

Министерство образования и науки РФ
ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Химический Институт им. А.М. Бутлерова
Кафедра физической химии

Сироткин Владимир Александрович

Дисциплина:

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Тема:

**СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.
ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Конспект лекции

Для студентов Института фундаментальной медицины и биологии

Специальность – 30.05.01. - Медицинская биохимия

и

Специальность – 30.05.02. - Медицинская биофизика

Казань-2023

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Законы Рауля и Вант-Гоффа не выполняются для растворов электролитов – растворов, которые проводят электрический ток. Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания раствора, понижение температуры кипения раствора, осмотическое давление всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений Вант-Гофф ввел поправку - **изотонический коэффициент (i)**.

Изотонический коэффициент вводится в законы Рауля и Вант-Гоффа следующим образом:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{эксп}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\pi_{\text{эксп}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{зам}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{кип}}^{\text{теор}}}$$

Другой вариант записи законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов:

$$\pi = iCRT$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK m_2$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iE m_2$$

Изотонический коэффициент всегда больше единицы.

Для объяснения свойств растворов электролитов в 1887 г. С. Аррениус создал **теорию электролитической диссоциации**. Согласно этой теории, все электролиты делятся на сильные и слабые. В растворах слабых электролитов имеются ионы и молекулы. В растворах сильных электролитов нет молекул, только ионы.

Основные положения

- 1) Электролиты при растворении распадаются на ионы.
- 2) В растворе электролитов сольватированные (гидратированные) ионы движутся хаотично. При пропускании через раствор электрического тока катионы движутся к катоду (-), а анионы к аноду (+).
- 3) Диссоциация (ионизация) – процесс обратимый.

Для оценки полноты диссоциации вводится понятие **степени диссоциации** (α). Она равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул N .

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

Степень диссоциации зависит от природы электролита, его концентрации, природы растворителя, температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0.7$), средние ($0.3 < \alpha < 0.7$) и слабые ($\alpha < 0.3$). К сильным электролитам относятся почти все соли (например, NaCl), щелочи и большинство неорганических кислот. К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, NH₄OH, H₂S. Электролитами средней силы являются некоторые органические (щавелевая) и неорганические (HF, H₃PO₄) кислоты.

Степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом следующим образом:

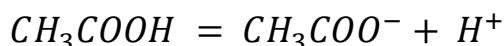
$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

Где ν - число ионов на которые диссоциирует молекула. Например, молекула сильного электролита NaCl полностью диссоциирует на два иона. В этом случае $\nu = 2$, $i = 2$.

Слабые электролиты

Слабые электролиты в растворах диссоциируют не полностью. Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым. В системе существует динамическое равновесие, которое описывается константой равновесия.

Типичный представитель слабых электролитов - это уксусная кислота:



Применим закон действия масс. По достижении равновесия между процессами диссоциации и ассоциации скорости прямой и обратной реакции равны. В этом случае константа химического равновесия будет называться константой диссоциации слабого электролита (K_D).

$$K_D = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Согласно теории электролитической диссоциации основными характеристиками слабого электролита являются его **степень диссоциации** (α) и **константа диссоциации** (K_D).

Константа диссоциации зависит от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации электролита. Чем больше K_D , тем лучше данный электролит распадается на ионы, тем сильнее электролит.

Между константой диссоциации и степенью диссоциации существует взаимосвязь. Математически эта взаимосвязь выражается законом **разведения Оствальда**.

$$K_D = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha C * \alpha C}{(1-\alpha)C}$$

Закон разведения Оствальда формулируется следующим образом: «**При разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается**».

Сильные электролиты

Растворы **сильных электролитов** не подчиняются закону разведения Оствальда. По отношению к ним нельзя применить константу диссоциации. Типичные представители сильных электролитов в водных растворах: хлорид натрия, соляная кислота, гидроксид натрия.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Все проводники электрического тока делятся на два класса: первого и второго рода. **Проводники первого рода** – это электронные проводники, где переносчиками заряда являются электроны. К ним относятся металлы. **Проводники второго рода** – это ионные проводники, где переносчиками заряда являются ионы. К ним относятся водные растворы электролитов или расплавы.

Все ткани живого организма пропитаны и омываются биологическими жидкостями, в которых растворены сильные и слабые электролиты. Поэтому такие биологические жидкости как кровь, лимфа, слюна, слезная жидкость, спинномозговая жидкость относятся к проводникам **второго рода**.

Абсолютная скорость движения ионов

В растворах электролитов сольватированные ионы находятся в беспорядочном движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам.

Скорость движения иона в растворе (v [м/с]) пропорциональна напряженности приложенного электрического поля E [В/м]:

$$v_i = u_i E$$

Коэффициент пропорциональности u_i [$\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$] называют **абсолютной подвижностью иона**. Это расстояние в метрах, которое проходит ион за 1 с при напряженности поля (градиенте поля) 1 В/м.

Для оценки способности ионов к перемещению под действием внешнего электрического поля широко используют и другую количественную характеристику – **подвижность ионов** (λ_i [$\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$]). Подвижность иона представляет собой произведение числа Фарадея ($F=96465 \text{ В} \cdot \text{с} \cdot \text{См} \cdot \text{моль}^{-1}$) на абсолютную подвижность иона и выражается в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$:

$$\lambda_i = u_i F$$

Значения абсолютных скоростей движения и подвижностей ионов при 25 °С представлены в **Таблице 1**:

Таблица 1. Предельные подвижности ионов в водном растворе при 25 °С

Катионы	λ^0 , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	Анионы	λ^0 , $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{экв}^{-1}$
H^+	$349.8 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$198.3 \cdot 10^{-4}$
Li^+	$38.7 \cdot 10^{-4}$	F^-	$55.4 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$50.3 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$76.4 \cdot 10^{-4}$
K^+	$73.5 \cdot 10^{-4}$	Br^-	$78.1 \cdot 10^{-4}$

Анализ **Таблицы 1** позволяет сделать следующие выводы:

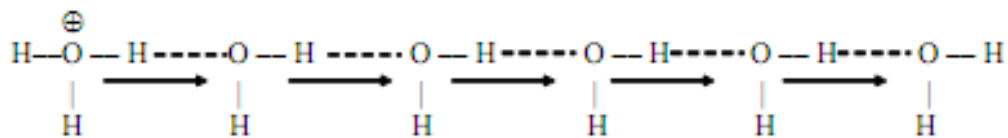
1) Ионы щелочных металлов располагаются по величине подвижности в ряд:



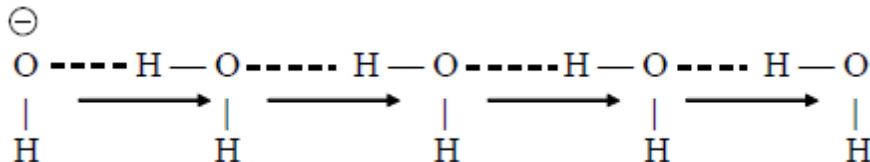
В электрическом поле в водных растворах электролитов перемещается не свободный ион, а ион с плотно связанной с ним гидратной оболочкой. Среди катионов щелочных металлов Li^+ имеет самый малый радиус. Он имеет наибольшую плотность заряда, поэтому сильнее всех гидратируется и характеризуется наименьшей подвижностью.

2) Самой высокой подвижностью обладают ионы гидроксония H_3O^+ . Этот факт можно объяснить с помощью «эстафетного механизма» перемещения этих ионов. Согласно этому механизму, в кислой среде осуществляется перенос

протона от иона гидроксония к соседней соответствующим образом ориентированной молекуле воды.



Аналогичная схема реализуется и в случае перемещения гидроксид-иона в щелочной среде.



УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Электрическая проводимость (L) – это способность веществ проводить электрический ток под действием электрического поля. Она связана с электрическим сопротивлением раствора следующим образом:

$$L = \frac{1}{R}$$

Единицей электропроводности в СИ является сименс (См):
 $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$

Известно, что $R = \rho \frac{l}{S}$

Поэтому $L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} * \frac{S}{l}$

С учетом того, что $\kappa = \frac{1}{\rho}$

Получаем $L = \kappa * \frac{S}{l}$

где κ (каппа) – удельная электропроводность (См/м), S – площадь электродов (м^2), между которыми помещен раствор, l – расстояние между электродами (м).

Удельной электропроводностью называется электропроводность объема раствора, находящегося между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Единица

удельной электропроводности в системе СИ – 1 См/м. Используют также единицы $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Удельная электропроводность зависит от многих факторов: природы электролита, его концентрации, температуры. На Рис. 1 представлены зависимости удельной электропроводности от концентрации электролита.

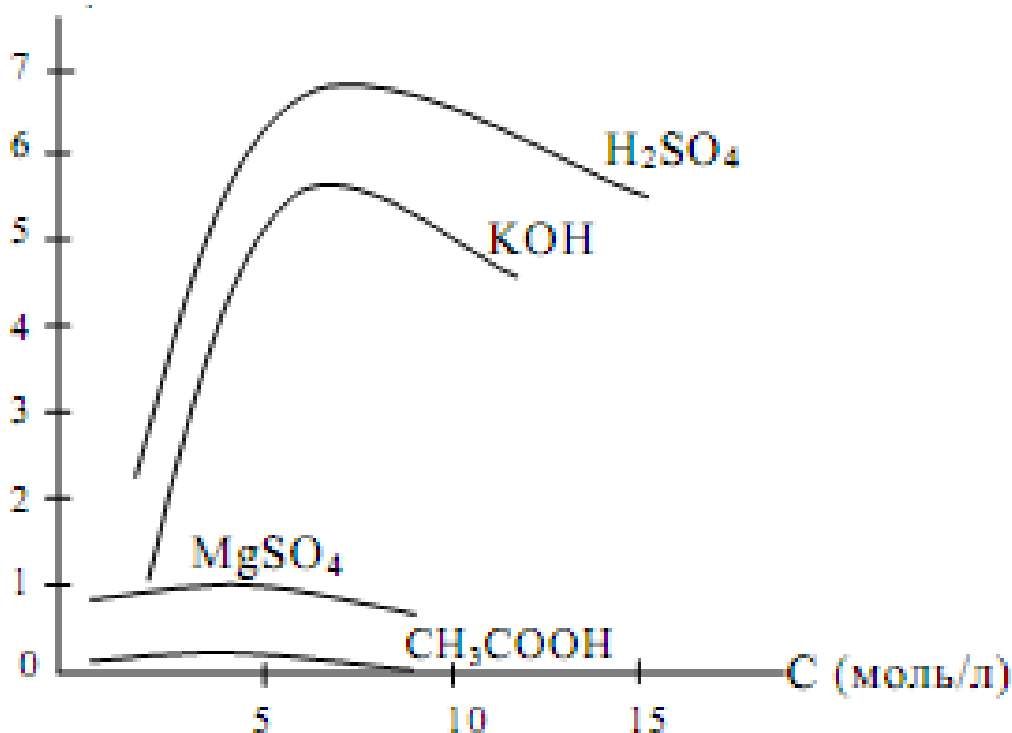


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности водных растворов от концентрации электролитов.

Анализ Рис. 1 позволяет сделать следующие выводы:

1) Удельная электропроводность максимальна для растворов сильных кислот и сильных оснований. Это объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью иона гидроксония и гидроксид-иона.

2) Наименьшие значения имеют слабые электролиты (например, уксусная кислота) в связи с низкой концентрацией ионов ($\alpha \ll 1$).

3) Электропроводность растет с увеличением концентрации электролита до некоторых максимальных значений. Достигнув максимального значения, удельная электропроводность начинает уменьшаться, несмотря на рост концентрации электролита. Этот факт объясняется явлением ионной ассоциации.

Удельная электропроводность может быть вычислена теоретически:

$$\kappa = C * \alpha * (\lambda_{\text{K}} + \lambda_{\text{A}})$$

Где λ_{K} и λ_{A} – подвижности ионов (Таблица 1).

Молярная электропроводность

Молярная электропроводность – это электропроводность 1 моль электролита, находящегося в растворе между двумя параллельными пластинами с расстоянием между ними 1 м и градиенте потенциала 1 В/м. Между удельной и молярной электропроводностью существует взаимосвязь:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C}$$

Где Λ - молярная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$); κ – удельная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$); C – концентрация электролита в растворе ($\text{моль}/\text{м}^3$).

Молярную электропроводность удобно представлять как функцию от разведения электролита ($1/C$) – **Рис. 2**.

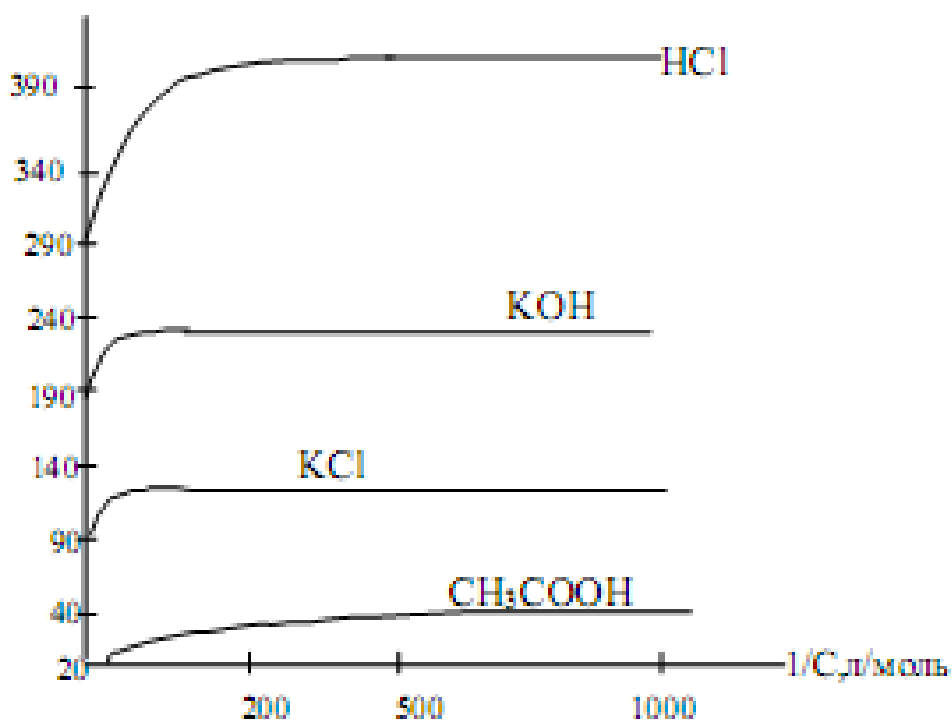


Рис. 2. Зависимость молярной электропроводности (Λ) от разведения электролита ($1/C$).

Основные закономерности

1) С разбавлением у слабых электролитов молярная электропроводность возрастает, что связано с увеличением числа ионов в растворе.

2) У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межионное взаимодействие. Скорость движения ионов достигает предельных значений. Поэтому молярная электропроводность не зависит от концентрации электролита.

3) Соотношение Аррениуса

Для слабых электролитов

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

4) Уравнение Кольрауши

$$\Lambda^0 = \lambda_{\text{К}}^0 + \lambda_{\text{А}}^0$$

Сумма предельных подвижностей катиона $\lambda_{\text{К}}^0$ и аниона $\lambda_{\text{А}}^0$ равна молярной электропроводности электролита при бесконечном разведении Λ^0 .

ПРИМЕР. Уксусная кислота

$$\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda_{\text{К}}^0(\text{H}^+) + \lambda_{\text{А}}^0(\text{CH}_3\text{COO}^-)$$

Контрольные вопросы

- Дайте определение основным понятиям: удельная электрическая проводимость, ее зависимость от концентрации электролита, единицы измерения.
- Дайте определение основным понятиям: эквивалентная электрическая проводимость, ее зависимость от концентрации для слабых и сильных электролитов, единицы измерения.
- Какова зависимость между удельной и эквивалентной электрическими проводимостями.
- Чему равна молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении?

ЭДС И ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Гальванический элемент

Взаимное превращение химическое и электрической форм энергии совершается в электрохимических процессах. Пример – свинцовый аккумулятор.

Прибор, в котором в результате химической реакции получают электрическую энергию, называют **гальваническим элементом (Рис. 3)**. Гальванический элемент представляет собой систему, состоящую из проводников первого рода (металлы) и второго рода (электролиты), находящихся в контакте друг с другом. Между растворами, окружающими отдельные электроды, устанавливается контакт с помощью электролитического мостика, заполненного насыщенным раствором KCl (солевой мостик). Он обеспечивает электрическую проводимость между растворами, но препятствует их взаимной диффузии и является вместе с электродами внутренней цепью гальванического элемента. Внешняя цепь гальванического элемента — это выводы электродов. По внешней цепи осуществляется переход электронов от одного металла к другому.

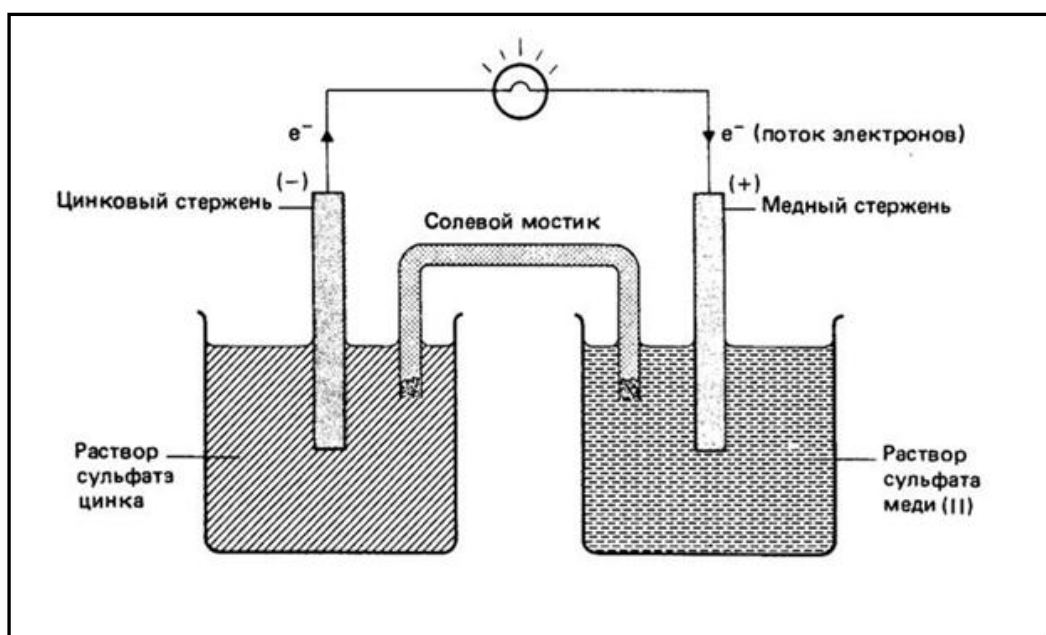
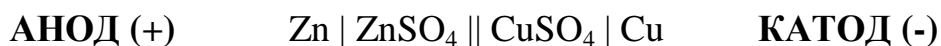


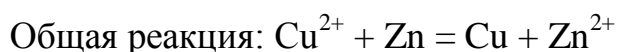
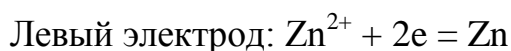
Рис. 3. Схема медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниэля).

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля):



где вертикальная линия | обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия || - солевой мостик.

Электрод, на котором происходит окисление, называется **анодом**; электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом**. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева. Электродные полуреакции принято записывать как реакции восстановления, поэтому общая реакция в гальваническом элементе записывается как разность между реакциями на правом и левом электродах:



Потенциал электрода (E) рассчитывается по **формуле Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

где a_{Ox} и a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции;

E^0 - стандартный потенциал электрода (при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$);

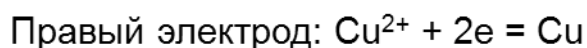
n - число электронов, участвующих в полуреакции;

R - газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

F - постоянная Фарадея при 25° С.

Примеры расчета потенциалов электродов:



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.059}{2} \lg[\text{Cu}^{2+}]$$

Левый электрод: $Zn^{2+} + 2e = Zn$

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln[Zn^{2+}] = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0.059}{2} \lg[Zn^{2+}]$$

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = E_{\text{Прав}} - E_{\text{Лев}}$$

ЭДС элемента связана с ΔG (свободной энергией Гиббса) протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = -nFE$$

Поэтому, если ЭДС элемента положительна, то реакция протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$).

Если ЭДС отрицательна ($\Delta G > 0$), то самопроизвольно протекает обратная реакция.

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Абсолютное значение электродного потенциала в настоящее время измерить или рассчитать невозможно. Но можно определить значение электродного потенциала относительно какого-либо электрода, выбранного в качестве стандарта. Согласно международному соглашению потенциалы электродов измеряются относительно стандартного **водородного электрода (газовый электрод)**, потенциал которого принят равным нулю (**Рис. 4**).

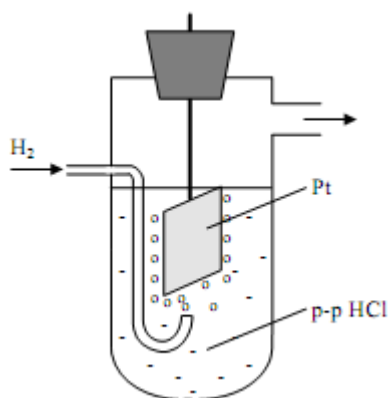


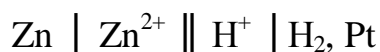
Рис. 4. Стандартный водородный электрод.

Стандартный водородный электрод (Рис. 4) представляет собой платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью и опущенную в раствор HCl с $C(H^+) = 1$ моль/л, через который все время пропускается газообразный водород H_2 под давлением 101.3 кПа при 298 К. Платина, отличающаяся высокой химической стойкостью, практически не может посылать свои ионы в раствор и в электродном процессе не участвует. Ее роль сводится к адсорбции на своей поверхности водорода и переносу электронов. Условное обозначение стандартного водородного электрода следующее:



На поверхности платины протекает процесс: $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$.

Если пластинку любого металла соединить со стандартным водородным электродом, то получим значение стандартного электродного потенциала данного металла. В случае цинкового электрода гальванический элемент будет записан следующим образом:



Располагая металлы в порядке увеличения стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов. Металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, не способны вытеснить водород из кислот. Вытеснение металла из солей другим металлом осуществляется только в том случае, если вытесняющий металл расположен в ряду напряжений до вытесняемого металла. Чем дальше друг от друга удалены металлы в электрохимическом ряду напряжений (т.е. чем больше разница между стандартными потенциалами металлов), тем больше ЭДС гальванического элемента, в котором эти металлы использованы.

Таблица 2

Стандартные электродные потенциалы при 25° С.

Электрод	Электродная реакция	E° , В
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0.763
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0.250
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e = 1/2 H ₂	0.000
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0.337
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e = Au	+1.691

Стандартная ЭДС гальванического элемента равна разности стандартных электродных потенциалов (из более положительного электродного потенциала вычитается более отрицательный):

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{прав}} - E^{\circ}_{\text{лев}}$$

Для элемента Даниэля стандартная ЭДС (Таблица 2) равна

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0.337 - (-0.763) = +1.100 \text{ В.}$$

Контрольные вопросы

- Дать определение гальваническому элементу.
- Привести уравнение Нернста, описывающее зависимость электродного потенциала от активности потенциалопределяющих ионов.
- Рассчитать ЭДС медно-цинкового гальванического элемента при концентрациях электролитов 0.01, 0.1 и 1.0 моль/л.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория : учебное пособие : в 2 ч. [Электронный ресурс] : / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская [и др.]. — Электрон. дан. — М. : "Лаборатория знаний" (ранее "БИНОМ. Лаборатория знаний"), 2015. — 589 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=84118

2. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. — Электрон. дан. — СПб. : Лань, 2012. — 464 с. — Режим доступа:

http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=4312