

"Основные положения теории электролитической диссоциации"

Окружающая среда — вызов аналитической химии.
Ю.А. Золотов.

1. Основные положения теории электролитической диссоциации.
2. Теория сильных электролитов.
3. Равновесие в растворах электролитов. Закон разбавления Оствальда.
4. Ионная сила растворов. Расчет ионной силы и активной концентрации ионов.

Основные положения теории электролитической диссоциации.

Шведский ученый Сванте Аррениус изучая электропроводность растворов различных веществ, пришел к выводу, что причиной электропроводности является наличие в растворе ионов, которые образуются при растворении электролита в воде. Этот процесс получил название электролитическая диссоциация. В 1887 году Аррениус сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации.

Рассмотрим основные положения теории электролитической диссоциации.

1. При растворении в воде электролиты диссоциируют (распадаются) на положительные и отрицательные ионы.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома – это простые ионы (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т.д.) – или из нескольких атомов – это сложные ионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.).

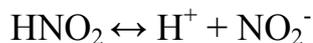
2. Причиной диссоциации электролита в водном растворе является его гидратация, т.е. взаимодействие электролита с молекулами воды и разрыв химической связи в нем.

В результате взаимодействия электролита с молекулами воды образуются гидратированные, т.е. связанные с молекулами воды, ионы.

3. Под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к отрицательному полюсу источника тока – катоду, поэтому их называют катионами, а отрицательно заряженные ионы движутся к положительному полюсу источника тока – аноду, поэтому их называют анионами.

Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.

4. Электролитическая диссоциация – процесс обратимый для слабых электролитов. Наряду с процессом диссоциации (распад электролита на ионы) протекает и обратный процесс – ассоциация (соединение ионов). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости, например:

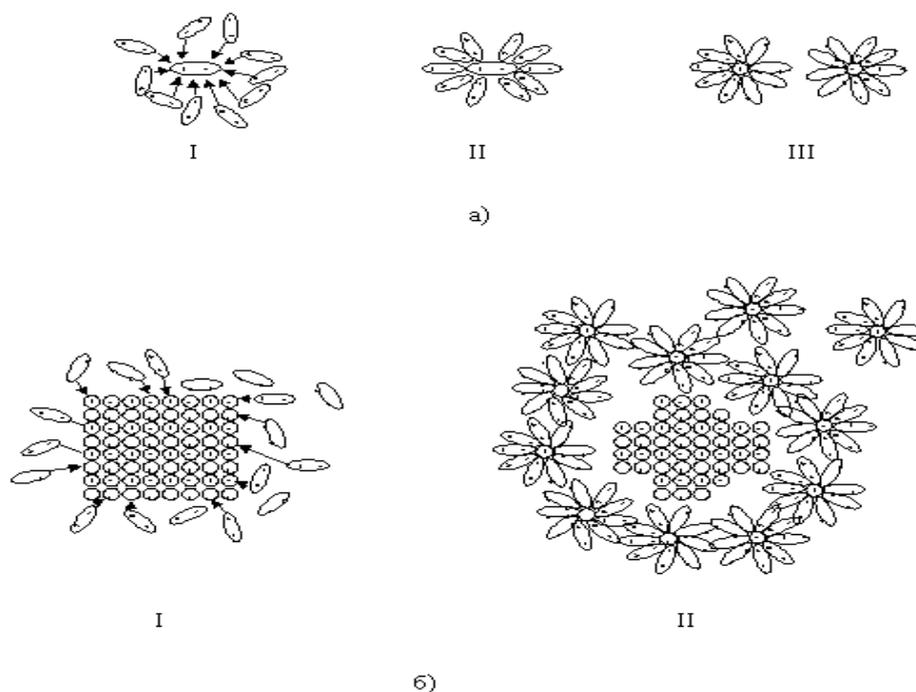


Механизм электролитической диссоциации.

Электролитическая ионизация обусловлена взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Упрощенно, без учета Н-связей в воде, этапы электролитической диссоциации представлены на рис. 1.

Рисунок 1

Этапы электролитической ионизации полярных молекул (а) и ионных кристаллов (б)



1 - сольватация; 2 - ионизация; 3 - диссоциация.

Подготовительным этапом электролитической диссоциации является сольватация вещества (этап 1). Далее полярные молекулы (например, HCl) поляризуются в силовом поле окружающих их диполей растворителя, и вследствие сильного смещения связывающих электронов связь становится ионной. Происходит ионизация молекулы (этап 2), а затем гетеролитическая диссоциация связи с образованием гидратированных ионов:



Сольватация вещества наблюдается и при растворении преимущественно ионных кристаллов (например, NaCl) в воде. Взаимодействие с полярными молекулами растворителя способствует ослаблению связей в кристалле и обеспечивает возможность перехода ионов Na^+ и Cl^- в раствор с образованием гидратированных ионов:



Количество молекул в сольватной оболочке меняется в зависимости от природы иона, температуры и концентрации раствора. Поэтому формулой невозможно точно передать состав сольвата, т.к. он может быть, например, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{23}$ и др.

Основные понятия электролитической диссоциации.

По способности вещества распадаться или не распадаться в расплаве или растворе на ионы различают, соответственно, **электролиты и неэлектролиты**.

Электролиты - это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам принадлежат большинство солей и гидроксиды.

Неэлектролиты - это сложные вещества, которые не распадаются на ионы и вследствие чего их растворы и расплавы не проводят электрический ток. К неэлектролитам относят большую часть органических соединений, например, бензол, глюкозу, крахмал (важнейшие исключения: органические кислоты и органические основания).

К сильным электролитам условно относят вещества, **кажущаяся степень диссоциации** которых в растворе превышает 30% ($\alpha > 0,3$). При $\alpha < 3\%$ ($\alpha < 0,03$) электролиты считают слабыми, в других случаях о них говорят как об электролитах средней силы.

Силу электролитов количественно характеризуют степенью диссоциации. **Степень диссоциации (α)** - это отношение числа распавшихся на ионы молекул ($N_{\text{дис}}$) к общему числу молекул растворенного вещества ($N_{\text{общ}}$):

$$\alpha = N_{\text{дис}} / N_{\text{общ}} \cdot 100\%$$

Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах. Поскольку общее число молекул вещества в растворе пропорционально количеству его вещества и его молярной концентрации, то можно записать:

$$\alpha = C / C_0$$

, где C - концентрация продиссоциированных молекул, моль/л;

C_0 - исходная концентрация раствора, моль/л.

По величине степени диссоциации все электролиты делятся на сильные и слабые. К сильным электролитам относятся те, степень диссоциации которых больше 30% ($\alpha > 0,3$). К ним относятся:

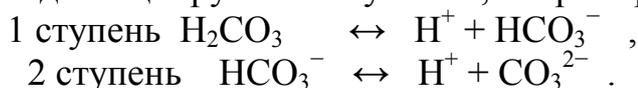
- сильные кислоты (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI);
- растворимые гидроксиды, кроме NH_4OH ;
- растворимые соли.

Диссоциация сильных электролитов - это практически необратимый процесс:



Электролиты, которые в разбавленном водном растворе диссоциируют частично, называют слабыми. Диссоциация слабых электролитов - обратимый процесс.

Слабые электролиты диссоциируют по ступеням, например:



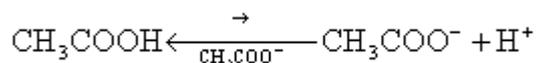
Такие электролиты характеризуются несколькими константами - в зависимости от числа ступеней распада на ионы.

Степень электролитической диссоциации зависит от:

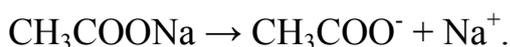
- природы электролита и растворителя;
- концентрации раствора;
- температуры

и возрастает при увеличении разбавления раствора. Степень диссоциации возрастает при увеличении температуры раствора. Если в растворе слабой кислоты или слабого основания увеличить концентрацию одноименного иона введением соответствующей соли, то наблюдается резкое изменение степени диссоциации слабого электролита. Рассмотрим, например, как изменится α уксусной кислоты (CH_3COOH) при введении в раствор ацетата натрия (введение одноименных ионов CH_3COO^-).

Согласно принципу Ле-Шателье равновесие процесса диссоциации



сместится влево в результате увеличения концентрации ацетат-ионов CH_3COO^- , образующихся при диссоциации ацетата натрия:



Такое смещение равновесия в сторону *молизации* CH_3COOH означает уменьшение степени ее диссоциации и приводит к уменьшению концентрации ионов водорода.

Равновесие в растворах слабых электролитов. Закон разбавления Оствальда.

В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо и, следовательно, к равновесию в растворе между молекулами и ионами применимы законы химического равновесия. Так, для диссоциации уксусной кислоты



Константа равновесия K_c будет определяться как

$$K_c = K_d = \frac{C(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot C(\text{H}^+)}{C(\text{CH}_3\text{COOH})}.$$

Константу равновесия (K_c) для процесса диссоциации называют константой диссоциации (K_d). Её значение зависит от природы электролита, растворителя и от температуры, но от концентрации электролита в растворе она не зависит. Константа диссоциации представляет собой важную характеристику слабых электролитов, так как она указывает на прочность их молекул в растворе. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее диссоциирует электролит и тем устойчивее его молекулы. Учитывая, что степень диссоциации в отличие от константы диссоциации изменяется с концентрацией раствора, необходимо найти связь между K_d и α . Если исходную концентрацию раствора принять равной C , а степень диссоциации, соответствующую этой концентрации α , то число продиссоциированных молекул уксусной кислоты будет равно $\alpha \cdot C$. Так как $C(\text{CH}_3\text{COO}^-) = C(\text{H}^+) = \alpha \cdot C$, тогда концентрация нераспавшихся молекул уксусной кислоты будет равна $(C - \alpha \cdot C)$ или $C(1 - \alpha \cdot C)$. Отсюда

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

Уравнение (1) выражает закон разбавления Оствальда. Для очень слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то приближенно

$$K \cong \alpha^2 C \text{ и } \alpha = (K/C). \quad (2)$$

Как видно из формулы (2), с уменьшением концентрации раствора электролита (при разбавлении) степень диссоциации увеличивается.

Полученная зависимость является математическим выражением **закона разбавления Оствальда** (1888 г.): **степень диссоциации слабого электролита увеличивается при разбавлении раствора обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.**

Теория сильных электролитов. Расчет ионной силы растворов электролитов, коэффициента активности и активной концентрации ионов.

Теория электролитической диссоциации справедлива лишь для водных растворов слабых электролитов. Сильные электролиты (минеральные кислоты, растворимые основания и соли) не имеют постоянных констант диссоциации при различных концентрациях. Следовательно, в растворах сильных электролитов нет динамического равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами, т.е. процесс диссоциации сильных электролитов необратим и растворы их не подчиняются закону действия масс.

Дебай П. и Хюккель Э. в 1923 г. разработали теорию сильных электролитов, в которой они объяснили причину неподчинения процесса диссоциации сильных электролитов закону действующих масс.

Согласно этой теории сильные электролиты диссоциируют на 100%, доказано экспериментально. В результате образуется сравнительно большая концентрация ионов, между которыми возникают электростатические взаимодействия. Межионные силы влияют на все свойства электролитов, особенно в концентрированных растворах. Они понижают подвижность ионов и их активность, и ионы в реакциях ведут себя так, будто их концентрация меньше действительной (аналитической) концентрации. С разбавлением растворов влияние ионной атмосферы понижается. В очень разбавленных растворах влиянием межионных сил можно пренебречь, так как эти растворы близки к идеальным.

Для оценки реакционной способности сильных электролитов введены понятия: активная концентрация, коэффициент активности, ионная сила.

Активная концентрация или «активность» (α) – эффективная концентрация ионов в водных растворах с учетом электростатического взаимодействия между ними, равная произведению общей концентрации на коэффициент активности.

$$\alpha = f \cdot C,$$

где α – активная концентрация,
 f – коэффициент активности
 C – общая концентрация.

« α » и « C » выражаются в моль/дм³ или моль/л.

Коэффициент активности ионов показывает степень отклонения свойств реальных растворов от идеальных. Эта величина зависит от заряда иона, общей концентрации ионов данного электролита и концентрации всех посторонних ионов присутствующих в растворе.

В растворах, близких к идеальным, коэффициент активности по величине приближается к единице, т.е. $f \rightarrow 1$ и тогда $\alpha \rightarrow C$. Для реальных растворов электролитов, как правило, коэффициент активности f меньше единицы.

Величина коэффициента активности и активность зависят от ионной силы раствора.

Ионная сила раствора (I) – величина, характеризующая электрическое поле и меру электростатического взаимодействия ионов в растворе и определяется зарядом ионов и их концентрацией. Ионная сила вычисляется по формуле предложенной Г. Льюисом и М. Ренделом в 1921г. Данная величина равна полусумме произведения молярных концентраций всех присутствующих ионов на квадраты их зарядов:

$$I = (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

C_j – молярная концентрация какого-либо иона в растворе

Z_j – заряд иона

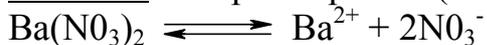
Ионная сила – безразмерная величина. Экспериментально показано, что с увеличением ионной силы раствора коэффициенты активности уменьшаются. Если ионная сила меньше 0,0005, то коэффициенты активности близки к единице и в расчетах свойств растворов не используются.

Коэффициент активности иона в разбавленном растворе можно приближенно вычислить по формуле:

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I}$$

Пример: Вычислить ионную силу 0,005 М раствора нитрата бария.

Решение: Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ диссоциирует по уравнению:



Определяют концентрацию каждого иона: $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,005$ моль/дм³,
 $C(\text{NO}_3^-) = 2 \cdot 0,005 = 0,010$ моль/дм³

Рассчитывают ионную силу раствора:

$$I = 1/2 (0,005 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,015$$