности ионов к химическим реакциям в растворах сильных электролитов пользуются понятием активность ионов.

Активность иона (a) –это его эффективная или условная концентрацию, соответственно которой он участвует в реакциях, происходящих в растворе электролита. Между активностью иона и его действительной концентрацией с существует зависимость:

$$a = f \cdot c$$

где f –коэффициент активности, который характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим действиям. При $f < 1$ движение иона в растворе замедлено.

Например, в 0,1 М растворе HCl активность иона H^+ равна 0,0814. Это означает, что в химических реакциях ион водорода действует так, как будто концентрация его составляет не 0,1 моль/л, а только 0,0814 моль/л. Тогда коэффициент активности водорода: $f(H^+) = 0,0814 / 0,1 = 0,814$

На величину коэффициента активности оказывает влияние общая концентрация всех ионов в растворе. Это учитывают с помощью понятия ионной силы раствора электролита

Ионная сила раствора (I) – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе. Равна полусумме произведений молярной концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

$$I = 0,5 \sum (C_i z_i^2)$$

где I – ионная сила раствора, c_i – молярная концентрация того или иного иона в растворе, z_i – заряд иона.

Пример: Рассчитаем ионную силу раствора, содержащего одновременно 0,01 моль BaCl_2 и 0,1 моль NaNO_3 :

$$I = (C(\text{Ba}^{2+}) \cdot 2^2 + 2C(\text{Cl}^-) \cdot 1^2 + C(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + C(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2)$$

Считая, что BaCl_2 и NaNO_3 как сильные электролиты диссоциированы в растворе полностью, можно находим значение I:

$$I = 0,5(0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,13$$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения.

Электропроводность растворов электролитов

Различают две основные группы проводников электрического тока: *проводники первого рода*, электрическая проводимость которых обусловлена электронами (примером могут служить металлы и полупроводники), и *проводники второго рода*, обладающие ионной проводимостью (пример: растворы электролитов).

В отсутствие внешних электрических полей ионы в растворе движутся беспорядочно, при наложении внешнего поля беспорядочность сохраняется, но одно из направлений становится преимущественно (движение к соответствующему электроду). Величина этого движения называется *скоростью движения ионов* (W [м/с])

Скорость движения ионов зависит от напряженности электрического поля, т.е. от градиента потенциала. Скорость движения ионов, отнесенная к единице градиента потенциала называется *абсолютной скоростью движения*. W_+ или W_- [м²/В·с]

Зависят от природы и зарядов ионов. При 25°С наибольшую скорость имеют ионы гидроксония H_3O^+

Скорости движения катионов и анионов не одинаковы, большая доля электричества переносится более быстрыми ионами. Числа переноса показывают какая доля электричества переносится ионами данного вида.

$$t_+ = \frac{W_+}{W_+ + W_-}$$

$$t_- = \frac{W_-}{W_+ + W_-}$$

$$t_- + t_+ = 1$$

Способность растворов электролитов проводить электрический ток характеризуется электропроводностью (или обратной ей величиной сопротивления).

Электропроводность L рассчитывается по формуле:

$$L = I/R = \kappa S/l,$$

где S – площадь поперечного сечения проводника; l – его длина; R – сопротивление; κ – удельная электропроводность.

Удельная электропроводность (κ) – это проводимость раствора, помещенного между электродами, расположенными на расстоянии l м, и площадью 1 м^2 , т.е. это электропроводность 1 м^3 раствора.

Размерность удельной электропроводности – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Для исследования поведения ионов в растворе гораздо удобнее пользоваться не удельной, а молярной электропроводностью (λ).

Молярной электропроводностью называется величина, измеряемая электрической проводимостью объема раствора, содержащего 1 моль вещества и заключенного между двумя параллельными электродами одинаковой формы, находящимися друг от друга на расстоянии l м. При этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержалась молярная масса (1 моль) вещества.

$$\lambda = \kappa/c$$

где c – молярная концентрация раствора, моль/л.

Размерность молярной электропроводности – $\text{м}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$.

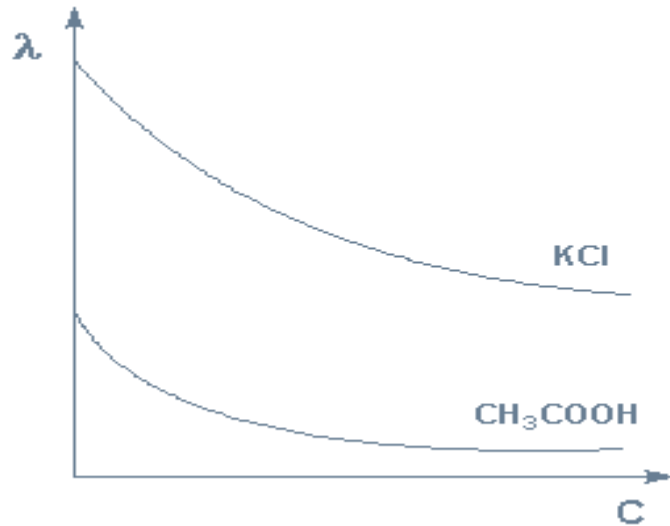
Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов при постоянной температуре

- ▶ При равных концентрациях растворов проводимость растворов сильных электролитов значительно выше, чем слабых, так как в них содержится больше ионов – носителей электричества
- ▶ С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растёт как в растворах сильных, так и слабых электролитов, так как увеличивается количество ионов в растворе
- ▶ Далее с ростом концентрации наблюдается максимум и в области высоких концентраций – уменьшение удельной электропроводности
- ▶ Для сильных электролитов это связано с увеличением вязкости растворов и усилением электростатического взаимодействия между ионами, что уменьшает скорость их движения и, соответственно, удельную электропроводность
- ▶ Для слабых электролитов понижение удельной электропроводности в области высоких концентраций связано с уменьшением степени диссоциации и, следовательно, уменьшением количества ионов

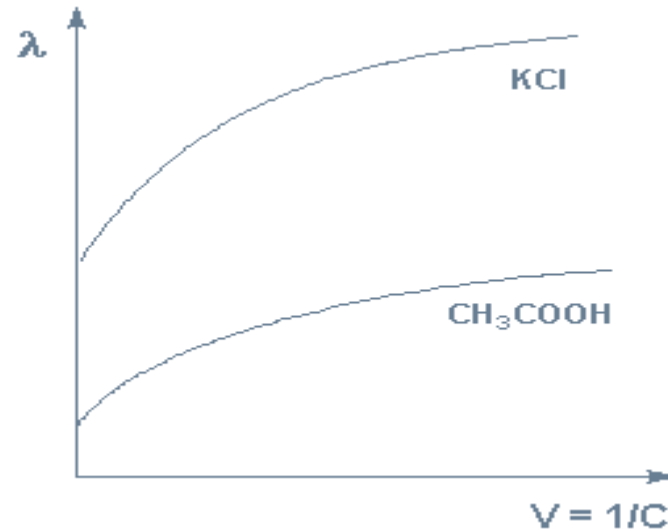


Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации
(1 – H_2SO_4 , 2 – KOH ,
3 – CH_3COOH)

Молярная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации (т.е. с увеличением разведения раствора $V = 1/C$), достигая некоторого предельного значения λ_{∞} , называемого молярной электропроводностью при бесконечном разведении.



Зависимость молярной электропроводности от концентрации.



Зависимость молярной электропроводности от разведения

Для слабого электролита такая зависимость молярной электропроводности от концентрации обусловлена в основном увеличением степени диссоциации с разбавлением раствора. В случае сильного электролита с уменьшением концентрации ослабляется взаимодействие ионов между собой, что увеличивает скорость их движения и, следовательно, молярную электропроводность раствора.

□ Молярную электропроводность раствора связывает с абсолютными скоростями движения катионов и анионов W_+ и W_- уравнение Аррениуса:

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (W_+ + W_-)$$

F- число Фарадея 96500 Кл

$F \cdot W_- = \lambda_-$ подвижность анионов

$F \cdot W_+ = \lambda_+$ - подвижность катионов

$$\lambda = \alpha \cdot (\lambda_- + \lambda_+)$$

Вильгельм Кольрауш показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов каждый из ионов вносит свой независимый вклад, и λ_∞ является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона λ_+ и λ_- (т.н. *подвижностей ионов*), и сформулировал *закон независимости движения ионов*:

Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_\infty = (\lambda_-)_\infty + (\lambda_+)_\infty$$

Закон Кольрауша справедлив и для сильных и для слабых электролитов. С ростом концентрации электролита молярная электропроводность будет зависеть и от степени диссоциации (α , в основном для слабых электролитов) и от электрического взаимодействия между ионами (в основном для сильных электролитов).

Для раствора слабого электролита:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty}$$

Подставляя его в закон разведения Оствальда $K_d = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$, получим:

$$K_d = \lambda \cdot c / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda).$$

Для раствора же сильного электролита аналогичное соотношение приобретает вид:

$$\lambda = f_{\lambda} \cdot \lambda_{\infty},$$

где f_{λ} - коэффициент электрической проводимости, учитывающий межйонные взаимодействия.

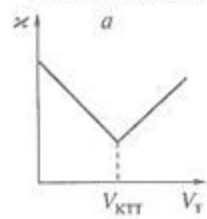
Практическое применение метода измерения электропроводности

Кондуктометрия- метод анализа, снованный на определении электропроводности жидких сред.

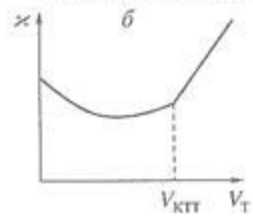
- Измерение степени и константы диссоциации слабых электролитов
- Измерение концентрации кислот и щелочей кондуктометрическим титрованием (суть метода заключается в периодическом измерении электропроводности в процессе титрования. На основании полученных экспериментальных данных строят кривую зависимости: например электропроводности от количества щелочи, пошедшей на титрование)
- Определение растворимости труднорастворимых солей
- Определение влажности кондуктометрическим методом для измерения влажности зерна или почвы.



Титрование
сильной кислоты
сильным основанием



Титрование
слабой кислоты
сильным основанием



Титрование
смеси двух кислот
сильным основанием

