

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Классическая *теория электролитической диссоциации* была создана С. Аррениусом и В. Оствальдом в 1887 году.

Аррениус придерживался физической теории растворов, не учитывал взаимодействие электролита с водой и считал, что в растворах находятся свободные ионы.

Теория электролитической диссоциации является одной из основных теорий в неорганической химии и полностью согласуется с атомно-молекулярным учением и теорией строения атома.

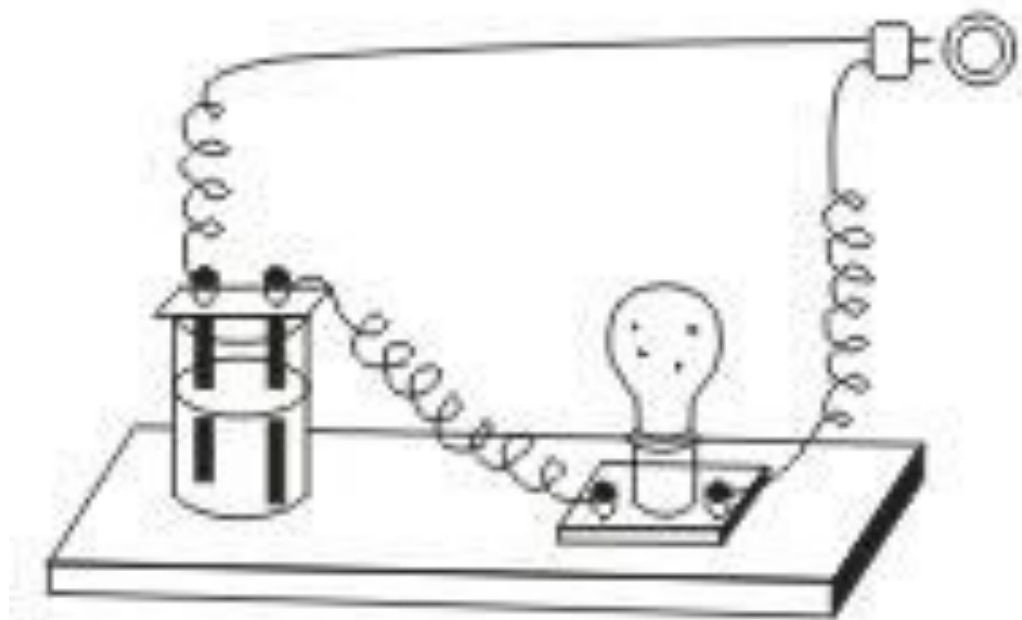
# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## Основные положения:

1. Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома - это простые ионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и т.д.) - или из нескольких атомов - это сложные ионы ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т.д.).
2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные - к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые - анионами. Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.
3. Диссоциация - обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Прибор для определения электрической проводимости растворов



# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Электролиты** - проводники второго рода. В растворе или расплаве они распадаются на ионы, благодаря чему и протекает ток. Очевидно, чем больше ионов в растворе, тем лучше он проводит электрический ток. Чистая вода электрический ток проводит очень плохо.

Вещества, которые в тех же условиях на ионы не распадаются и электрический ток не проводят, называются **неэлектролитами**.

К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли, к неэлектролитам - большинство органических соединений, а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные или малополярные связи.

Распад электролитов на ионы при растворении их в воде называется **электролитической диссоциацией**.

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Сильные электролиты** при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы:

- 1) почти все соли;
- 2) многие минеральные кислоты, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ;
- 3) основания щелочных и щелочноземельных металлов.

**Слабые электролиты** при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы:

- 1) почти все органические кислоты;
- 2) некоторые минеральные кислоты, например  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;
- 3) многие основания металлов (кроме оснований щелочных и щелочноземельных металлов), а также  $\text{NH}_4\text{OH}$ , который можно изображать как гидрат аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- 4) вода.

Слабые электролиты не могут дать большой концентрации ионов в растворе.

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для количественной оценки процесса электролитической диссоциации используется понятие степени электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации - это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число молекул}}$$

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

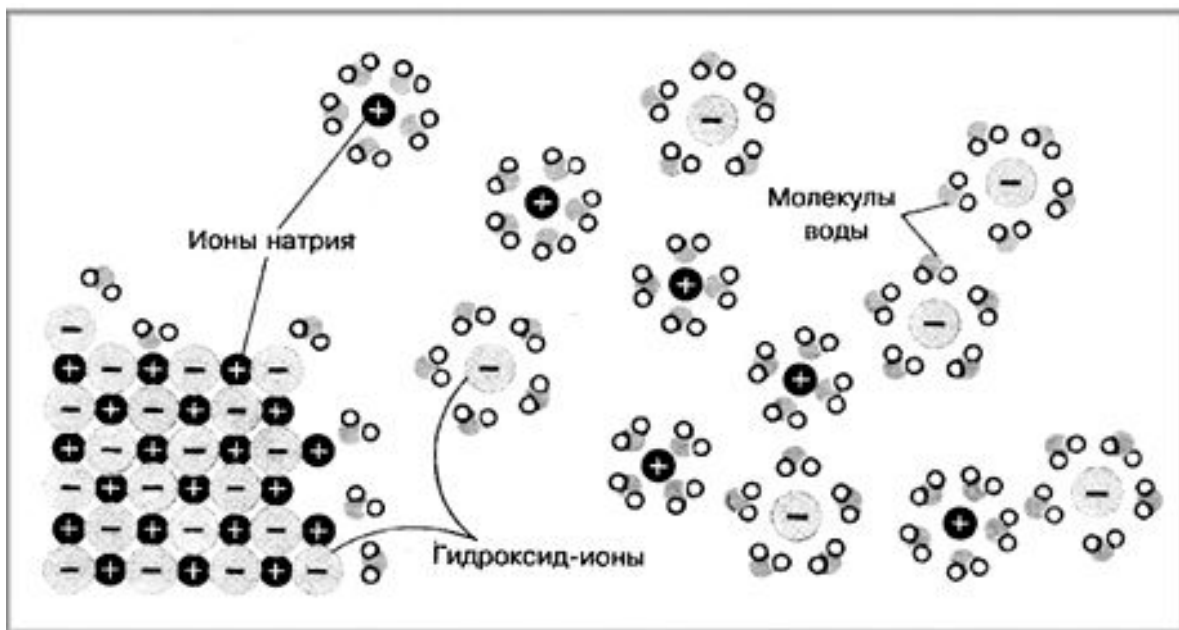
# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сильные электролиты	Значение $\alpha$ , %	Средние электролиты	Значение $\alpha$ , %	Слабые электролиты	Значение $\alpha$ , %
К и с л о т ы					
HCl	92	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	34	HF	8,5
HBr	92	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	27	CH <sub>3</sub> COOH	1,3
HI	92			H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,17
HNO <sub>3</sub>	92			H <sub>2</sub> S	0,07
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,01
О с н о в а н и я					
Ba(OH) <sub>2</sub>	92			NH <sub>4</sub> OH	1,3
KOH	89				
NaOH	84				
С о л и					
KCl	86	ZnSO <sub>4</sub>	40		
NH <sub>4</sub> Cl	85	CuSO <sub>4</sub>	40		
NaCl	84	ZnCl <sub>2</sub>	35		
KNO <sub>3</sub>	83				
AgNO <sub>3</sub>	81				
CH <sub>3</sub> COONa	79				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69				

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## Механизм электролитической диссоциации

При растворении веществ с ионной связью диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. При этом образуются гидратированные ионы, т.е. ионы, химически связанные с молекулами воды.





# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы).



Вокруг каждой полярной молекулы вещества ориентируются диполи воды. В результате этого взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, полярная молекула превращается в ионную и затем легко образуются гидратированные ионы. Диссоциация полярных молекул может быть полной или частичной.

Таким образом, электролитами являются соединения с ионной или полярной связью - соли, кислоты и основания. И диссоциировать на ионы они могут в полярных растворителях.

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## Экспериментальные исследования показали:

- величина константы диссоциации сильного электролита зависит от концентрации (т.е. к растворам сильных электролитов неприменим закон действующих масс)
- никакими методами не удалось обнаружить в растворах сильных электролитов непродиссоциировавшие молекулы

## Вывод:

- сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциируют на ионы
- закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без соответствующих поправок.

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

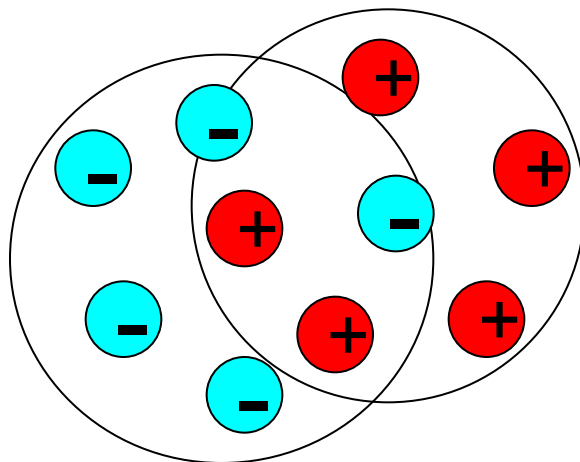
Качественная теория сильных электролитов была разработана П.Дебаем и Г.Хюккелем (1923).

Для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика, и пренебречь этим взаимодействием нельзя.

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Взаимодействие противоположно и одноименно заряженных ионов 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.



# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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  $\alpha$  с поправкой на межионное взаимодействие.

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

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляют с помощью понятий активности электролита  $a_{\pm}$  и активностей катионов и анионов  $a_+$  и  $a_-$  соответственно, которые равны произведению коэффициента активности  $f$  на концентрацию:

$$a_{\pm} = fC$$

$$a_+ = f_+ C_+$$

$$a_- = f_- C_-$$

Для бинарного электролита средняя активность электролита связана с активностями ионов соотношением:

$$a = (a_+ a_-)^{1/2}$$

подобным же образом связан средний коэффициент активности с ионными:

$$f = (f_+ f_-)^{1/2}$$

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Дебаем и Хюккелем был разработан метод расчета среднего коэффициента активности сильного электролита.

Для бинарного электролита уравнение имеет следующий вид:

$$\lg f = -0.51 \cdot z^2 I^{1/2}$$

где

**z** – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности,

**I** – ионная сила раствора (учитывает молярную концентрацию и заряд всех имеющихся в растворе ионов)

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ионная сила раствора равна полусумме концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0.5 \sum (C_i z_i^2)$$

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



# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

Законы Рауля не выполняются для растворов электролитов (даже бесконечно разбавленных).

Для учета этих отклонений Вант-Гофф внес в эти уравнения для растворов электролитов поправку – изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\pi^{\text{эксп}}}{\pi^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кр}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{кр}}^{\text{теор}}}$$

изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации

$$i = 1 + \alpha(v - 1)$$

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

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора  $i$  возрастает и стремится к некоторому целочисленному значению.

Обобщая экспериментальные данные, Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные.

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

$$\pi = i C R T$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = i K_{\text{кр}} C_m$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = i K_{\text{эб}} C_m$$