

Равновесие в растворах

———электролитов———

(Электрохимия. Часть 1)

ЭЛЕКТРОХИМИЯ –

это раздел физической химии,
в котором изучается взаимосвязь между электрическими
и химическими явлениями.

Задачи электрохимии:

- **Изучение** структур и свойств **растворов электролитов**
(в равновесных и неравновесных условиях)
- **Изучение электродных процессов**

1.1. Основные положения классической теории электролитической диссоциации

Теория Аррениуса - первая теория электролитической диссоциации

Основные положения:

1.

ВЕЩЕСТВА

(По способности распадаться на ионы)

Электролиты

Не электролиты

Электролитами называются вещества, которые в растворе или расплаве распадаются на ионы – заряженные частицы, способные к длительному самостоятельному существованию.

Процесс распада растворенного вещества на ионы самопроизволен и называется **электролитической диссоциацией**.

2. Диссоциация количественно оценивается величиной степени диссоциации.

Степень диссоциации (α) — это отношение числа диссоциированных молекул к их общему числу в растворе.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ (по степени диссоциации)

**Сила электролита
зависит:**

- от природы растворителя
- от природы электролита

**Степень диссоциации
зависит:**

- от температуры
- присутствия других электролитов в растворе
- концентрации

слабые ($\alpha \leq 0,02$)

средние ($0,02 \leq \alpha \leq 0,5$)

сильные ($\alpha \geq 0,5$)

3. К процессу диссоциации применим закон действующих масс.

Пример. Для 1 валентного электролита АВ с исходной концентрацией С равновесие при диссоциации имеет вид: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

Выражение для константы равновесия (K_d) имеет вид:

$$K_d = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (1.1)$$

Равновесные концентрации при степени диссоциации α **равны:**

$$[A^+] = \alpha C \quad [B^-] = \alpha C \quad [AB] = (1 - \alpha)C$$

Тогда

$$K_d = \frac{\alpha C \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)} \quad (1.2)$$

Выражение (1.2) известно как **«закон разведения» Оствальда**.

Константа диссоциации (или Константа равновесия диссоциации) — это величина, характеризующая данный электролит. $K_d = \text{const}$, при любой концентрации раствора.

Для того чтобы K_d оставалась постоянной величиной при изменении концентрации, **степень диссоциации (α) должна меняться.**

Для расчета степени диссоциации слабого электролита при заданной концентрации раствора по известной константе диссоциации используют уравнение:

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

Решим квадратное уравнение:

$$C\alpha^2 + K_{\text{д}}\alpha - K_{\text{д}} = 0$$

При небольших значениях α ($\alpha \leq 0,1$): $K_{\text{д}} \approx C\alpha^2$; тогда $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$

- **Примечание:** Приведенными упрощенными формулами для расчета можно пользоваться ТОЛЬКО при условии, что концентрация слабого электролита не менее, чем в 100 раз превышает константу диссоциации.

С учетом понятия разведения, **Закон Оствальда** примет следующий вид:

- **Разведение** ($V=1/C$) – это объём раствора, содержащего 1 г-эквивалент растворённого вещества.

Тогда, **Закон разведения Оствальда**

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

(1.3)

Концентрации ионов в растворе:

Концентрации ионов водорода (H^+) и гидроксильной группы (OH^-) служат для характеристики среды (кислая, нейтральная, щелочная).

Водородный (pH) и гидроксильный (pOH) показатели среды:

$$pH = -\lg C_{H^+}^{(1.5)}$$

$$pOH = -\lg C_{OH^-} \quad (1.6)$$

- **Примечание:**

При $pH = 7$ ($C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$ г-ион/л) среда **нейтральная**

При $pH \leq 7$ ($C_{H^+} \geq 10^{-7}$ г-ион/л) среда **кислая**

При $pH \geq 7$ ($C_{H^+} \leq 10^{-7}$ г-ион/л) среда **щелочная**

● Связь степени диссоциации и изотонического коэффициента

До создания теории Аррениуса, **Вант - Гофф ввел понятие изотонического коэффициента (i)**, который показывает во сколько раз увеличивается число частиц в растворах электролитов за счет диссоциации.

Изотонический коэффициент и степень диссоциации связаны соотношением:

$$i = 1 + \alpha \cdot (\nu - 1) \quad (1.7)$$

где ν - число ионов, при диссоциации 1 молекулы электролита

- Для сильных электролитов: $\alpha \rightarrow 1$ и $i \approx \nu$
- Для разбавленных растворов электролитов справедливы соотношения:

для осмотического давления (Π):

$$\Pi = iCRT \quad (1.8)$$

для понижения температуры замерзания ($\Delta T_{\text{зам}}$):

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{крт}} \quad (1.9)$$

для повышения температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}}$):

$$\Delta T_{\text{кип}} = iK_{\text{эбт}} \quad (1.10)$$

где $K_{\text{кр}}$ и $K_{\text{эб}}$ – криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя, m - моляльность раствора электролита.

1.2. Недостатки теории Аррениуса

- Теория Аррениуса **применима**:
 - только для разбавленных растворов слабых электролитов.
- Теория Аррениуса **НЕ применима**:
 - для концентрированных растворов слабых электролитов
 - для сильных электролитов любых концентраций

так как показывает значительные расхождения теоретических значений с экспериментальными данными.

Примечание:

- Для растворов сильных электролитов и концентрированных растворов слабых электролитов степень диссоциации (α) могла принимать значения, превышающие 1 (по теории Аррениуса $\alpha_{\text{max}} = 1$).
- Это обстоятельство нарушало физический смысл величины степени диссоциации, так как означало, что на ионы распадается больше молекул, чем их есть в растворе.
- Поэтому определяемую экспериментально степень диссоциации часто называют *кажущейся степенью диссоциации*.

Основной недостаток теории Аррениуса:

пренебрежение электростатическим взаимодействием ионов в растворе, а также взаимодействием ионов с молекулами растворителя.

Выводы:

- Теория Аррениуса применима к **идеальным растворам** электролитов.
- В идеальных растворах, **ионы находятся друг от друга на больших расстояниях и взаимодействием между ними можно пренебречь.**
- В реальных растворах **взаимодействием** ионов **пренебречь нельзя**; нужно учитывать:
 - увеличение числа частиц за счет диссоциации
 - силы ионного взаимодействия

1.3. Активность и коэффициент активности.

- Понятие **активности** вводится для оценки отклонения реальных растворов от идеальных.

$$a = \gamma c \quad (1.11)$$

- Если в системе **преобладают силы отталкивания**, то создаётся впечатление, что **ионов в растворе больше**. $\gamma \geq 1 \quad a \geq c$
- Если **преобладающее действие оказывают силы притяжения**, то создаётся впечатление, что **ионов в растворе меньше**. $\gamma \leq 1 \quad a \leq c$
- Для идеальных систем, когда **силы взаимодействия практически отсутствуют** или **при равенстве** величин **сил притяжения и отталкивания**, значение активности: $a = c$, так как $\gamma = 1$
- Для анионов и катионов выражение активности примет вид:

$$a_{+} = \gamma_{+} c_{+} \quad (1.12)$$

$$a_{-} = \gamma_{-} c_{-} \quad (1.13)$$

- Если молекула электролита диссоциирует на ν^+ катионов и ν^- анионов, то **общая активность электролита $a_{\text{общ}}$** связана с активностью отдельных ионов соотношением:

$$a_{\text{общ}} = a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-} \quad (1.14)$$

Общее количество ионов, образующихся при диссоциации электролита:

$$\nu = \nu^+ + \nu^- \quad (1.15)$$

- При описании свойств растворов электролитов обычно вводят понятие **средней активности ионов**:

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_{\text{общ}}} = \sqrt[\nu]{a_+^{\nu^+} a_-^{\nu^-}} \quad (1.16)$$

- Связь средней активности ионов со средней концентрацией (средней моляльностью) раствора и средним коэффициентом активности ионов:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (1.17)$$

Моляльная шкала концентраций в термодинамике растворов электролитов

Средние величины коэффициента активности и моляльности представляют собой среднее геометрическое из соответствующих значений для катионов и анионов:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[v]{\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}} \quad (1.18)$$

$$m_{\pm} = \sqrt[v]{m_+^{v_+} m_-^{v_-}} \quad (1.19)$$

Где $m_+ = v_+ m$ – моляльность катиона; $m_- = v_- m$ – моляльность аниона;
 m – моляльность раствора электролита.

$$m_{\pm} = v_{\pm} m$$

Тогда:

$$v_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$$

– коэффициент, зависящий от валентного типа электролита

Значения коэффициентов $\nu_{\pm}$ для разных типов электролитов следующие:

Тип электролита	1,1; 2,2; 3,3	1,2; 2,1	3,1; 1,3	3,2; 2,3	4,1;1,4
$\nu_{\pm}$	1	$\sqrt[3]{4}=1,59$	$\sqrt[4]{27}=2,28$	$\sqrt[5]{108}=2,55$	$\sqrt[5]{256}=3,08$

Для средней активности получаем расчетную формулу:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \nu_{\pm} m \quad (1.20)$$

Выводы:

- Введение понятий о средней активности и среднем коэффициенте активности сводит задачу описания свойств реальных растворов электролитов к нахождению среднего коэффициента активности.
- Данные коэффициенты могут быть найдены экспериментальным путем, а также рассчитаны теоретически (на основании электростатической теории Дебая - Гюккеля при описании свойств реальных растворов электролитов).

1.4. Основы теории электролитов Дебая – Гюккеля

Основные положения теории Дебая – Гюккеля:

- *Раствор электролита* представляет собой **не механическую** смесь катионов и анионов, беспорядочно расположенных друг относительно друга, а является некой упорядоченной системой с определённой структурой.
- *Ионная атмосфера* - совокупность положительных и отрицательных ионов с избытком такого заряда, который противоположен по знаку и равен по величине заряду вокруг выбранного центрального иона (Рис.1).
- *Выбор* центрального иона *является условным*.
- Каждый ион может быть центральным и одновременно входящим в ионную атмосферу других ионов.

При математическом описании теории Дебай и Гюккель получили **уравнение для эффективного радиуса ионной атмосферы** ($1/\chi$ или λ)

$$1/\chi = \lambda = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2(ZF)^2 C} \right)^{\frac{1}{2}} = K \sqrt{\frac{\varepsilon T}{J}} \quad (1.21)$$

где F - число Фарадея;

T - температура;

C - концентрация электролита;

Z - заряд ионов;

ε - диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 - электрическая константа;

J - ионная сила раствора электролита;

K - постоянная.

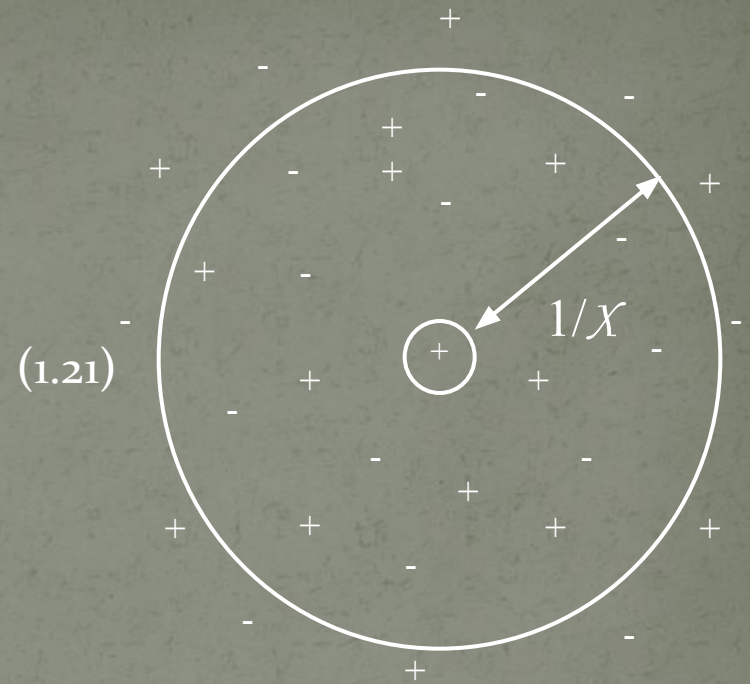


Рис.1. Схема ионной атмосферы

Примечание:

- **Эффективный радиус ионной атмосферы зависит**
 - от концентрации электролита
 - от температуры
 - заряда ионов
 - от природы растворителя
- **Эффективный радиус ионной атмосферы НЕ зависит**
 - от природы ионов.
- При разбавлении раствора электролита, т.е. **при уменьшении концентрации ионов, толщина ионной атмосферы ($1/\chi$) возрастает**. Это приводит к тому, что **ионы** будут находиться друг от друга на большем расстоянии и **практически НЕ взаимодействуют**.

Для малых концентраций: $\gamma = 1$ $\alpha = c$

- **Расчет взаимодействия ионов в электролите, по теории Дебая – Гюккеля, сводится к расчету взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой.**

1.5. Уравнения для среднего коэффициента активности в теории Дебая – Гюккеля

Количественные выражения среднего коэффициента активности зависят от концентрации растворов и носят название **I, II и III приближений**, теории Дебая – Гюккеля.

I приближение теории

- Уравнение связывает средний коэффициент активности ($\gamma_{\pm}$) с ионной силой раствора (J):

$$\lg \gamma_{\pm} = -h Z_+ Z_- \sqrt{J} \quad (1.22)$$

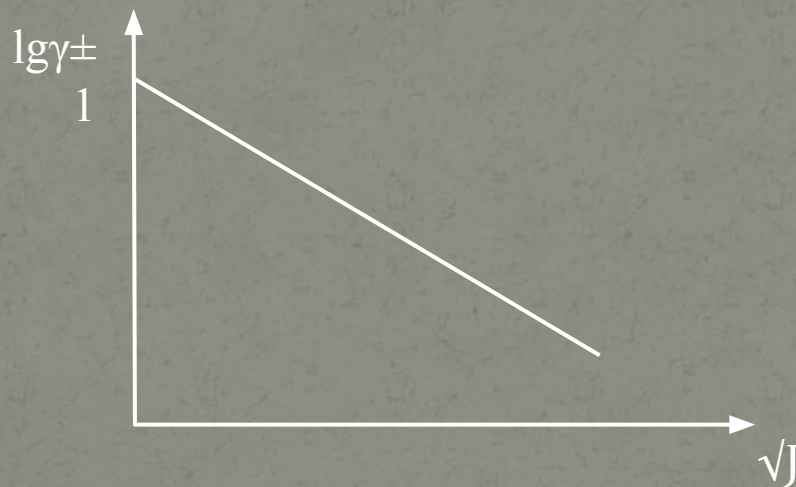
где Z_+ и Z_- - заряды ионов в растворе;

$$h = \frac{1,823 \times 10^6}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}} - \text{постоянная для данного растворителя и данной температуры}$$

Из уравнения (1.22) видно, что **средний коэффициент активности ($\gamma_{\pm}$) зависит от ионной силы раствора**, т.е. от концентрации и заряда всех присутствующих ионов в растворе.

- **С ростом ионной силы коэффициент активности уменьшается**

В координатах: $\lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{J}$ эта зависимость линейна. (рис. 2).



- **Первое приближение** теории Дебая – Гюккеля справедливо лишь для разбавленных растворов с ионной силой $J \leq 0,01$.
- Для таких концентраций раствора размеры ионов можно не учитывать, так как они находятся друг от друга на достаточно больших расстояниях.

II приближение теории

С увеличением концентрации растворов ионы приближаются друг к другу, и возникает необходимость учета размеров ионов:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{h z_+ z_- \sqrt{J}}{1 + aB\sqrt{J}} \quad (1.23)$$

где a – средний диаметр ионов, характеризующий расстояние наибольшего сближения ионов;

B – константа, зависящая от свойств растворителя (часто, $aB \approx 1$).

- Согласно (1.23) зависимость $\lg \gamma_{\pm}$ от $\sqrt{J}$ будет иметь **меньший наклон**, чем по уравнению (1.22).
- **При достаточно больших концентрациях** наблюдается тенденция к некоторому **возрастанию** $\gamma_{\pm}$.
- Уравнение (1.23) **справедливо для растворов**, имеющих ионную силу
- $J \leq 0,1$; т.е. **на порядок выше, чем для I приближения**.

III приближение теории

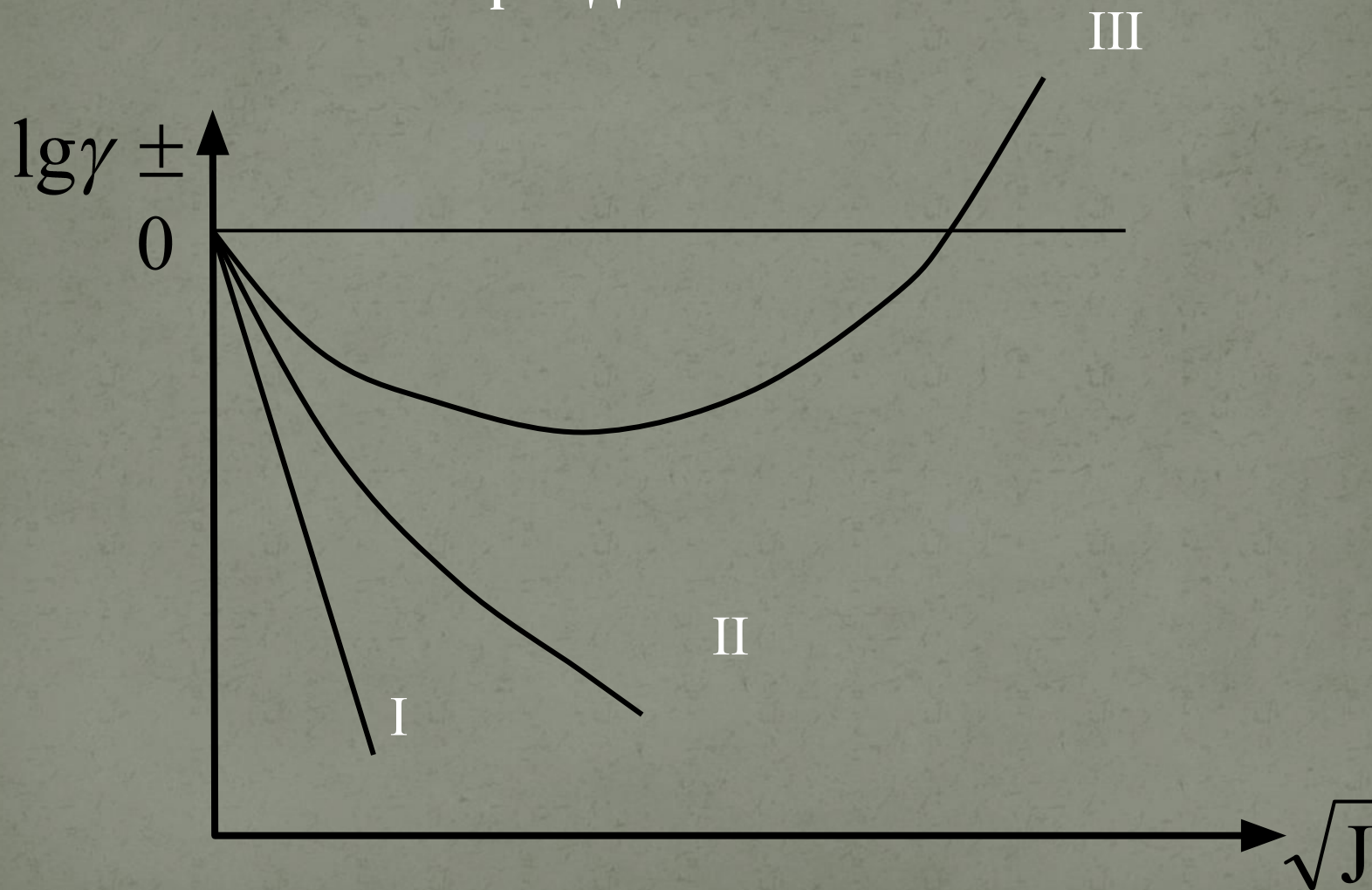
Для концентрированных растворов с ионной силой $J \leq 1$ справедливо III приближение теории, которое отличается от уравнения (1.23) наличием второго члена:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h z_+ z_- \sqrt{J}}{1 + Ba\sqrt{J}} + CJ \quad (1.24)$$

где C – эмпирическая постоянная.

- В таких условиях **молекулы растворителя**, сольватирующие ионы, **приближаются к центральному иону и поляризуются**.
- **Поляризованные молекулы** растворителя **оттесняют ионы** ионной атмосферы, что **эквивалентно увеличению радиуса ионной атмосферы** и, как следствие, **уменьшению взаимодействия центрального иона с ионной атмосферой**. При этом коэффициент активности возрастает.
- Согласно (1.24), $\gamma_{\pm}$, проходя через минимум, вновь достигает 1. В этом случае **происходит уравнивание сил притяжения и сил отталкивания**.

Зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от ионной силы раствора
в соответствии с I, II и III приближениями
теории Дебая – Гюккеля:



Примечание:

- Если разрушаются сольватные оболочки ионов, то в растворе может возникнуть очень сильное отталкивание между ионами и $\gamma_{\pm}$ достигает очень больших значений (до сотен и даже тысяч). Для таких величин расчет $\gamma_{\pm}$ по теории Дебая – Гюккеля не даёт.
- Харнед и Оуэн дополнили уравнение III приближения эмпирическим членом и получили уравнение, воспроизводящее экспериментальные данные до концентрации 4 моль/л:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{h Z_+ Z_- \sqrt{J}}{1 + Ba\sqrt{J}} + CJ + DJ^2 \quad (25)$$

Выводы:

- Теория Дебая – Гюккеля, разработанная для растворов сильных электролитов, оказалась применимой для ограниченного интервала концентраций.
- Для растворов очень высоких концентраций теория неприменима, благодаря чему возникла необходимость создания новой теории, способной описать свойства таких растворов.

1.6. Теория Кузнецовой Е. М.

В теории Кузнецовой энергия взаимодействия ионов описана с позиций ионного кристалла.

- Это позволило получить простые **соотношения для концентрационной зависимости среднего ионного коэффициента активности $\gamma_{\pm}$ сильного электролита** в воде для любого типа зарядности:

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{0,89565 Z_+ Z_- q}{(v_+ + v_-)^{\frac{2}{3}}} m^{\frac{1}{3}} \quad (1.26)$$

где m – моляльность раствора;

$$q = \sqrt{\frac{z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-}{2}}$$

- Уравнение Дебая – Гюккеля можно записать в виде:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,507 Z_+ Z_- q m^{\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

- **Основное различие** уравнений (1.26) и (1.28) **в зависимостях логарифма среднего коэффициента активности от $m^{1/2}$ и $m^{1/3}$.**
- Первоначально было сформулировано **теоретическое описание свойств растворов сильных электролитов законом** (установленным экспериментально) **с зависимостью $\gamma_{\pm}$ от $m^{1/3}$.**
- Позднее был **сформулирован закон корня квадратного ($m^{1/2}$)**, в последующем, наблюдалось противоборство вышеупомянутых двух типов формулировок.

Для описания свойств растворов, **в теории Е.М. Кузнецовой**, использовались современные уравнения, и были получены **зависимости типа корня кубического ($m^{1/3}$)**, которые оказались применимыми для более концентрированных растворов ($J \leq 15$).

Расчетные формулы для электролитов различного типа (по теории Е. М. Кузнецовой)

- Для электролита типа 1,1 (HBr, NaCl)

$$\ln \gamma_{\pm} = - 0,5642 m^{1/3} \quad (1.29)$$

- Для электролита типа 2,1 (CaCl₂)

$$\ln \gamma_{\pm} = - 1,4916 m^{1/3} \quad (1.30)$$

- Для электролита типа 3,1 (AlCl₃)

$$\ln \gamma_{\pm} = - 2,6119 m^{1/3} \quad (1.31)$$

- Для электролита типа 3,2 (Al₂(SO₄)₃)

$$\ln \gamma_{\pm} = - 7,1180 m^{1/3} \quad (1.32)$$

*Таблица экспериментальных и расчетных значений $\gamma_{\pm}$
(по теории Дебая-Гюккеля и теории Кузнецовой).*

m	J	Тип эл-та	$\gamma_{\pm\text{опыт.}}$	$\gamma_{\pm\text{Д-Г}}$	$\gamma_{\pm\text{Кузн.}}$
0,1	1m	1,1	0,770	0,689	0,770
	3m	2,1	0,500	0,275	0,500
	6m	3,1	0,314	0,065	0,298
	15m	3,2	0,035	0,0002	0,037
1	1m	1,1	0,657	0,597	0,675
	3m	2,1	0,500	0,329	0,522
	6m	3,1	0,350	0,233	0,352
2	1m	1,1	0,668	0,540	0,681
	3m	2,1	0,792	0,286	0,822
	6m	3,1	0,825	0,204	0,859

Выводы (Из таблицы расчетных значений $\gamma_{\pm}$):

- теория Е.М. Кузнецовой даёт хорошо согласующиеся с опытными данными результаты расчета $\gamma_{\pm}$, даже в растворах с большой ионной силой.
- теория Дебая – Гюккеля удовлетворительно описывает опытные данные лишь при малых концентрациях.
- с ростом m и J , различие расчетных и опытных данных возрастает.

Электрические явления в биосистемах

Электрохимия изучает закономерности взаимных превращений электрической и химической энергии и процессы, связанные с прохождением электрического тока через живые организмы и биосырье. Наибольшее значение имеют водные растворы электролитов (солей, кислот, щелочей, белков), т.к. H_2O – наиболее распространенный растворитель. В пищевом сырье содержится до 80-90% H_2O . При переработке сырья дополнительно используются растворы электролитов и неэлектролитов (сахара, спирты), а также различные электрофизические способы обработки сырья (СВЧ, гек-сушка и т.д.). В связи с этим электрохимические закономерности надо знать специалистам в любой области мясной, молочной, рыбной, биотехнологической, пищевой и т.д. промышленности.

Примеры:

- 1) Биожидкости и ткани содержат электролиты: NaCl ; KCl ; CaCl_2 ; Na_2SO_4 ; NaH_2PO_4 . При исследовании биосырья необходимо учитывать ионную силу жидкой фазы этого сырья (подбирать, рассчитывать).
- 2) Биожидкости входят в состав *живых организмов* и *биосырья*, которые состоят из клеток и межклеточной жидкости, проводящей электрический ток. Измерение электропроводности тканей и жидкости позволяет оценить качество сырья. Патологические процессы (отмирание и разложение ткани) изменяют электропроводность. По величине электропроводности κ (величины от 10^{-1} - $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (при 25°C $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)):

кровь > лимфа > желчь > мышечная ткань > кость > кожа

- 1) Измерение κ используется для аналитических целей (ФХМА-кондуктометрия), а также нахождения ИЭТ, оценки проницаемости мембран. С целью диагностики и лечения, оценки жизнеспособности тканей пользуются К-коэффициентом, зависящим от сопротивления при разных частотах: $K = R_{10^4} / R_{10^6}$ (10^4 Гц и 10^6 Гц). При отмирании клеток $K \rightarrow 1$, т.е. исчезает избирательность проницаемости клеток.
- 2) Белки, ДНК, РНК являются электролитами ($\alpha \approx 0,24$). Добавление электролита увеличивает плотность заряда и укрепляет структуру ДНК.
- 3) Измерение остаточного R позволяет оценить степень засоленности почвы, содержание воды во влагометрах.