

# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Электролиты** – это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

Основание теории образования растворов электролитов положил С.Аррениус. Главным положением этой теории является утверждение о том, что в растворах электролитов происходит процесс распада вещества на ионы, который называется электролитической диссоциацией. Поскольку электролитическая диссоциация является равновесным процессом,



то для описывающей её схемы можно написать выражение константы равновесия, называемой в этом случае **константой электролитической диссоциации**

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

Электролиты при растворении могут диссоциировать на ионы полностью или частично. Для характеристики полноты диссоциации электролита Аррениус ввел понятие **степени диссоциации ( $\alpha$ )** – отношение числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы ( $n$ ), к первоначальному числу его молекул в растворе ( $N$ ).

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации электролита в растворе зависит от его природы, концентрации, природы растворителя, температуры и присутствия посторонних электролитов.

По способности к диссоциации Аррениус предложил следующую градацию «силы» электролитов

А) **слабые электролиты** ( $\alpha < 5\%$ ): органические кислоты, водный раствор аммиака, вода

Б) **средние электролиты** ( $5\% < \alpha < 30\%$ ):  $H_3PO_4, H_2SO_3$

В) **сильные электролиты** ( $\alpha > 30\%$ ):  $HCl, HNO_3, H_2SO_4, NaOH, Ba(OH)_2$  и растворимые соли  $NaNO_3, KBr$

Если в 1 л раствора растворено  $C$  молей электролита и степень диссоциации равна  $\alpha$ , значит продиссоциировало  $\alpha C$  молей электролита и образовалось каждого иона по  $\alpha C$  молей. В недиссоциированном состоянии остается

$(C - \alpha C)$  молей КА. Тогда константа диссоциации будет равна:

$$K_D = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Данное уравнение выражает *закон разведения Оствальда*. Анализ этого выражения показывает, что с уменьшением концентрации электролита степень диссоциации раствора электролита возрастает и наоборот

Для очень слабых электролитов (при  $\alpha \ll 1$ ), уравнение Оствальда можно записать следующим образом:

$$K_D = \alpha^2 C$$

Константа диссоциации для каждого электролита постоянна при данной температуре, она не зависит от концентрации раствора и характеризует способность электролита диссоциировать на ионы. Чем выше  $K_D$ , тем в большей степени электролит диссоциирует на ионы.

Константы диссоциации слабых электролитов можно найти в справочниках физико-химических величин.

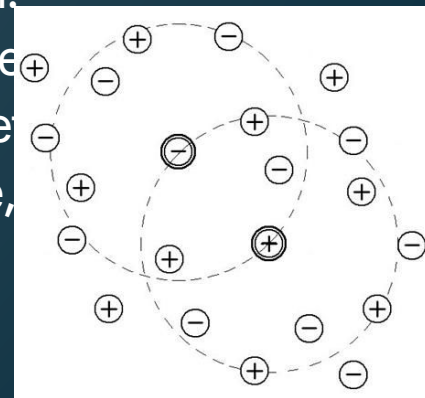
Теория Аррениуса применима только для слабых электролитов.

Для слабых электролитов не учитывается действие электростатических сил между разноименно заряженными ионами. Так как концентрация ионов в растворах слабых электролитов невелика и ионы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга, такое упрощение допускается. Но в растворах сильных электролитов концентрация ионов достаточно высока, а расстояния между ними невелики. Это учтено при создании **теории сильных электролитов** (разработана голландским ученым Петером **Дебаем** и немецким ученым Эрехом **Хюккелем** в 1923-1925 гг.).

Основные положения:

1. Электролиты в растворе полностью диссоциируют на ионы
2. Концентрация молекул электролита не превышает 0,01 моль/л (растворы разбавлены)
3. Каждый среднестатистический ион окружен ионами противоположного знака, с образованием окружающей его ионной атмосферы.

Это межйонное взаимодействие приводит к тому, что движение ионов затруднено. Снижение подвижности ионов уменьшает их степень участия в процессах, происходящих в растворе, создаётся эффект снижения концентрации электролита



Для оценки способности ионов к химическим реакциям в растворах сильных электролитов пользуются понятием активности ионов.

**Активность иона (a)** – это его эффективная или условная концентрация, соответственно которой он участвует в реакциях, происходящих в растворе электролита. Между активностью иона и его действительной концентрацией существует зависимость:

$$a = f \cdot c$$

где  $f$  – коэффициент активности, который характеризует влияние электростатических сил на способность иона к химическим действиям. При  $f < 1$  движение иона в растворе замедлено.

**Например,** в 0,1 М растворе HCl активность иона  $H^+$  равна 0,0814. Это означает, что в химических реакциях ион водорода действует так, как будто концентрация его составляет не 0,1 моль/л, а только 0,0814 моль/л. Тогда коэффициент активности водорода:  $f(H^+) = 0,0814 / 0,1 = 0,814$

На величину коэффициента активности оказывает влияние общая концентрация всех ионов в растворе. Это учитывают с помощью понятия ионной силы раствора электролита

**Ионная сила раствора (I)** – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе  
Равна полусумме произведений молярной концентрации каждого иона на квадрат его заряда:

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

где I – ионная сила раствора,  $c_i$  – молярная концентрация того или иного иона в растворе,  $z_i$  – заряд иона.

**Пример:** Рассчитаем ионную силу раствора, содержащего одновременно 0,01 моль  $\text{BaCl}_2$  и 0,1 моль  $\text{NaNO}_3$  :

$$I = (C(\text{Ba}^{2+}) \cdot 2^2 + 2C(\text{Cl}^-) \cdot 1^2 + C(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + C(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2)$$

Считая, что  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{NaNO}_3$  как сильные электролиты диссоциированы в растворе полностью, можно находим значение I:

$$I = (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,13$$

С увеличением ионной силы растворов коэффициенты активности ионов уменьшаются. Однако в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой у равнозарядных ионов они имеют близкие значения.

# Электропроводность растворов электролитов

Различают две основные группы проводников электрического тока: *проводники первого рода*, электрическая проводимость которых обусловлена электронами (примером могут служить металлы и полупроводники), и *проводники второго рода*, обладающие ионной проводимостью (пример: растворы электролитов).

В отсутствие внешних электрических полей ионы в растворе движутся беспорядочно, при наложении внешнего поля беспорядочность сохраняется, но одно из направлений становится преимущественно (движение к соответствующему электроду). Величина этого движения называется *скоростью движения ионов* ( $W$  [м/с])

Скорость движения ионов зависит от напряженности электрического поля, т.е. от градиента потенциала. Скорость движения ионов, отнесенная к единице градиента потенциала называется *абсолютной скоростью движения*.  $W_+$  или  $W_-$  [ $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ]

Зависят от природы и зарядов ионов. При  $25^\circ\text{C}$  наибольшую скорость имеют ионы гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$

Скорости движения катионов и анионов не одинаковы, большая доля электричества переносится более быстрыми ионами. Числа переноса показывают какая доля электричества переносится ионами данного вида.

$$t_+ = \frac{W_+}{W_+ + W_-}$$

$$t_- = \frac{W_-}{W_+ + W_-}$$

$$t_- + t_+ = 1$$

Способность растворов электролитов проводить электрический ток характеризуется электропроводностью (или обратной ей величиной сопротивления). **Электропроводность**  $L$  рассчитывается по формуле:

$$L = 1/R = \kappa S/l,$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения проводника;  $l$  – его длина;  $R$  – сопротивление;  $\kappa$  – удельная электропроводность.

**Удельная электропроводность** ( $\kappa$ ) – это проводимость раствора, помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 м, и площадью 1 м<sup>2</sup>, т.е. это электропроводность 1 м<sup>3</sup> раствора.

Размерность удельной электропроводности – Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

Для исследования поведения ионов в растворе гораздо удобнее пользоваться не удельной, а молярной электропроводностью ( $\lambda$ ).

**Молярной электропроводностью** называется величина, измеряемая электрической проводимостью объема раствора, содержащего 1 моль вещества и заключенного между двумя параллельными электродами одинаковой формы, находящимися друг от друга на расстоянии 1 м. При этом площадь электродов должна быть такой, чтобы в объеме раствора между ними содержалась молярная масса (1 моль) вещества.

$$\lambda = \kappa/c$$

где  $c$  – молярная концентрация раствора, моль/л.

Размерность молярной электропроводности – м<sup>2</sup>/Ом · моль или См · м<sup>2</sup>/моль.

# Зависимость удельной электропроводности от концентрации водных растворов при постоянной температуре

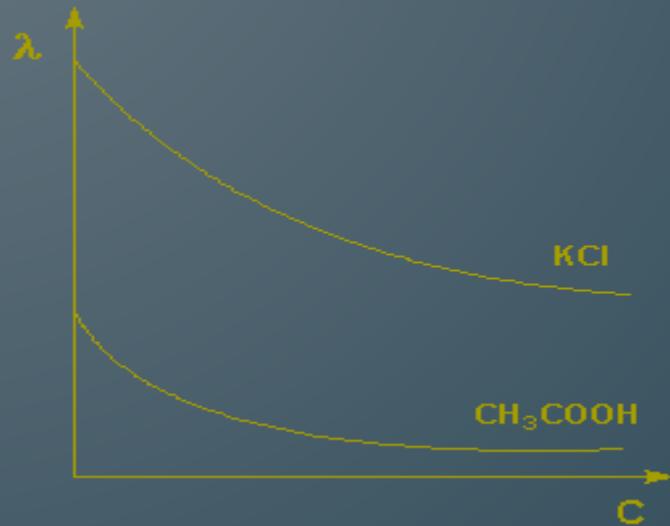
- ▶ При равных концентрациях растворов проводимость растворов сильных электролитов значительно выше, чем слабых, так как в них содержится больше ионов – носителей электричества
- ▶ С увеличением концентрации удельная электропроводность сначала растёт как в растворах сильных, так и слабых электролитов, так как увеличивается количество ионов в растворе
- ▶ Далее с ростом концентрации наблюдается максимум и в области высоких концентраций – уменьшение удельной электропроводности
- ▶ Для сильных электролитов это связано с увеличением вязкости растворов и усилением электростатического взаимодействия между ионами, что уменьшает скорость их движения и, соответственно, удельную электропроводность
- ▶ Для слабых электролитов понижение удельной электропроводности в области высоких концентраций связано с уменьшением степени диссоциации и, следовательно, уменьшением количества ионов



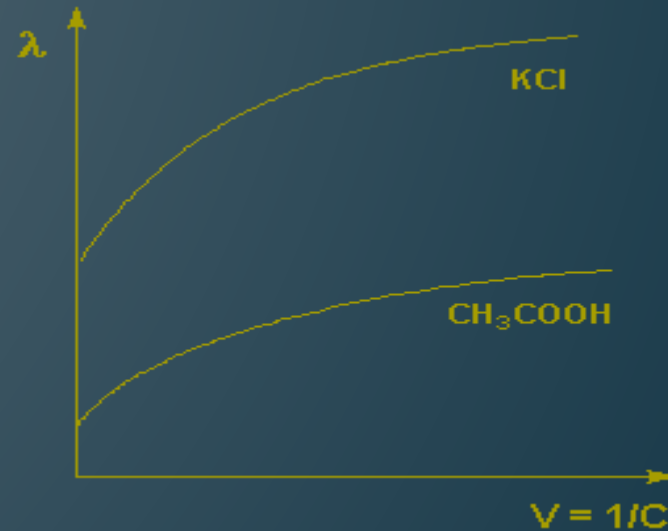
Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации  
(1 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 – KOH, 3 – CH<sub>3</sub>COOH)



Молярная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации (т.е. с увеличением разведения раствора  $V = 1/C$ ), достигая некоторого предельного значения  $\lambda_{\infty}$ , называемого молярной электропроводностью при бесконечном разведении



Зависимость молярной электропроводности от концентрации.



Зависимость молярной электропроводности от разведения

Для слабого электролита такая зависимость молярной электропроводности от концентрации обусловлена в основном увеличением степени диссоциации с разбавлением раствора. В случае сильного электролита с уменьшением концентрации ослабляется взаимодействие ионов между собой, что увеличивает скорость их движения и, следовательно, молярную электропроводность раствора.

- Молярную электропроводность раствора связывает с абсолютными скоростями движения катионов и анионов  $W_+$  и  $W_-$  уравнение Аррениуса:

$$\lambda = \alpha \cdot F \cdot (W_+ + W_-)$$

F- число Фарадея 96500 Кл

$F \cdot W_- = \lambda_-$  подвижность анионов

$F \cdot W_+ = \lambda_+$  - подвижность катионов

$$\lambda = \alpha \cdot (\lambda_- + \lambda_+)$$

Вильгельм Кольрауш показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов каждый из ионов вносит свой независимый вклад, и  $\lambda_\infty$  является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона  $\lambda_+$  и  $\lambda_-$  (т.н. *подвижностей ионов*), и сформулировал *закон независимости движения ионов*:

Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_\infty = (\lambda_-)_\infty + (\lambda_+)_\infty$$

Закон Кольрауша справедлив и для сильных и для слабых электролитов. С ростом концентрации электролита молярная электропроводность будет зависеть и от степени диссоциации ( $\alpha$ , в основном для слабых электролитов) и от электрического взаимодействия между ионами (в основном для сильных электролитов).

Для раствора слабого электролита:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty}$$

Подставляя его в закон разведения Оствальда  $K_d = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$ , получим:

$$K_d = \lambda \cdot c / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda).$$

Для раствора же сильного электролита аналогичное соотношение приобретает вид:

$$\lambda = f_{\lambda} \cdot \lambda_{\infty},$$

где  $f_{\lambda}$  - коэффициент электрической проводимости, учитывающий межионные взаимодействия.

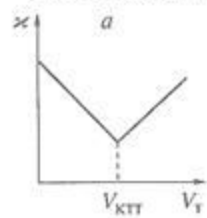
# Практическое применение метода измерения электропроводности

Кондуктометрия- метод анализа, снованный на определении электропроводности жидких сред.

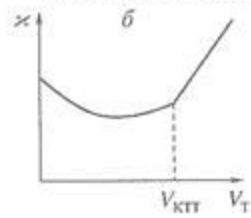
- Измерение степени и константы диссоциации слабых электролитов
- Измерение концентрации кислот и щелочей кондуктометрическим титрованием ( суть метода заключается в периодическом измерении электропроводности в процессе титрования. На основании полученных экспериментальных данных строят кривую зависимости: например электропроводности от количества щелочи, пошедшей на титрование)
- Определение результатов титрования по изменению электропроводности
- Определение в смеси кислот и щелочей
- Определение в смеси кислот и щелочей
- Измерения влажности



Титрование  
сильной кислоты  
сильным основанием



Титрование  
слабой кислоты  
сильным основанием



Титрование  
смеси двух кислот  
сильным основанием

