

Тема: РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

1. Електролітична дисоціація

Електролітом називають речовину, яка у розчині або розплаві повністю або частково знаходиться у формі заряджених частинок — *йонів*. Процес розпаду молекул на позитивно і негативно заряджені йони — *катіони і аніони* — називається *електролітичною дисоціацією*.

Тривалий час електролітична дисоціація розглядалася як процес, що проходить під впливом електричного струму. Перша кількісна теорія розчинів електролітів була розроблена С. Арреніусом у 1883 — 1887 р.р. Згідно з цією теорією, електролітична дисоціація відбувається довільно при розчиненні речовин у відповідних розчинниках. У залежності від природи електроліту з однієї молекули можуть утворитися два йони (наприклад, при дисоціації NaCl , CuSO_4), три (K_2SO_4 , ZnCl_2) або чотири (K_3PO_4 , AlCl_3) йони. В залежності від цього електроліти називають *бінарними, тернарними, квартернарними*.

Електролітичної дисоціації може зазнавати лише частина молекул речовини. Ця частка молекул, які розпалися, носить назву *ступінь дисоціації α* . Вона визначається як відношення числа молекул n , що розпалися на йони, до загального числа молекул N :

$$\alpha = n/N$$

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, концентрацій, температури і може змінюватися у межах $0 < \alpha < 1$. Речовини, що повністю дисоціюють на йони, називаються сильними електролітами, до слабких електролітів відносять речовини, які у помірно концентрованих розчинах знаходяться частково в йонній, частково у молекулярній формах. Потрібно мати на увазі, що ці поняття про сильні і слабкі електроліти відносять не до самої речовини, а характеризують її стан у розчині, оскільки, один і той же електроліт у залежності від розчинника може дисоціювати повністю або у незначній мірі.

Ступінь дисоціації електроліту залежить від концентрації (зменшується зі збільшенням концентрації), тому зручніше використовувати як міру сили електроліту його *константу дисоціації K* .

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} - \text{закон розведення Освальда (справедливий для сильно}$$

розведених розчинів)

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса дозволила пояснити ряд відомих до того часу фактів, але які не знайшли пояснення в рамках уявлень про молекулярні розчини. Відомо, що такі властивості розчинів електролітів як зниження температури замерзання, підвищення температури кипіння розчинника у розчинах, і тиск пари над розчином, осмотичний тиск відрізняються від значень, обчислених за загальною концентрацією розчиненої речовини. Для обліку цих відхилень Вант-Гофф увів емпіричний поправочний множник — *ізотонічний коефіцієнт* (величини, що показує, у скільки разів збільшується число частинок у розчині внаслідок дисоціації) — це безрозмірна величина, яка показує в скільки разів збільшується значення певної величини в порівнянні з розрахованим.

$i = 1 + \alpha(v-1)$ v - кількість утворених в розчині йонів.

$i = 1 + \alpha$ — для бінарних електролітів;

$i = 1 + 2\alpha$ — для тернарних електролітів;

$i = 1 + 3\alpha$ — для квартернарних електролітів.

2. Сольватація іонів

За сучасними уявленнями, основи Яких закладені у роботах Каблукова (1891),

енергія, яка забезпечує розрив зв'язків у молекулі або кристалічних ґратках, виділяється внаслідок: взаємодії речовини, що розчиняється, з розчинником — процесу *сольватації*, а у випадку водних розчинів — *гідратації*.

Всі речовини, які при розчиненні утворюють йони, можна розділити на дві групи. Першу групу складають *йонифори* — речовини, кристалічні ґратки яких складаються з йонів (NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ тощо). При сольватації відбувається руйнування кристалічних ґраток і утворення вільних йонів.

До іншої групи належать *йоногени* - молекулярні речовини, йони яких утворюються лише внаслідок взаємодії молекул із розчинником (HCl, CH₃COOH тощо)

2. Активність, коефіцієнт активності. Йонна сила розчину

Відхилення властивостей розчинів електролітів від ідеальних зумовлені взаємодією між частинками в розчинах. Ці взаємодії для йонів за рахунок електростатичних кулонівських сил виявляються в більшій мірі і на більших відстанях, ніж сили ван-дер-ваальсівської взаємодії у молекулярних розчинах, і викликають відхилення від ідеальності навіть у розбавлених розчинах.

У зв'язку з цим для опису властивостей розчинів електролітів замість концентрацій використовується *активність* коефіцієнт активності.

У розчині одночасно може знаходитися декілька електролітів, йони яких взаємно впливають на поведінку один одного, і коефіцієнт активності кожного електроліту буде залежати не тільки від його концентрації, але і від концентрації інших електролітів. Тому для характеристики загальної концентрації йонів було введено поняття *йонної сили розчину*, яка дорівнює півсумі добутків концентрації кожного йона на квадрат його заряду:

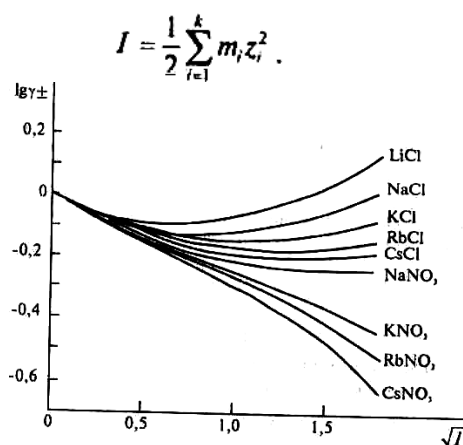


Рис. 1. Залежність логарифма коефіцієнтів активності деяких електролітів від кореня з йонної сили

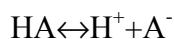
Якщо $\lg\gamma=0$ ($\gamma=1$) – міжйонна взаємодія відсутня. Прямолинійна залежність спостерігається тільки для дуже розведених розчинів. Якщо концентрація зростає, міжйонна сила зростає (зростають сили притягання між йонами). Якщо $\gamma>1$, сили відштовхування переважають над силами притягання при дуже великих концентраціях.

Численні дослідження показали, що в розбавлених розчинах коефіцієнти активності електролітів однакового валентного типу при даній йонній силі збігаються. Ці результати були узагальнені Льюїсом і Рендаллом і сформульовані у вигляді *правила йонної сили*:

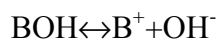
У розчині з даною йонною силою всі електроліти мають значення коефіцієнтів активності, що не залежать від природи і концентрації речовини, а залежать лише від числа і заряду його йонів.

4. Теорії кислот і основ

Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса привела до визначення кислоти як речовини, здатної при дисоціації відщеплювати йон водню:



а основи – як речовини, при дисоціації якої виділяється йон гідроксилу:

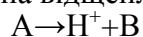


Таким чином, носіями кислотних і основних властивостей виявляються різні частинки – йони H^+ і OH^- .

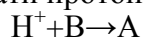
За теорією Льюїса кислотою є речовина, молекули якої можуть приєднувати вільну пару електронів (акцептор пари електронів), а основою – речовина, молекули якої є донорами пари електронів.

Теорія кислот і основ Бренстеда

Як основну ознаку кислотно-основних взаємодій Бренстед розглядає перенос протона, і **кислотою** є речовина А, здатна відщеплювати протон (донор протонів) (HCl):



основою - речовина В, здатна приєднувати протон (акцептор протонів) (NH_3):



Як кислота А, так і основа В можуть бути нейтральними молекулами або зарядженими частинками (катіонні і аніонні кислоти основи).