

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Все вещества по способности в растворе или в расплавленном состоянии проводить электрический ток делят на две группы: ***электролиты*** ***и*** ***неэлектролиты.***

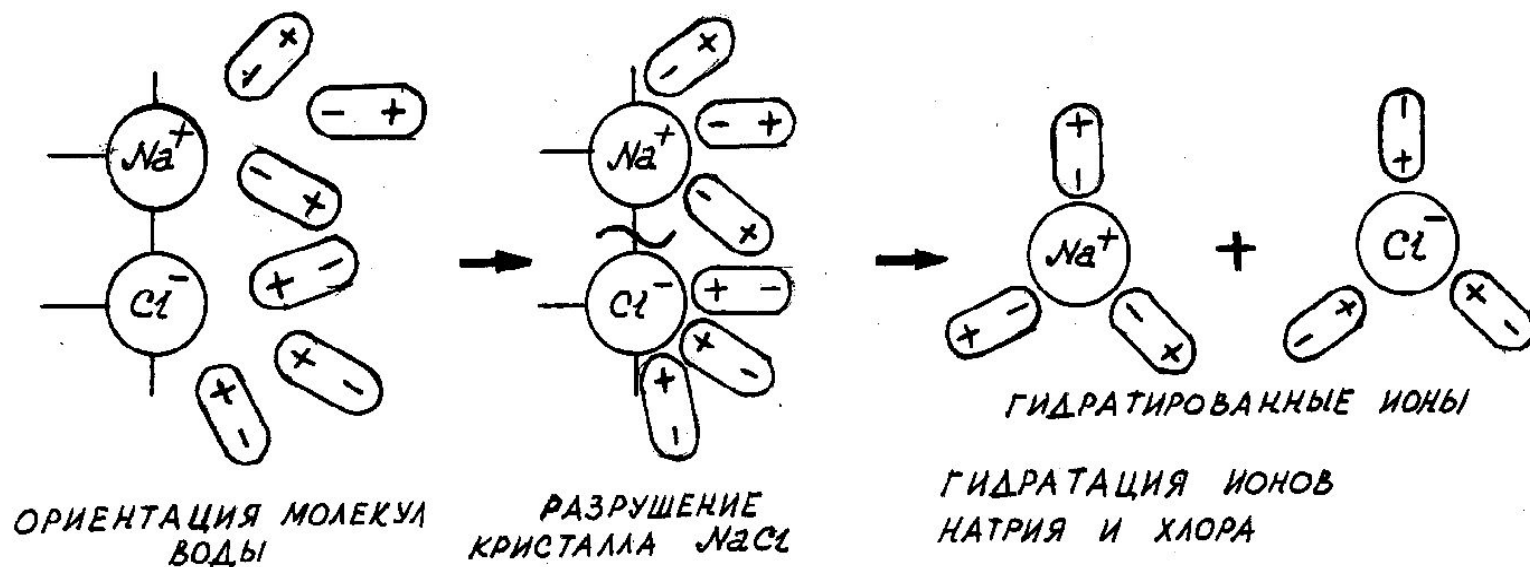
1. Электролитическая диссоциация. Теория Аррениуса и современные представления

Окончательный вариант теории Аррениуса (1887) содержал три основные положения:

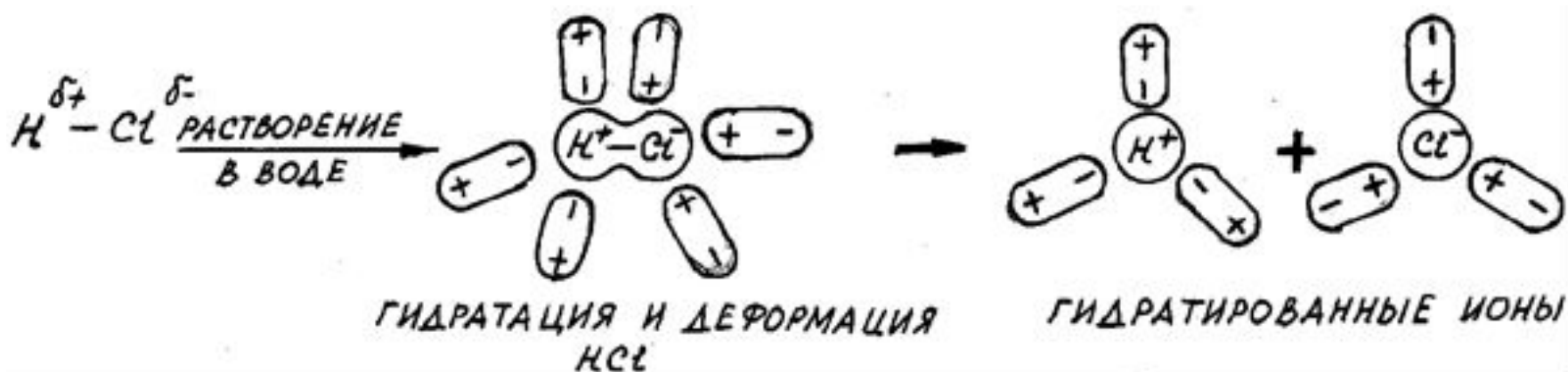
- 1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад-диссоциация молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводящим. Степень диссоциации различна для разных электролитов.**
- 2. Температуры плавления и кипения растворов электролитов зависят не только от концентрации электролита, но и от степени его диссоциации.**
- 3. Для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.**

- Процесс распада вещества на ионы при растворении называется **электролитической диссоциацией**.

Механизм электролитической диссоциации вещества с ионной связью



Механизм электролитической диссоциации вещества с полярной ковалентной связью



2. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

Степень электролитической диссоциации (α) - ЭТО

количество распавшихся на ионы молекул к общему количеству растворенных

молекул

$$\alpha = \frac{\text{Кол-во распавшихся молекул}}{\text{Кол-во растворенных молекул}}$$

•Степень электролитической диссоциации зависит от природы растворителя и растворяемого вещества, температуры и концентрации раствора:

- 1. Чем более полярен растворитель, тем выше степень диссоциации в нем электролита.
- 2. Диссоциации подвергаются вещества с ионной и ковалентной полярной связью.
- 3. Повышение температуры, увеличивает диссоциацию слабых электролитов.
- 4. При уменьшении концентрации электролита (при разбавлении) степень диссоциации увеличивается.

По величине α различают:

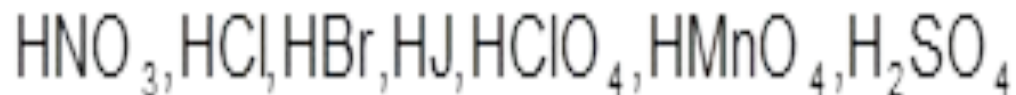
а) ***сильные электролиты*** $\alpha > 0,3$

б) ***электролиты средней силы***
 $0,03 < \alpha < 0,3$

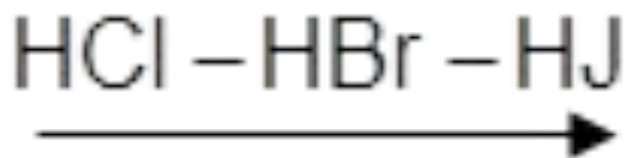
в) ***слабые электролиты*** $\alpha < 0,03$

К сильным электролитам относятся

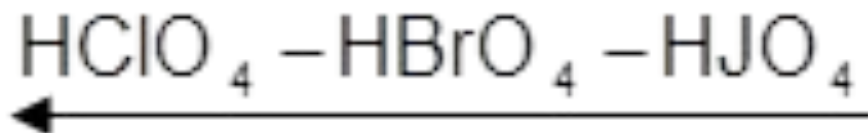
1. Многие неорганические кислоты:



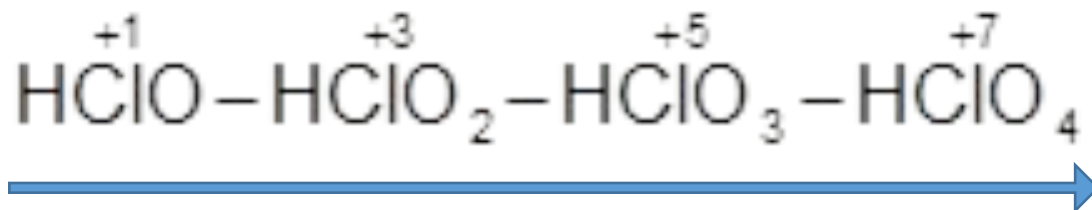
Сила бескислородных кислот возрастает в ряду однотипных соединений при переходе вниз по подгруппе:



Сила однотипных кислородных кислот изменяется в противоположном направлении, так кислота HJO_4 слабее хлорной кислоты HClO_4 - самой сильной из известных кислот.



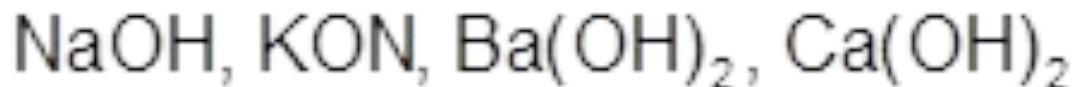
Если элемент образует несколько кислородных кислот, то наибольшей силой обладает кислота, в которой элемент имеет наибольшую степень окисления. Так в ряду кислот



Кислородные кислоты хлора

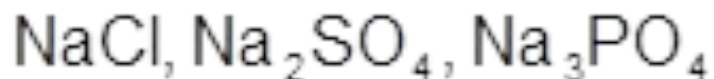
Кислота	Степень окисления хлора	Название кислоты	Название аниона	Сила кислоты (K_d)
HClO	+1	Хлорноватистая	Гипохлорит	Очень слабая ($2,8 \cdot 10^{-8}$)
HClO_2	+3	Хлористая	Хлорит	Слабая ($1,1 \cdot 10^{-2}$)
HClO_3	+5	Хлорноватая	Хлорат	Сильная (~ 10)
HClO_4	+7	Хлорная	Перхлорат	Очень сильная (10^{10})

2. Гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов:



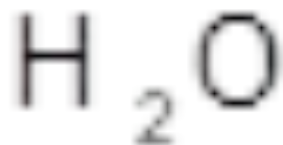
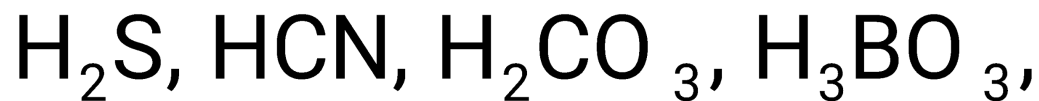
При переходе вниз по подгруппе по мере усиления металлических свойств элементов сила гидроксидов возрастает.

3. Почти все растворимые соли, например



К слабым электролитам относятся

1. Органические кислоты, а также неорганические кислоты, вода



Многокислотные слабые основания, т.е. основания, молекулы которых могут отщеплять два или более гидроксид-ионов OH^- , диссоциируют ступенчато.

2. Основания: неорганические и органические,
например NH_4OH (водный раствор аммиака), $\text{Mg}(\text{OH})_2$,
 CH_3NH_2 .

Амфотерные гидроксиды: $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$,
 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$
глицин и др. аминокислоты $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ и др.

Основные свойства гидроксидов одного и того же элемента в разных степенях окисления усиливаются с уменьшением степени окисления элемента.

Так, основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_2$ выражены сильнее, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

3. **Некоторые соли**, проявляя свойства слабых электролитов, диссоциируют обратимо и в несколько ступеней:



К электролитам средней силы (их немного) относятся:

- некоторые органические кислоты (щавелевая HOOC-COOH ; муравьиная);
- неорганические кислоты: H_2SO_3 , H_3PO_4 , HF

3. Сильные электролиты

Основные положения теории сильных электролитов: В водных растворах сильные электролиты полностью диссоциированы, поэтому даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами довольно велика. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие между ионами, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора.

Например, для раствора K_2SO_4 экспериментально получено значение $\alpha=71\%$, а не 100% .

Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают **кажущуюся степень диссоциации** – величину α с поправкой на межионное взаимодействие.

Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Для сильных электролитов:

□ степень диссоциации – кажущаяся



□ $\alpha_{\text{каж}} \neq 100 \%$

□ $\alpha \uparrow$ с уменьшением конц. (С)

Ионная сила раствора

Поведение иона в растворе сильного электролита характеризуется некоторой функцией от концентрации электролита, которая учитывает различные электростатические взаимодействия между ионами. Эта функция называется **ионной силой раствора** и обозначается **I** .

Закон ионной силы растворов: Ионная сила раствора равна полусумме произведений концентрации C всех ионов в растворе на квадрат их заряда z .

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

- Если в растворе содержатся только однозарядные ионы бинарного электролита, то ионная сила раствора численно равна молярности раствора (для этого в формулу введен множитель $1/2$).
- Если в растворе содержатся несколько электролитов в разных концентрациях, то при вычислении ионной силы учитывается вклад всех ионов.
- Слабые электролиты вносят очень незначительный вклад в ионную силу раствора, поэтому, если они содержатся в растворе, их обычно не учитывают в расчете ионной силы.

Активность ионов — эффективная концентрация с учетом электростатического взаимодействия между ионами в растворе. Активность отличается от концентрации на некоторую величину.

Отношение активности (a) к концентрации вещества в растворе (C) **называется коэффициентом активности: $f_a = a/C$.**

$$a = f_a \cdot C,$$

Коэффициент активности связан с ионной силой соотношением:

$$-\lg f = -0,51z^2 \sqrt{I}$$

где z – заряд иона, f – коэффициент активности.

4. Слабые электролиты. Константа диссоциации

При диссоциации в растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами.

Пример: диссоциация уксусной кислоты



В водном растворе устанавливается равновесие которое количественно характеризуется константой равновесия или *константой диссоциации*.

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

Обозначим концентрации каждого из ИОНОВ:

$$C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = C \cdot \alpha$$

а концентрацию CH_3COOH :

$$C_{CH_3COOH} = (1 - \alpha)C$$

Тогда константа диссоциации:

$$K_{\text{д}} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)}$$

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

где C – молярная концентрация электролита.

Для слабого электролита **$K_{\text{д}}$ – величина постоянная при данной температуре**

Для слабых электролитов
 $\alpha \ll 1$, то $1 - \alpha \approx 1$, $\Rightarrow$

$$K_d = \alpha^2 C$$

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

- это *закон разбавления
Оствальда* для слабых
электролитов

Степень диссоциации возрастает при
разбавлении раствора.

5. Изотонический коэффициент

Свойства растворов электролитов (ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$) отличаются в i раз от неэлектролитов

i – изотонический коэффициент показывает во сколько раз концентрация частиц в растворе больше числа растворенных молекул.

$$i = \frac{\text{общее число всех частиц}}{\text{число растворенных молекул}}$$

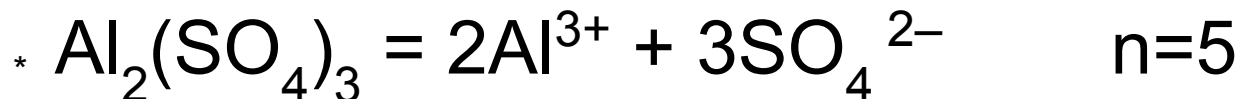
В общем виде: $K_n A_m \rightleftharpoons n \cdot K^{m+} + m \cdot A^{n-}$

$$i = \frac{(n+m) \cdot C \cdot \alpha + (1-\alpha)}{C}$$

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

- связь i и α

n – тах число ионов, на которые может распадаться молекула



Коллигативные свойства растворов электролитов:

$$\Delta P = i \cdot P^{\circ}_1 \cdot X_{\text{в-ва}}$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{Э}} \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_K \cdot C_m$$

$$P_{\text{осм}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T$$

Изотонический коэффициент может быть вычислен как отношение ΔP , $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{затв}}$, $P_{\text{осм}}$, найденных на опыте к тем же величинам, вычисленным без учета диссоциации электролита:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{опыт}}}{\Delta P_{\text{выч}}} = \frac{\Delta T_{\text{затв. (опыт)}}}{\Delta T_{\text{затв. (выч)}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип. (опыт)}}}{\Delta T_{\text{кип. (выч)}}}$$

Вопросы для самостоятельного повторения:

Электропроводность растворов электролитов.
Удельная электропроводность. Эквивалентная электропроводность. Влияние различных факторов на удельную и эквивалентную электропроводности. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении. Закон независимости движения ионов (закон Кольрауша). Практическое применение измерения электропроводности растворов в кондуктометрическом титровании.

Пример:

Вычислить осмотическое давление (17°C) раствора Na_2SO_4 в 1 литре которого содержится 7,1 грамма растворенной соли. Кажущаяся степень электролитической диссоциации соли в растворе равна 0,69 или (69%)