

Растворы сильных электролитов.

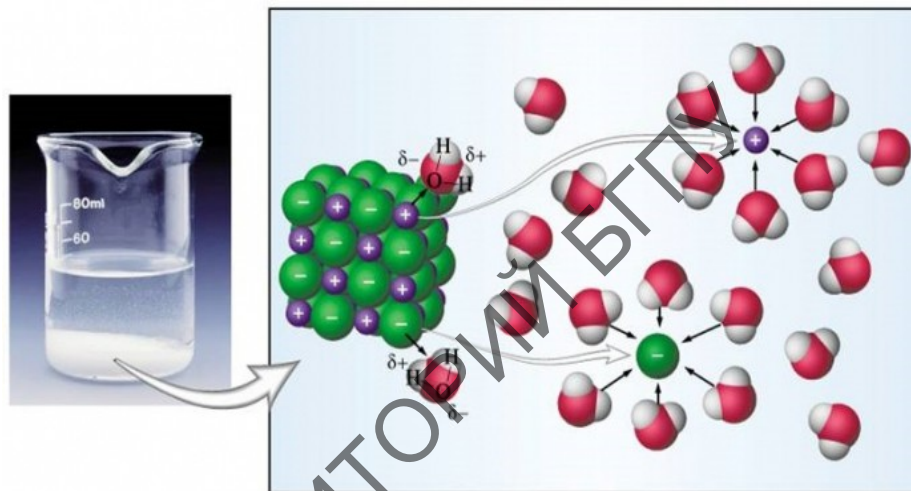
Растворы сильных электролитов. Основные положения теории сильных электролитов. Коэффициент активности. Ионная сила растворов. Предельный закон Дебая-Хюккеля. Электропроводность растворов электролитов. Подвижность ионов. Закон Кольрауша. Кондуктометрия.

Сильные электролиты

Диссоциируют полностью или почти полностью

Класс	Примеры
Соли	Практически все
Основания	Неорганические: гидроксиды металлов групп IA и IIA (кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$); $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амф. Органические: четвертичные аммониевые основания $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$, гуанидин $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$
Кислоты	Неорганические: HClO_4 , HClO_3 , HCl , HBr , HI , HNO_3 , HMnO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (редкие примеры сильных двухосновных кислот!), все комплексные кислоты ионного строения ($\text{H}[\text{BF}_4]$, $\text{H}[\text{SbF}_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и т.д.) Органические: сульфокислоты RSO_3H , алкилсульфаты ROSO_3H

Снижение электропроводности при увеличении концентрации сильного электролита



Значительное межмолекулярное взаимодействие приводит к тому, что ионы в растворах не вполне свободны, а их движение затруднено

Снижение подвижности ионов уменьшает степень их участия в процессах, протекающих в растворе, создавая эффект уменьшения их концентрации

Ион-ионное взаимодействие



**Петер
ДЕБАЙ
(Debye)
1884-1966**

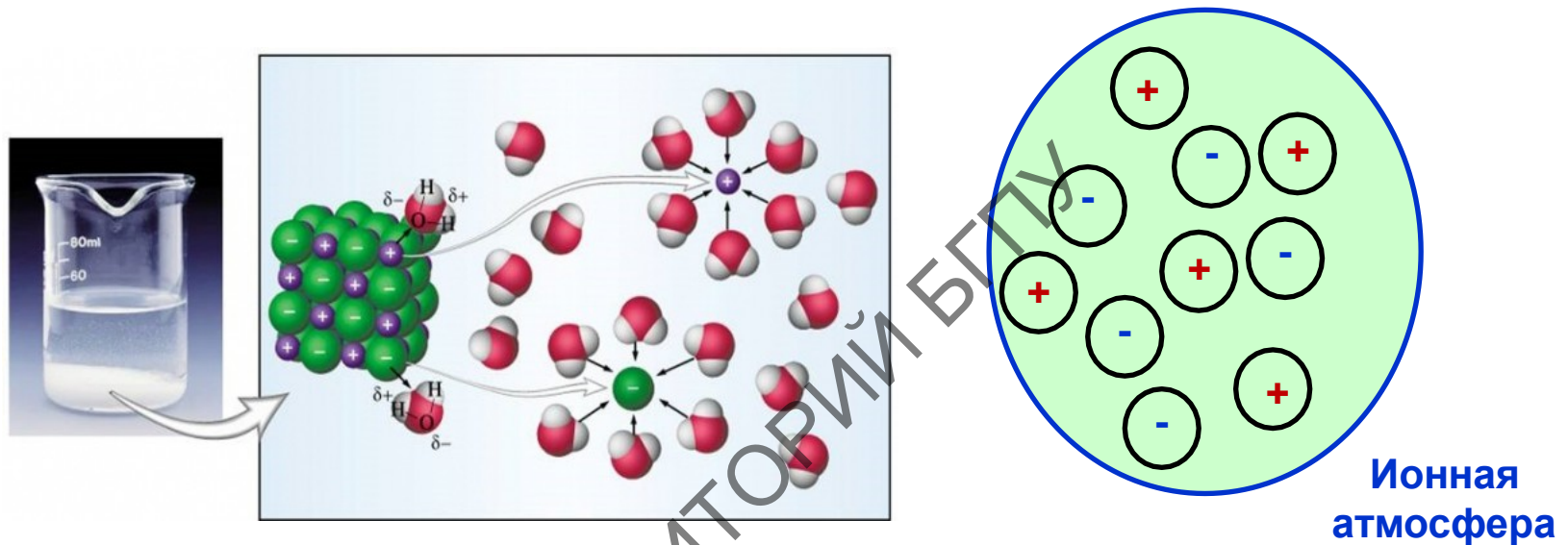


**Эрих
ХЮККЕЛЬ
Hückel
1896-
1980**



**Ларс
Онзагер
(1903-1976)**

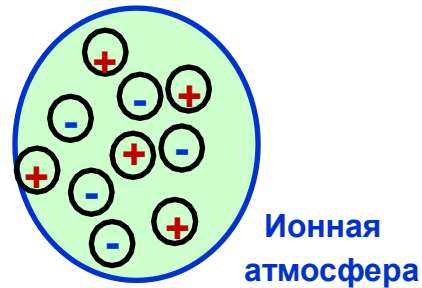
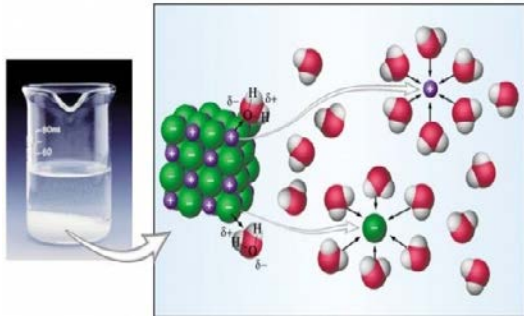
Теория сильных электролитов, 1923 г.



Дебайи Хюккель, предложили модель, которая легла в основу
теории сильных электролитов:

Основные постулаты

1. Электролит полностью диссоциирует, но в сравнительно разбавленных растворах ($C = 0.01$ моль·л⁻¹)
2. Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован. Это окружение называется ионной атмосферой



При электростатическом взаимодействии ионов противоположных знаков необходимо учитывать влияние ионной атмосферы

При движении катиона в электростатическом поле ионная атмосфера деформируется – сгущается перед ним и разрежается позади него

Активность – эффективная концентрация иона X_i , соответствующая которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов учитывает все виды взаимодействия между ионами

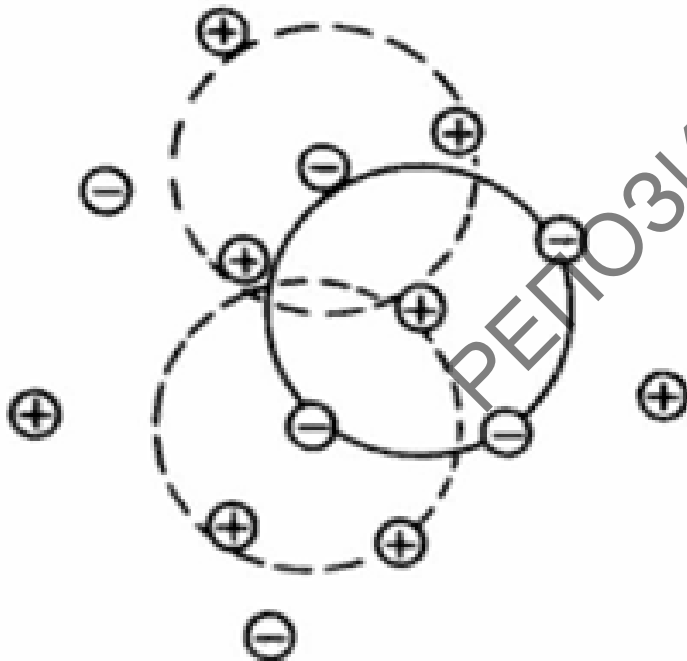
Коэффициент активности иона показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита

АКТИВНОСТЬ

Кажущаяся концентрация ионов с учетом электростатического взаимодействия

$$a_x = \gamma_x C_x$$

γ_x - коэффициент активности
 $0 < \gamma_x < 1$



Почему?

Ионная атмосфера
снижает подвижность
ИОНОВ

- Значение коэффициента активности иона зависит от:

- ***1. концентрации этого иона***

- При переходе от бесконечно разбавленных растворов к более концентрированным γ вначале уменьшается из-за увеличения межйонного взаимодействия, а при концентрации раствора, близкой к 1 моль/ли выше, значение γ начинает возрастать и может даже превысить 1, т. е. активность иона в растворе становится больше его истинной концентрации

- ***2. температуры***

- С повышением температуры γ увеличивается, так как возрастает подвижность иона не только за счет увеличения скорости движения всех частиц в растворе, но и в результате частичного разрушения гидратного слоя вокруг него

3. концентрации других ионов

Ионная сила раствора сильно возрастает при наличии в нем многозарядных ионов

Сопоставление свойств растворов сильных электролитов можно проводить только тогда, когда ионные силы одинаковы



*Гилберт
Ньютон*

- **Справедливость модели Дебая-Хюккеля** только для разбавленных растворов обусловлена следующими причинами :
- Предположение, что заряд ионов размазан в ионной атмосфере, выполняется только, когда можно пренебречь собственным объемом ионов, т.е в разбавленных растворах, и только в этих условиях справедливо уравнение Пуассона.
- Распределение Больцмана с дополнительным условием также справедливо только в разбавленных растворах.
- Не учитывается изменение диэлектрической проницаемости раствора.
- Ионы рассматриваются как материальные точки, что справедливо только в разбавленных растворах.
- Учитывается только кулоновское взаимодействие и игнорируются другие виды взаимодействия (ион-дипольное, образование ассоциатов, комплексов и т.п.).
- Во втором приближении Дебай и Хюккель учли собственные размеры ионов :

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|Z_+ \cdot Z_-| h \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$$

где a по своему физическому смыслу соответствует расстоянию, до которого могут сближаться электрические центры двух ионов, однако сольватация делает эту величину неопределенной, поэтому она подбирается по экспериментальным данным

Для более высоких концентраций можно предложить следующую форму уравнения :

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{|Z_+ \cdot Z_-| h \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} + CI$$

Ионная сила растворов

- Активность (эффективная концентрация) ионов какого-то одного вида из-за их взаимодействия зависит от *общего содержания* ионов в растворе.
а) В качестве меры этого общего содержания ионов используют ионную силу раствора:

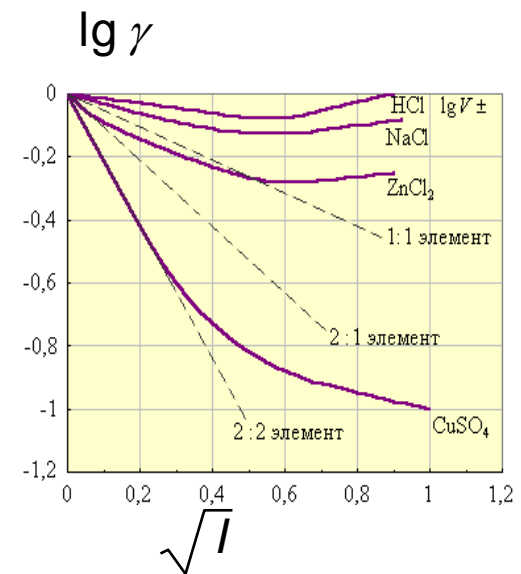
$$I \equiv 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad [A] = [c] = \frac{\text{моль}}{\text{л}} (M), \quad \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$$

- c_i концентрации ионов
- Z_i зарядов

Возведение z_i в квадрат необходимо для устранения влияния знака заряда.

Ионная сила раствора – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации каждого иона (c) на квадрат его заряда (z).

Теория Дебая – Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0,05 моль/л. Для более концентрированных растворов сильных электролитов количественной теории не существует



Применение теории Дебая-Хюккеля к слабым электролитам

- Для электролита CA
$$K_T = \frac{a_{C^+} \cdot a_{A^-}}{a_{CA}} = K \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_{CA}}$$
 - где K – кажущаяся константа диссоциации.
Так как $\gamma_{CA} = 1$, $\gamma_+ \cdot \gamma_- = \gamma_{\pm}^2$, то $pK_T = pK - 2 \lg \gamma_{\pm}$
 - Если степень диссоциации α , то ионная сила
$$I = \frac{1}{2}(\alpha C + \alpha C) = \alpha C \quad C \quad \lg \gamma_{\pm} = 0,5\sqrt{\alpha C}$$
- $pK = pK_T - \sqrt{\alpha C}$ pK зависит от концентрации слабого электролита

Подстановка активностей вместо концентрации необходима и при записи выражений для ионного произведения воды, произведения растворимости, констант ассоциации комплексных соединений и др.

Растворимость и теория Дебая-Хюккеля

- Если малорастворимая соль полностью диссоциирована, то произведение растворимости в чистом растворителе

$$L_S = (v_+ S_0)^{v_+} \cdot (v_- S_0)^{v_-} \cdot \gamma_0^v = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-}) S_0^v \cdot \gamma_0^v$$

Если в раствор добавлена соль, не содержащая общих ионов с малорастворимой солью, то

$$L_S = S^2 \cdot \gamma^2 \quad \lg \frac{S}{S_0} = \lg \gamma_0 - \lg \gamma \quad \text{или} \quad \lg \frac{S}{S_0} = |Z_+ \cdot Z_-| h(\sqrt{I} - \sqrt{I_0})$$

Состояние сильных электролитов в растворе

Равновесие диссоциации сильных электролитов практически полностью смещено вправо



$$K_D = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}} = ?$$

Снижение электропроводности при увеличении концентрации сильного электролита

Электропроводность растворов электролита

- Растворы электролитов обладают ионной проводимостью, обусловленной перемещением ионов в электрическом поле.
- Величина преимущественного перемещения иона (см) в направлении одного из электродов при прохождении тока через раствор, отнесённая к градиенту потенциала 1 В/см , есть *абсолютная скорость движения иона*.
- Абсолютные скорости движения ионов имеют величины порядка $0,0005\text{--}0,003 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

- Всякий проводник, по которому течет ток, характеризуется сопротивлением R , которое, согласно закону Ома, прямо пропорционально длине проводника l и обратно пропорционально площади сечения S . Коэффициентом пропорциональности является *удельное сопротивление* материала ρ – сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см²

$$R = \rho \frac{l}{S}, \text{ Ом.}$$

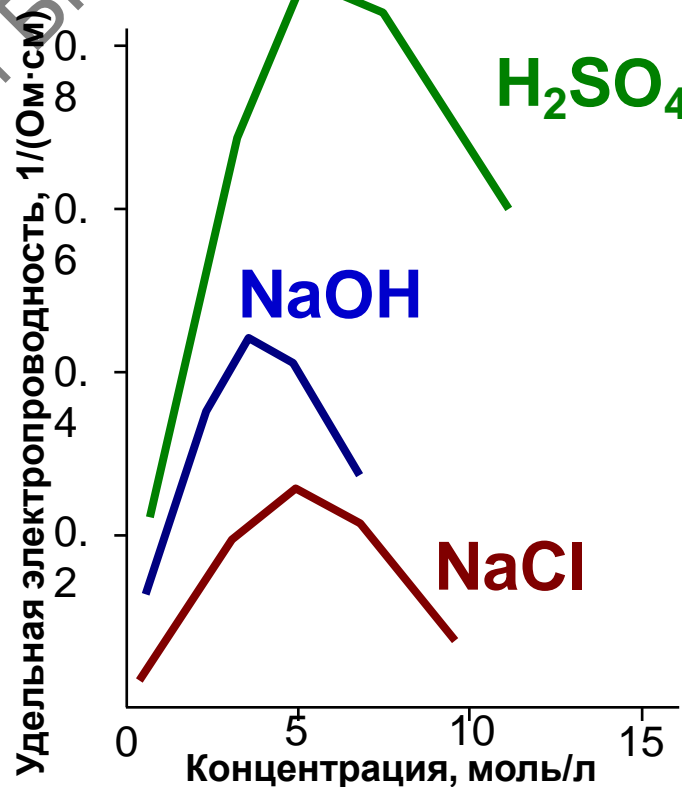
В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно *удельную электропроводность* κ (каппа) – величину, обратную удельному сопротивлению

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Удельная электропроводность электролита зависит от :

- природы электролита и растворителя,
- температуры,
- концентрации раствора.

Удельная электропроводность растворов электролитов (в отличие от электропроводности проводников с электронной проводимостью) с увеличением температуры возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов.



ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

- С увеличением концентрации:

Возрастает количество носителей заряда (ионов)

Усиливается их взаимодействие, снижающее подвижность ионов, а значит и способность проводить электрический ток

Эквивалентная проводимость:

$$\lambda \equiv \frac{\chi}{c_{\text{ЭКВ}}}$$

$$[\lambda_i] = \frac{[\chi]}{[c]} = \frac{\text{м}^3}{\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{моль}} = \frac{\text{м}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} = \frac{\text{м}^2 \text{См}}{\text{моль}}$$

- эквивалентная проводимость раствора сильного электролита равна сумме эквивалентных подвижностей ионов.
- Доля проводимости, приходящаяся на данный вид ионов, называется числом переноса этих ионов

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\lambda}$$

- На подвижность ионов и, следовательно, на электропроводность растворов влияют следующие факторы:
- *природа ионов,*
- *природа растворителя,*
- *температура,*
концентрация ионов в растворе.

Закон Кольрауша

в бесконечно разбавленном растворе ионы движутся независимо друг от друга.

- Зависимость эквивалентной проводимости от концентрации приближенно описывается **уравнением Онзагера**. Если электролит диссоциирует только на одновалентные ионы:

$$\lambda \approx \lambda^0 - (B_1 \lambda^0 + B_2) \sqrt{c_{\text{ЭКВ}}}.$$

Удельная проводимость $\chi = c_{\text{ЭКВ}} \lambda$.

Кондуктометрия

- Измерение электропроводности раствора электролита называется *кондуктометрией* (от англ. «*to conduct*» — проводить).

Приборы — *кондуктометры*:

- *Определение степени и константы диссоциации слабого электролита.*

$$\alpha = \frac{\lambda}{(\lambda_1^0 + \lambda_2^0)} \quad K_a = \frac{\alpha^2 c^0}{(1 - \alpha)}$$

- Кондуктометрическое титрование - для определения концентрации веществ. Принцип - в т.н. критических точках титрования (КТТ) резко меняется зависимость проводимости раствора от количества титранта.



А) При добавлении в ячейку NaOH подвижные ионы H^+ связываются с гидроксил-ионами и заменяются на менее подвижные ионы Na^+ . Поэтому электропроводность ячейки снижается и в критической точке титрования она минимальна. По мере добавления избыточных количеств ионов Na^+ и OH^- , которые уже ни с чем не связываются и ничего не замещают, а просто накапливаются в ячейке, электропроводность, очевидно, опять повышается

Б) При титровании слабого электролита небольшой подъем χ наблюдается задолго до $V_{\text{КТТ}}$ — из-за того, что увеличивается степень диссоциации электролита. Но после $V_{\text{КТТ}}$ проводимость начинает возрастать гораздо быстрее.

Теория Дебая-Хюккеля



Для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже при **малых** концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика, и пренебречь этим взаимодействием нельзя. Взаимодействие противоположно и одноименно заряженных ионов (соответственно, притяжение и отталкивание) приводит к тому, что вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие ионную атмосферу. **Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, поэтому ионные атмосферы соседних ионов пересекаются**; кроме того, каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя – сольватной оболочкой. Таким образом, в растворе сильного электролита возникает **подобие пространственной структуры**, что ограничивает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации. Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают **кажущуюся степень диссоциации**, т.е. величину α с поправкой на межионное взаимодействие. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

$$a_{\pm} = a_+ a_-$$

- Для бинарного электролита средняя активность электролита связана с активностями ионов соотношением $f_{\pm} = f_+ f_-$
- Подобным же образом связан средний коэффициент активности с ионными

- Чтобы описать ион-ионное взаимодействие, необходимо знать распределение ионов в растворе и природу сил, действующих между ионами. Поскольку и ионы, и диполи растворителя находятся в хаотическом движении и могут образовывать ассоциаты, то задача о распределении ионов оказывается весьма сложной. Можно предположить, что электролит полностью диссоциирован ($\alpha = 1$), растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической постоянной ϵ , а ионы взаимодействуют только по закону Кулона.
- Дебай и Хюккель : среди множества ионов выбирается центральный ион, который окружен ионной атмосферой. Тепловое движение ионов размывает дискретные заряды, и ионную атмосферу можно моделировать облаком размазанного заряда, плотность которого ρ уменьшается по мере удаления от центрального иона. Общий заряд ионной атмосферы в силу электронейтральности раствора по абсолютной величине равен заряду центрального иона $Z_i e_0$ и противоположен ему по знаку.

$$\lg \gamma_{\pm} = -|Z_+ \cdot Z_-| h \sqrt{I}$$