

Лекция №5 Электрохимия

Растворы электролитов

Общие свойства растворов электролитов

Вещества, которые образуют растворы, обладающие ионной проводимостью, называются электролитами.

Электролиты можно разделить на две группы:

- 1) Вещества с ионной кристаллической решёткой, соли, обладают в твёрдом состоянии заметной ионной проводимостью (например, NaCl). В решётках противоположно заряжены ионы притягиваются, что препятствует их разделению в растворителе, например, в воде, ионы притягивают диполи, насыщающие часть их полей \Rightarrow силы притяжения ослаблены. Если энергия взаимодействия диполей падает до величины \sim энергии колебаний в решётке, то решётка расплывается и образуется электропроводимый раствор. Т. е. можно сказать, что при растворении электролита расплывается на ионы происходит потому, что ионы имеют большее сходство к молекулам растворителя, чем друг к другу. Особенно хорошим растворителем является вода с высокой диэлектрической проницаемостью, за счёт чего имеет большую диссоциирующую способность.
- 2) Вещества, имеющие молекулярное строение, например, газообраз. HCl и HBr или жидк. H_2SO_4 . Диссоциация их молекул на ионы происходит лишь в результате химического взаимодействия с молекулами растворителя. В случае кислот или оснований это обмен протонами. В этом случае растворители с кислотными свойствами, легко отдающие протон растворённой молекуле, способствует диссоциации электролитов с осн. свойствами (например растворение ... в воде). Наоборот, растворители с осн. свойствами, легко присоединяющие протон от растворяемой молекулы (растворение HCl в воде) способствует диссоциации ... с кислотными свойствами. Вода легко присоединяет и легко отдаёт протоны, чем и объясняется большая способность воды вызывать диссоциацию соединений молекулярного строения.

Для многих электролитов характерна высокая электропроводность (но невелика по сравнению с металлами). Прохождение постоянного тока через растворы электролитов сопровождается химическими превращениями (электролизом). В этом характерное отличие электропроводности электролитов от электропроводности металлов. В металлах химических изменений не происходит, только выделяется тепло. В электролитах – и то и другое (химические реакции на электродах).

Для растворов электролитов наблюдается ненормально большие (по сравнению с растворами неэлектролитов такой же концентрации) величины осмотического давления, снижение давления пара, увеличение температуры кипения, снижение температуры замерзания для растворов.

Впервые объяснение этих фактов было дано теорией электролитической диссоциации Аррениуса (1887 г.).

По этой теории молекулы растворённого вещества подвергаются в растворе диссоциации на катионы и анионы. Диссоциация молекул на ионы происходит частично и характеризуется степенью диссоциации α .

Степень диссоциации – отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул, введённых в раствор. Может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (полная диссоциация). А зависит от природы растворённого вещества и растворителя, от концентрации раствора и температуры.

Процесс диссоциации обратим. Диссоциация подчиняется закону действия масс. Теория электролитической диссоциации Аррениуса объяснила различие в поведении растворов электролитов и неэлектролитов увеличением числа частиц в последних вследствие диссоциации растворённого вещества на ионы.

Вант-Гофф пришёл к заключению, что электролиты ведут себя так, будто число частиц $>$, чем число молекул растворённого вещества. Для электролитов вводят поправочный множитель для осмотического давления:

$$i = \pi_n / \pi_b - \text{изотопический коэффициент}$$

π_n – наблюдаемое давление; π_b – вычисленное значение.

i увеличивается по мере разбавления электролита. Для растворов, в которых происходит ассоциация молекул растворённого вещества, $i < i_0$.

Силу электролита измеряют с помощью степени диссоциации:

$\alpha < 2\%$ - слабый (CH_3COOH , NH_4OH);

$\alpha \div 2 - 30\%$ - средний (H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$);

$\alpha > 30\%$ - сильный (HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH , почти все соли).

Степень диссоциации: измеряют осмотическое давление, снижение давления пара, снижение температуры замерзания, повышение температуры кипения.

Для бинарного электролита (молекулы распадаются на два иона) (NH_4OH - гидроксид аммония).

$$i = 1 + \alpha.$$

Для разбавленного раствора $\alpha = 1$, $i = 2$.

Сильные электролиты даже в разбавленных растворах не ведут себя как идеальные растворы. Величина α , измеренная различными способами, оказывается различной.

Для объяснения фактов предположили, что сильные электролиты в разбавленных растворах нацело диссоциируют на ионы ($\alpha = 1$) и учесть электростатическое взаимодействие.

Теория межйонного взаимодействия (Дебай и Гюккель, 1923). По этой теории противоположные ионы в растворе притягиваются друг к другу. Электростатическое взаимодействие стремится создать такое их расположение в растворе, когда отрицательные ионы окружают себя оболочкой положительных ионов, и наоборот. Т. о. возле любого иона концентрируются ионы противоположного знака. Поверхностный заряд сферы, в центре которой находится произвольно выбранный ион, имеет избыточный заряд, противоположный по знаку заряду центрального иона. Тепловое движение изменяет картину распределения ионов в этой сфере. В неё входят и её покидают ионы различного знака, вследствие чего число катионов и число анионов в сфере постоянно изменяется. ... радиус ионной атмосферы довольно велик, ... двух соседних ионов пересекаются. \Rightarrow каждый ион в данный момент входит в состав одной или нескольких ионных атмосфер других ионов.

Исходя из представлений о полной диссоциации сильных электролитов, можно будет ожидать, что i для электролита, диссоциирующего на два иона, $=2$ в разбавленных и в концентрированных растворах. Но i , оказывается, зависит от концентрации и с ростом концентрации падает. Т. е. ионы взаимодействуют между собой.

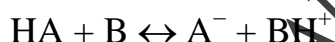
В результате межионного взаимодействия ионы поверхностного слоя втягиваются внутрь раствора, благодаря чему его поверхность частично освобождается от ионов.

Это снижает влияние ионов на испарение растворителя. В связи с этим понижается давление пара (и др. свойств растворов, связанных с давлением пара) будет по сравнению с тем, если бы ионы не действовали друг на друга. Величину межионного взаимодействия в растворах сильных электролитов принято характеризовать осмотическим коэффициентом g :

$$g = \pi / (v\pi_0) = i/v,$$

v – число ионов, на которые распадается молекула; π – наблюдаемое осмотическое давление; $v\pi_0$ – ожидаемое осмотическое давление при полной диссоциации и отсутствие взаимодействия между ионами.

Равновесие в растворах электролитов



константа равновесия реакции

$$k = (C_{A^-} \cdot C_{BH^+}) / (C_{HA} \cdot C_B)$$

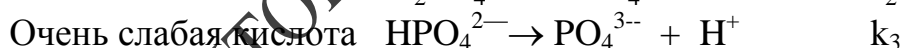
Например, реакция диссоциации уксусной кислоты в водном растворе:



$$k = \frac{C_{H^+} \cdot C_{CH_3COO^-}}{C_{CH_3COOH}}$$

концентрации ионов к недис. мол-л эл-та

Многоосновным коэффициентам свойственен ступенчатый характер диссоциации, и каждая из ступенек диссоциации характеризуется своей константой диссоциации.



$k_1 > k_2 > k_3$ (отщепление второго и третьего ионов H требует большей затраты энергии). Вообще, появление у частицы отрицательного заряда существенно ослабляет ее кислотные свойства.

Константа диссоциации слабого электролита связана со степенью диссоциации. Для бинарного электролита

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

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

$$kC = \frac{\alpha^2 C^2}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} \quad v = 1/c - \text{разведение.}$$



закон разведения Освальда.

При малых степенях диссоциации ($\alpha \ll 1$). $1 - \alpha \rightarrow 1$.

$$kC = \alpha^2 C \Rightarrow \alpha = \sqrt{kC/C}$$

k_c – Const в широком интервале концентраций.

т. е. степень диссоциации обратно пропорциональна $\sqrt{\quad}$ из концентрации.

Диссоциация многих слабых электролитов – эндотермическое ... \Rightarrow Const диссоциации растёт с ростом температуры.

Const диссоциации является критерием силы электролитов.

$k > 10^{-2}$ – сильная.

$k \div 10^{-2} - 10^{-4}$ – средней силы (H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

$k \div 10^{-5} - 10^{-9}$ – слабая (NH_4OH , CH_3COOH).

$k < 10^{-9}$ – очень слабая.

В концентрированных растворах слабых электролитов и в растворах сильных электролитов из-за межйонного взаимодействия и взаимодействия ионов с растворителем наблюдается изменение k_c от ν (разведение).

Для растворов сильных электролитов можно пользоваться только понятием «кажущихся» α . Тогда наблюдающееся отклонение от закона действия масс может быть компенсированы введением «эффективной концентрации». Если «эффективную концентрацию» подставить в выражение для Const диссоциации, то можно будет применять закон действия масс к растворам сильных электролитов.

Эффективная концентрация – активность.

$$k_A = a_+ a_- / a$$

a_+ , a_- и a – активности ионов и электролита.

k_A – термодинамическая Const диссоциации. Постоянна в широком интервале концентраций раствора.

$$a = \sigma \cdot c$$

σ – коэффициент активности элемента. Множитель, введение которого в уравнение для идеальных растворов позволяет применять эти выражения для конечной оценки равновесия в реальных растворах. Измеряется экспериментально, в разбавленных растворах $\rightarrow 1$.

Свойства раствора данного элемента в смеси электролитов зависит от концентрации всех ионов, присутствующих в растворе.

Для характеристики суммарного действия ионов в электрохимии вводят понятие ионной силы раствора

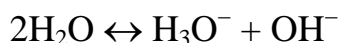
$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c n^2$$

полусумма произведений концентраций всех ионов на квадрат их валентности.

Правило ионной силы: коэффициент активности данного электролита для растворов, имеющих одну и ту же ионную силу, независимо от природы электролита.

Диссоциация воды

Особо чистая дистиллированная вода характеризуется небольшой величиной удельной электропроводности ($\kappa = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C), которая указывает на небольшую концентрацию в воде ионов, образующихся по следующей наиболее вероятной схеме



Обычно уравнение диссоциации воды записывают в более простом виде:



Тогда Const диссоциации

$$k = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

В связи с малой степенью диссоциации воды ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ при 25°C) активности ионов можно заменить их концентрациями C_{H^+} и C_{OH^-} , а концентрацию недистиллированной воды принять Const и $= 55,6$ г/моль.

Для этого 1 молекулу H_2O растворим как растворитель, а другую – как ионизированную кислоту. В 1 л содержится $1000/18 = 55,6$ моль воды.

$$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 55,6 \text{ моль/л.}$$

Тогда

$$k \cdot \text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = \text{C}_{\text{H}^+} \cdot \text{C}_{\text{OH}^-} = k_w - \text{ионное произведение воды.}$$

$$k_w = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^\circ\text{C.}$$

Ионное произведение – величина const; \Rightarrow любой рост концентрации H^+ вызывает пропорциональное снижение концентрации OH^- , и наоборот.

В кислой среде активность $a_{\text{H}^+} >$, чем в чистой среде, а в щелочной - $<$. Для характеристики кислотности введём рН.

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+})$$

(lg, т. к. рН может изменяться в очень широких пределах)

В сл. разб. р-ров $a \leftrightarrow C$.

$$\text{pH} = -\lg(\text{C}_{\text{H}^+})$$

Рост рН позволяет количественно характеризовать активную кислотность среды от сильно кислотных ($\text{pH} < 7$) через нейтральные ($\text{pH} = 7$) до сильно щелочных ($\text{pH} > 7$). Почему 7?

В чистой воде концентрации ионов H_3O^+ и OH^- должны быть равны (раствор должен быть электронейтрален).

$$\text{C}_{\text{H}^+} = \text{C}_{\text{OH}^-} = \sqrt{k_w} = 10^{-7} \text{ моль/л (при } 25^\circ\text{C) pH} = 7,0.$$

Если ввести в раствор некоторое количество сильной кислоты, которая полностью ионизируется, то концентрация ионов H^+ будет = концентрации кислоты.

Пример. Раствор хлороводорода, содержащий 36,5 мг HCl в 1 л, т. е. 10^{-3} моль/л HCl , будет иметь концентрацию H^+ 10^{-3} моль/л, $\Rightarrow \text{pH} = 3,0$. Вводя в раствор щёлочь, можно получить раствор с определённой концентрацией OH^- .

$$\text{Пример. } 40 \text{ мг/л NaOH} \Rightarrow c = 10^{-3} \text{ моль/л. pH} = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \Rightarrow \text{pH} = 11,0.$$

Рассмотрим более общий случай, когда в раствор вводится кислота и основание (сопряжённые). Поскольку любая реакция обратима, то кислота, отдав свой протон, превращается в частицу, способную принять этот протон обратно, т. е. в основание. Аналогично любое основание становится кислотой. Поэтому говорят о паре «сопряжённая кислота – основание». $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$; $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$; $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$; CH_3COOH и CH_3COO^- .

Если кислота сильная (охотно отдаёт протон), то образовавшееся основание неохотно его принимает. Поэтому сильная кислота \leftrightarrow слабо сопряжённое основание, и наоборот.

Рассмотрим диссоциацию уксусной кислоты

$$k_c = \frac{\text{C}_{\text{H}^+} \text{C}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\text{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} - \text{константа диссоциации уксусной кислоты.} \quad (*)$$



Буферные растворы имеют свойство сохранять определённую концентрацию водородных ионов при разбавлении, а также при добавлении кислот или оснований. Это свойство называется буферным свойством.

Буферные растворы содержат слабые кислоты или основания и их соли. Чтобы получить буферный раствор уксусной кислоты, введём туда ацетат Na. Тогда диссоциация уксусной кислоты будит почти полностью подавлена введением NaCH_3COO . Соль полностью диссоциирована ($\alpha = 1$).

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{соли}}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{кислоты}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg(C_{\text{соли}}/C_{\text{кислоты}}) \quad \text{из (*)}$$

$$\text{pH} = -\lg(k_a) - \lg(C_{\text{кислоты}}/C_{\text{соли}})$$

(зависит от отношения, т. е. не меняется при разбавлении).

Добавление в известных пределах к буферному раствору кислоты или щёлочи незначительно изменяет pH раствора. pH измеряется с помощью индикаторов.

Электропроводность растворов электролитов.

Электропроводность растворов электролитов зависит от скорости движения ионов в электрическом поле.

$$I = U/R; R = \rho \cdot l/S$$

ρ -- удельное сопротивление проводника длиной $l = 1 \text{ см}$; $S = 1 \text{ см}^2$.

Для электролитов удобнее через удельную электропроводность:

$$\kappa = 1/\rho; i = I/S \text{ -- плотность тока.}$$

$E = U/L$ -- напряжённость поля = падению потенциала на единицу длины.

$$iS = EI = \kappa S/l \Rightarrow i = \kappa E$$

Удельная электропроводность определяется количеством электричества, проходящего за 1 секунду через 1 см^2 поперечного сечения проводника длиной 1 см, при напряжённости поля, $= 1 \text{ В/см}$. Хаар-т электропроводность 1 см^3 раствора.

$$\kappa = i/E = 1 \cdot I/(SU) = 1/(SR) = [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}]$$

κ зависит от концентрации электролита.

Проводимость электролитов чаще характеризуется эквивалентной электропроводностью.

$$\lambda = \kappa \cdot \nu, \nu \text{ -- разведение.}$$

Эквивалентная электропроводность λ растёт с разбавлением растворов, достигая для каждого электролита ... величины λ_∞ при бесконечном разбавлении. По теории электролитической диссоциации Аррениуса, эквивалентная электропроводность при данном разведении раствора \sim степени диссоциации электролита:

$$\lambda = k \cdot \alpha, k \text{ -- коэффициент пропорциональности.}$$

При достаточно большом разбавлении наступает полная диссоциация электролита ($\alpha = 1$) и эквивалентная электропроводность достигает своего максимального значения.

$$\lambda_\infty = k \Rightarrow \lambda = \lambda_\infty \cdot \alpha$$

$\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ -- можно определить степень диссоциации электролита в растворах по их электропроводности.

Для сильных электролитов

$f\lambda = \lambda/\lambda_\infty$ – кажущаяся степень диссоциации, или коэффициент электропроводности.

В сильных электролитах изменение эквивалентной электропроводности растворов с разбавлением связано с изменением межйонного взаимодействия. Под влиянием приложенных потенциалов равномерность распределения ионов в ионной атмосфере нарушается, центральный ион и противоионы атмосферы начинают двигаться в противоположных направлениях и благодаря возникновению тормозящих сил снижается подвижность ионов. В более концентрированных растворах подвижность также снижается благодаря частым столкновениям катионов и анионов, движущихся в электрическом поле в противоположных направлениях. При больших разведениях межйонное взаимодействие незначительно и ионы движутся с максимальными скоростями, не зависимо от дальнейшего разведения.

Электропроводность зависит от природы растворителя. Растёт в растворителях с большим ионизированным действием растворителя.

Электропроводность растворов с ростом температуры растёт. С ростом температуры быстро снижается вязкость жидкостей и растёт скорость движения ионов.

$$\lambda_t = \lambda_{18} [1 + b(t - 18)]$$

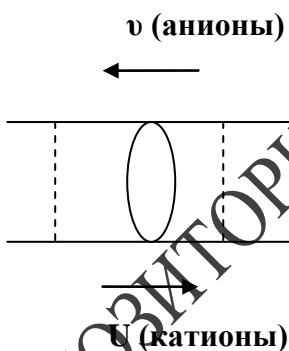
– зависимость эквивалентной электропроводности от температуры.

λ_{18} – электропроводность при 18 °С; b – температурный коэффициент. Может быть найдена измерением λ при 18 °С и при некоторых других температурах.

Электропроводность – важная характеристика растворов. Измеряя электропроводность, можно измерять концентрации растворов веществ, растворимость трудно растворимых солей и т. д.

Перенос электричества ионами.

Подвижность ионов



Цилиндрическая трубка, $S = 1 \text{ см}^2$, раствор бинарного электролита, концентрация ионов C (моль/л).

α – степень диссоциации электролита.

Пусть через раствор проходит электрический ток, напряжённость поля $\vec{E} = \text{const}$.

Допустим, что скорости движения $\sim E$. Подсчитаем количество электричества, переносимое через сечение трубки в 1 см^2 .

Количество катионов = содержится в трубке длиной U . Т. к. концентрация ионов = $\alpha \cdot C$, каждая моль переносит F кулонов электричества.

$U \cdot \alpha \cdot C \cdot F$ – катионы;

$v \cdot \alpha \cdot C \cdot F$ – анионы.

$$i = i_n + i_a = U \cdot \alpha \cdot C \cdot F + v \cdot \alpha \cdot C \cdot F = \alpha \cdot C (F_U + F_v)$$

$l_k = F_U$ – подвижность катиона; $l_a = F_v$ – подвижность аниона.

$$n_k = i_k/i = dC \cdot F_U / (d\eta \cdot F(U + v)) = U/(U + v) = l_k/(l_k + l_a) \text{ – число переноса.}$$

$$n_a = l_a/(l_k + l_a) \text{ – число переноса.}$$

Числа переноса – доли электричества, перенесённые катионами n_k и анионами n_a .

$$n_k / n_a = U/v = I_k / I_a$$

отношение числа переноса катионов к числу переноса анионов = отношению абсолютных скоростей катионов и анионов.

Подвижности ионов зависят от размеров и степени гидратации ионов. подвижности в ряду щелочных металлов Li^+ , Na^+ , K^+ растёт, хотя растут радиусы ионов. Противоречие объясняется тем, что степень гидратации растёт от Cs^+ к Li^+ . Подвижность зависит от температуры и природы растворителя.

Гидролиз

При растворении в воде солей слабых кислот или слабых оснований происходит их разложение на свободную кислоту и основание – гидролиз.



$$k = C_{MOH} \cdot C_{HA} / (C_{MA} \cdot C_{H_2O}) - \text{const равновесия.}$$

$$k_h = k_{H_2O} = C_{MOH} C_{HA} / C_{MA} - \text{константа гидролиза.}$$

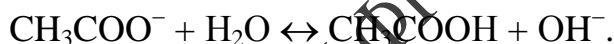
(концентрация воды почти const).

Пусть раствор содержит 1 моль соли MA в v метрах; гидролитически распалась часть X; соли осталась $(1 - X)$;

$$C_{MA} = (1 - X)/v; C_{MOH} = C_{HA} = X/v.$$

$$k_h = X^2 / (1 - X)^v; \quad X - \text{степень гидролиза.}$$

Рассмотрим реакцию гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания (ацетат натрия).



$$k_h = C_{CH_3COOH} \cdot C_{OH^-} / C_{CH_3COO^-} \quad (*CH^+)$$

$$k_h = C_{CH_3COOH} / (C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+})$$

$$C_{H^+} + C_{OH^-} = k_w / k_{\text{кислоты}}$$

$$k_h = 1,008 \cdot 10^{-14} / (1,85 \cdot 10^{-5}) = 5,9 \cdot 10^{-10} - \text{const мала. Гидролиз незначителен.}$$

Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты (например, NH_4Cl).

$$k_h = k_w / k_{\text{основания}}$$

Соль слабого основания и слабой кислоты

$$k_h = k_w / (k_{\text{основания}} \cdot k_{\text{кислоты}})$$

Гидролиз некоторых солей настолько велик, что они не могут существовать в растворах (ацетат аммония, углекисл. и сернист. Al).

Степень гидролиза зависит от pH среды и разбавления.

Гидролиз солей многоосновных кислот, а также солей с многовалентными катионами большей частью остаются на первой ступени с образованием кислых или основных солей.



В разбавленных растворах – следующая ступень

