

Лекция №13.

Понятие о сильных электролитах. Активность и коэффициент активности. Ионное равновесие в системе раствор – осадок. Произведение растворимости. Диссоциация комплексных ионов. Константа нестойкости. Реакции обмена в электролитах. Гидролиз солей. Электрохимические процессы в электролитах. Возникновение двойного электрического слоя на границе металл - электролит. Электродный потенциал. Уравнение Нернста для электродного потенциала и электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи.

Понятие о сильных электролитах. Активность и коэффициент активности.

В сильных электролитах, особенно при высоких концентрациях растворенного вещества, происходят процессы, приводящие к отклонениям от законов идеальных растворов. Это связано с тем, что в состав ионных атмосфер, образующихся при сольватации, начинает входить значительное количество противоионов, образовавшихся при электролитической диссоциации растворяющегося электролита.

Таким образом, вместо существовавшего между противоионами химического взаимодействия в составе чистого соединения, возникает новое, природа которого в основном является электростатической. Это взаимодействие значительно усложняет описание поведения ионов в растворе. Для того, чтобы сохранить вид математического аппарата и законы, сформулированные для идеальных растворов, вводится понятие *активности* или *эффективной концентрации* a .

Активность иона a – это величина, подстановка которой в термодинамические соотношения идеальных растворов вместо концентрации, делает пригодными эти соотношения для описания реальных растворов.

Активность связана с концентрацией соотношением:

$$\gamma = \frac{a}{C},$$

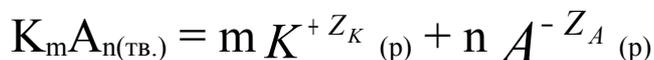
где γ есть коэффициент активности.

Ионное равновесие в системе раствор – осадок. Произведение растворимости.

В случае, когда мы имеем дело с малорастворимым химическим соединением, образующим при растворении электролит, в системе быстро устанавливается равновесие между раствором и осадком, причем растворенная часть малорастворимого соединения практически полностью

диссоциирует на ионы. Это понятно, если принять во внимание редкость столкновений частиц, образующихся из растворенного соединения в разбавленных растворах. Поэтому **малорастворимые электролиты являются сильными.**

Состояние равновесия в таких системах может быть описано схемой:



Поскольку концентрации K^{+Z_K} и A^{-Z_A} малы, раствор можно считать идеальным и константа равновесия K_C в этом случае равна:

$$K_C = \frac{[K^{+Z_K}]^m [A^{-Z_A}]^n}{[K_m A_n]}$$

Поскольку концентрация вещества $K_m A_n$ в твердой фазе постоянна, то ее можно перенести в левую часть, которая и после этого останется константой:

$$K_C [K_m A_n] = [K^{+Z_K}]^m [A^{-Z_A}]^n$$

Получившееся в правой части **произведение равновесных концентраций ионов, на которые диссоциирует в растворе малорастворимый сильный электролит (в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам уравнения диссоциации), называется произведением растворимости (ПР) малорастворимого сильного электролита:**

$$ПР = [K^{+Z_K}]^m [A^{-Z_A}]^n = \text{const}$$

Чем меньше ПР, тем хуже растворяется соединение. Но не следует сравнивать растворимость по абсолютной величине ПР, поскольку оно зависит от концентраций нелинейно - концентрации входят в него в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам диссоциации.

Условие образования осадка при приготовлении раствора состоит в том, чтобы произведение текущих концентраций ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, было больше ПР.

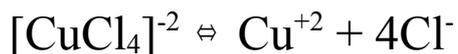
Диссоциация комплексных ионов. Константа нестойкости.

По химическому характеру связь в плохо растворимых солях является ионной или ковалентной полярной. Однако в химии известны и соединения с другим характером связи. Это – комплексные соединения.

Связь комплексообразователя и лигандов осуществляется, как правило, по донорно-акцепторному механизму – комплексообразователь (часто – d-металл) является акцептором электронных пар, принадлежащих донорам-лигандам.²

Именно вследствие наличия в комплексах сил донорно-акцепторной химической связи они очень устойчивы и степень их электролитической диссоциации, как правило, весьма невелика. Но так же, как нет абсолютно нерастворимых веществ, нет и абсолютно устойчивых комплексов. И причина здесь та же – Второй закон термодинамики, в соответствии с которым диссоциация комплексов приводит к возрастанию энтропии системы и, следовательно, неизбежна.

Рассмотрим диссоциацию в растворе такого комплекса, как тетрахлор медь(II)-анион ($[\text{CuCl}_4]^{-2}$) известного вам по лабораторной работе №1:



Напишем для этого процесса выражение константы равновесия K_c , которую обозначим как $K_{H[\text{CuCl}_4]^{-2}}$:

$$K_{H[\text{CuCl}_4]^{-2}} = \frac{[\text{Cu}^{+2}]^1 [\text{Cl}^-]^4}{[[\text{CuCl}_4]^{-2}]^1}$$

Эта величина называется *константой нестойкости* комплекса $[\text{CuCl}_4]^{-2}$ и при стандартных условиях $K_{H[\text{CuCl}_4]^{-2}} = 0,851$

Чем больше константа нестойкости, тем менее устойчив данный комплекс. Рассмотренный тетрахлормедь(II)-анион не очень устойчив. И если ввести в раствор ион, образующий с продуктами диссоциации комплекса более прочное соединение, то комплекс, в соответствии с принципом Ле Шателье- Брауна, будет разрушаться. В данном случае для этого достаточно ввести в раствор ионы серебра Ag^+ , образующие с ионами Cl^- прочное плохо растворимое соединение AgCl . ($\text{PP} = 1,78 \cdot 10^{-10}$).

А вот для эквивалентного по структуре тетрахлормедь(II)-аниону комплекса тетрацианортуть(II)-аниона $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{-2}$ константа нестойкости равна 10^{-18} ! Т.е. этот комплекс в миллиард миллиардов раз устойчивее, чем $[\text{CuCl}_4]^{-2}$.

Реакции обмена в электролитах. Гидролиз солей.

При электролитической диссоциации нескольких веществ в растворителе появляется множество различных ионов, которые могут взаимодействовать друг с другом. В тех случаях, когда в результате этого взаимодействия получаются слабо растворимые или плохо диссоциирующие в данном растворителе соединения, часть первоначально существовавших в растворе ионов выводится из зоны реакции и равновесие реакции диссоциации смещается в сторону образования дополнительного количества ионов. Это полностью соответствует принципу Ле Шателье-Брауна.

При анализе возможных реакций в растворе следует иметь в виду, что и сам растворитель способен к диссоциации и, в случае наиболее

распространенного растворителя – воды – в растворе обязательно присутствуют ионы H^+ и OH^- .

Это обстоятельство при определенных условиях приводит к возникновению явления *гидролиза*.

Гидролиз – это обменная реакция между растворенным веществом и водой, приводящая к изменению рН раствора за счет образования новых веществ, являющихся слабыми электролитами.

В силу практической важности этого явления рассмотрим несколько примеров гидролиза подробно.

А. Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания (гидролиз по катиону).

Рассмотрим растворение в воде хлорида аммония NH_4Cl . Эта соль – сильный электролит и уравнение ее электролитической диссоциации имеет вид:



Вместе с тем, растворитель – вода – также подвергается диссоциации:



В результате получается система, содержащая следующие частицы: NH_4^+ ; Cl^- ; H^+ ; OH^- ; H_2O .

Взаимодействие между катионами аммония NH_4^+ и гидроксид-анионами OH^- приводит к образованию слабого электролита – гидроксида аммония («нашатырного спирта»):

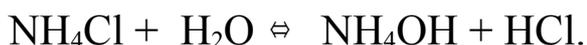


В ходе этой реакции из реакционной зоны выводятся гидроксид-анионы и, вследствие смещения равновесия диссоциации воды, раствор обогащается катионами водорода.

Итоговая реакция гидролиза может быть записана в виде:



Или в молекулярной форме:



И та, и другая формы записи показывают, что в результате гидролиза соли сильной кислоты и слабого основания продукты реакции проявляют кислотные свойства и раствор будет иметь $\text{pH} < 7$.

Б. Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания (гидролиз по аниону)

Рассмотрим растворение в воде цианида натрия NaCN. Это сильный электролит, который практически полностью диссоциирует на ионы в водном растворе:

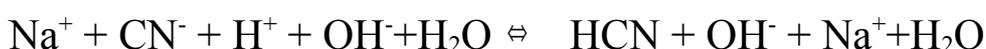


Учитывая диссоциацию воды в момент растворения, получаем систему, содержащую следующие частицы: Na^+ ; CN^- ; H^+ ; OH^- ; H_2O .

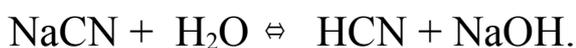
Взаимодействие между катионами водорода H^+ и цианид-анионами CN^- приводит к образованию слабого электролита – цианида водорода («синильной кислоты»):



Итоговая реакция гидролиза может быть записана в виде:



Или в молекулярной форме:



И та, и другая формы записи показывают, что в результате гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания продукты реакции проявляют основные свойства и раствор будет иметь $\text{pH} > 7$.

В. Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания (гидролиз по аниону и катиону)

Рассмотрим растворение в воде цианида аммония NH_4CN . Это также сильный электролит, который практически полностью диссоциирует на ионы в водном растворе:



Учитывая диссоциацию воды в момент растворения, получаем систему, содержащую следующие частицы: NH_4^+ ; CN^- ; H^+ ; OH^- ; H_2O .

Как мы видели ранее, взаимодействие между катионами аммония NH_4^+ и гидроксид-анионами OH^- приводит к образованию слабого электролита – гидроксида аммония («нашатырного спирта»), а взаимодействие между катионами водорода H^+ и цианид-анионами CN^- приводит к образованию другого слабого электролита – цианида водорода («синильной кислоты»).

Итоговая реакция гидролиза может быть записана в виде:



Или в молекулярной форме:



И та, и другая формы записи показывают, что в результате гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания продукты реакции не проявляют

ярко выраженных ни кислотных, ни основных свойств, и раствор будет иметь $\text{pH} \approx 7$.

Более подробно связь между pH и гидролизом рассмотрена в учебнике [1] на стр. 447 – 453.³

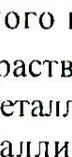
Электрохимические процессы в электролитах.

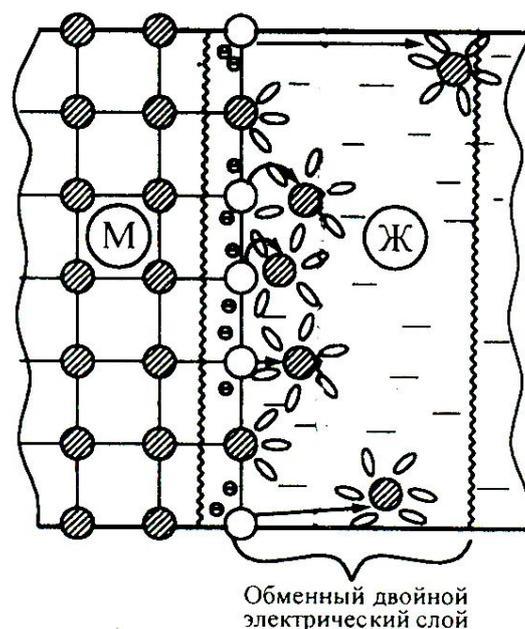
Явления в растворах электролитов, связанные с диссоциацией растворенных веществ на ионы, разделяются на две группы – первая связана с изменением электрофизических характеристик растворов, а вторая – с протеканием электрохимических процессов. Первую группу мы рассмотрели в теме «Растворы электролитов». Теперь перейдем к рассмотрению второй группы – электрохимическим процессам.

Возникновение двойного электрического слоя на границе металл - электролит.

При контакте поверхности металлического электрода с электролитом в силу Второго закона термодинамики неизбежно начинается переход ионов металла и свободных электронов в раствор. Поскольку энергии взаимодействия электронов и ионов металла с молекулами и ионами растворителя различны, то и количество перешедших в раствор зарядов различных знаков не одинаково. В результате поверхность раздела фаз приобретает электрический заряд, который притягивает из раствора гидратированные ионы противоположного знака и соответствующим образом ориентирует диполи молекул растворителя.

Со стороны раствора возникает слой заряженных гидратированных частиц, который взаимодействует с заряженной поверхностью металла электрода. Кроме явлений гидратации и электростатического взаимодействия ионов, на поверхности электрода происходит адсорбция как молекул растворителя, так и присутствующих в растворе ионов. Это создает весьма сложную конфигурацию заряженных частиц, которую называют *двойным электрическим слоем*.

Схема возникновения обменного двойного электрического слоя и электродного потенциала на границе металл – раствор электролита;  — катионы металла, расположенные в узлах кристаллической решетки;  — пустоты в кристаллической решетке;  — гидратированные катионы металла, перешедшие в раствор;  — избыточные электроны, оставшиеся в металле после ухода катионов



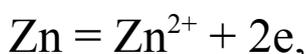
При некотором скачке потенциала наступает равновесие



Соответствующий этому равновесию скачок электрического потенциала на межфазной границе «электрод-электролит» называется *равновесным электродным потенциалом*.

Для обозначения электродного потенциала используется буква φ с индексом, в числителе которого записывается *окисленная форма* вещества, участвующего в электродной окислительно-восстановительной реакции, а в знаменателе – *восстановленная форма* этого вещества.

Например, если на электроде протекает реакция окисления цинка:



то потенциал такого электрода будет записываться как $\varphi \frac{Zn^{2+}}{Zn}$.

Электродный потенциал. Электрохимическая система.

Важнейшими элементами электрохимической системы являются электроды, на поверхности которых (поверхности раздела фаз) и протекает окислительно-восстановительная реакция.

Электрод – это электронно-проводящая фаза (металл, полупроводник), находящаяся в контакте с электролитом.

В любой электрохимической системе имеются два электрода.

Электрод, на поверхности которого протекает процесс окисления, называется анодом.

Электрод, на поверхности которого протекает процесс восстановления, называется катодом.

Электрохимическая система устроена так, что процессы окисления и восстановления пространственно разделены, а передача электронов от восстановителя к окислителю осуществляется через внешнюю цепь.

При такой организации системы процессы называются электрохимическими (электродными) процессами.

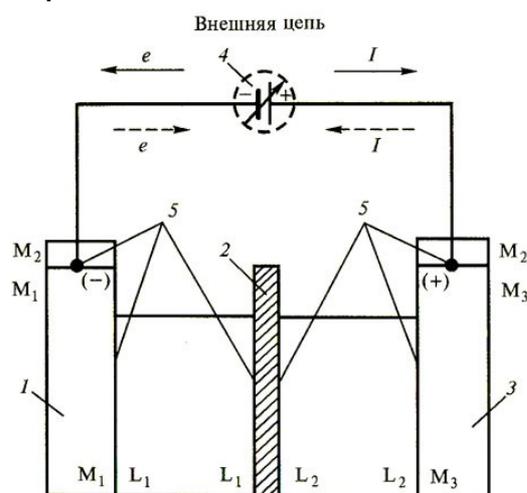
Электродные процессы подразделяются на две категории:

1. Процессы, протекающие самопроизвольно ($\Delta G < 0$), в ходе которых химическая энергия реакции преобразуется в электрическую энергию тока во внешней цепи. Эти процессы называются гальваническими процессами, а соответствующие им электрохимические системы называются гальваническими элементами.
2. Процессы, протекающие под действием внешнего источника энергии ($\Delta G > 0$), в ходе которых электрическая энергия внешнего источника тока преобразуется в химическую энергию продуктов реакции. Эти процессы называются процессами электролиза, а соответствующие им электрохимические системы называются электролизерами.

В гальванических элементах окисление – процесс самопроизвольный, поэтому на аноде образуется избыток электронов и анод заряжен отрицательно, а на катоде электроны связываются и катод заряжен положительно.

При электролизе электроны отрываются от анода внешним источником тока и анод заряжен положительно, а на катод они «нагнетаются» и катод заряжен отрицательно.

Общая схема электрохимической системы имеет вид:



Внутренняя цепь

Схема электрохимической системы:

1, 3 — электроды; 2 — пористая полупроницаемая перегородка; 4 — внешний источник постоянного тока или гальванометр; 5 — границы раздела фаз. Знаки электродов указаны для гальванического элемента

Здесь M_1 и M_3 – это металлы электродов, M_2 – металл проводника внешней цепи, L_1 и L_2 – жидкие электролиты, I – направление электрического тока, e – направление движения электронов.

В электрохимии существует специальная форма записи электродных процессов. В этой форме поверхности раздела фаз обозначаются прямыми вертикальными чертами |, диффузионный контакт растворов (на рисунке позиция 2) – двумя вертикальными чертами ||. При записи начинают с описания анода.

Покажем запись электрохимической системе на примере. Если в описанной схеме принять, что M_1 – это Zn, L_1 – раствор нитрата цинка, M_3 – это Cd, L_2 – это раствор нитрата кадмия, M_2 – это медь, то условная запись такой электрохимической системы будет иметь вид:



Уравнение Нернста для электродного потенциала и электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи.

Рассмотрим количественные характеристики состояния равновесия в системе металл – раствор (которая представляет собой типичный электрод в электрохимии):



Отметим, что в электрохимии, если не оговорено особо, принято записывать электродный процесс как восстановительный.

Работа электрического поля по переносу 1 моля катионов металла k (или om) поверхности металла (электрода) будет равна:

$$W_e = ZF\phi \frac{\text{Me}^{Z+}}{\text{Me}^0}$$

где F – постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов (96495 ≈ 96500 кул/моль электронов)

В таком процессе мы имеем дело с превращением внутренней энергии системы из электрической в химическую или наоборот. В соответствии с Первым началом термодинамики в замкнутой системе полное изменение энергии равно нулю:

$$W_e + \Delta_r G = 0$$

Или:

$$W_e = -\Delta_r G$$

Запишем изотерму Вант-Гоффа для нашего случая в форме:

$$\Delta_r G = -RT \ln \tilde{K}_a^0 + RT \ln \frac{\tilde{a}_{Me^0}}{\tilde{a}_{Me^{z+}}}$$

Здесь мы используем выражение с безразмерными относительными активностями \tilde{a}_{Me} и безразмерной стандартной константой равновесия \tilde{K}_a^0 .

Комбинируя выражения для $W_{эл}$, получим:

$$-ZF\varphi_{\frac{Me^{z+}}{Me^0}} = -RT \ln \tilde{K}_a^0 + RT \ln \frac{\tilde{a}_{Me^0}}{\tilde{a}_{Me^{z+}}}$$

Отсюда электродный потенциал $\varphi_{\frac{Me^{z+}}{Me^0}}$ равен:

$$\varphi_{\frac{Me^{z+}}{Me^0}} = \frac{RT}{ZF} \ln \tilde{K}_a^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{\tilde{a}_{Me^0}}{\tilde{a}_{Me^{z+}}}$$

Учитывая, что относительная активность чистого твердого металла \tilde{a}_{Me^0} равна единице, и обозначая

$$\varphi_{\frac{Me^{z+}}{Me^0}}^0 = \frac{RT}{ZF} \ln \tilde{K}_a^0,$$

получим **уравнение Нернста для электродного потенциала:**

$$\varphi_{\frac{Me^{z+}}{Me^0}} = \varphi_{\frac{Me^{z+}}{Me^0}}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \tilde{a}_{Me^{z+}}$$

Поскольку при $\tilde{a}_{Me^{z+}} = 1$ (стандартные условия)

$$\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} = \varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0,$$

то величину $\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0$ называют стандартным электродным потенциалом.

Для практических расчетов в растворах, где активности незначительно отличаются от концентраций ($\gamma \approx 1$), уравнение Нернста преобразуют. Подставляя численные значения R, F, значение стандартной концентрации $C_{Me^{Z+}}^0 = 1$ моль/л, температуру 298 К, и переводя натуральные логарифмы в десятичные, получают расчетную формулу:

$$\varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}} = \varphi_{\frac{Me^{Z+}}{Me^0}}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg C_{Me^{Z+}}$$

Поскольку в электрохимической системе имеется два электрода и между ними возникает разность потенциалов, которая при равенстве нулю тока во внешней цепи называется электродвижущей силой (ЭДС) данной электрохимической системы.

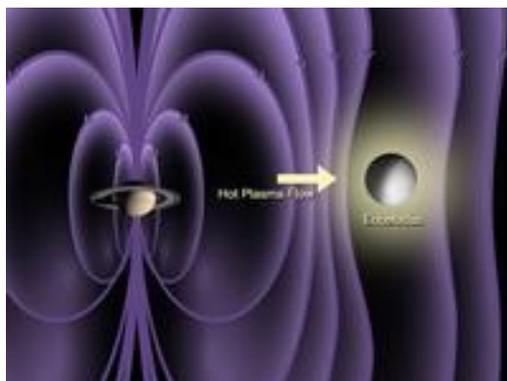
$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} \geq 0,$$

где $\varphi_{\text{к}}$ - потенциал катода, а $\varphi_{\text{а}}$ - потенциал анода.

При этом необходимо помнить, что ЭДС – всегда величина положительная или нуль (в условиях равновесия). И именно положительность этой разницы определяет, на каком из двух электродов будет проходить процесс восстановления (катодный процесс), а на каком – окисления (анодный процесс).

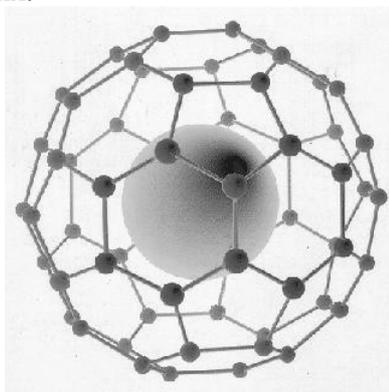
Дополнительный материал:

! Понятие «ионная атмосфера», которое мы рассмотрели при изучении свойств сильных электролитов, оказывается, имеет и буквальный смысл. Так, Земля окружена ионосферой (о чем свидетельствует, в частности, наличие у Земли радиационных поясов Ван-Аллена http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B0%D1%86%D0%B8%D0%BE%D0%BD%D0%BD%D1%8B%D0%B9_%D0%BF%D0%BE%D1%8F%D1%81) и даже малый спутник Сатурна Энцелад окружен атмосферой, состоящей преимущественно из ионизированных газов. (<http://saturn.jpl.nasa.gov/news/press-release-details.cfm?newsID=553>)



Хотя в общем случае это не так. В комплексных соединениях возможны и другие типы связей. Так, в связи с открытием новой аллотропной формы углерода – фуллерена – появились и сообщения о новом классе комплексных соединений – эндоэдральных комплексов фуллеренов.

Вот как выглядит один из них:



Эндоэдральный комплекс $\text{La}@\text{C}_{60}$.

Подробнее см. в

<http://kristall.lan.krasu.ru/Education/Lecture/carbon/carbon5/carbon5.html>

Равновесные системы типа А или Б обладают очень важным свойством. Оказывается, что если добавить в них некоторый избыток сильного основания или кислоты, то они сохраняют значение рН, близкое к первоначальному. Такие, **сохраняющие значение рН растворы, называются буферными растворами.**

Как работает механизм компенсации рН? Это свойство связано с тем, что в системах типа А избыточные ионы OH^- связываются катионами соли в слабое основание, а избыточные ионы H^+ реагируют с избытком слабого основания, находящегося в растворе, давая воду. В системах типа Б избыточные ионы H^+ связываются с анионами соли в слабую кислоту, а избыточные ионы OH^- реагируют с избытком слабой кислоты, находящейся в растворе, давая воду.

На практике наиболее часто используются водные кислотнo-основные буферные растворы. Они содержат слабую кислоту HA и хорошо растворимую соль этой кислоты, или слабое основание и хорошо растворимую соль, содержащую катион этого основания. Например, CH_3COOH и CH_3COONa , NH_4OH и NH_4Cl .

Емкость кислотнo-основного буферного раствора соответствует числу эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 литру раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Буферная емкость зависит от соотношения концентраций компонентов. При одной и той же суммарной их концентрации она максимальна при равенстве концентраций компонентов. Буферная емкость, естественно, возрастает при увеличении начальных концентраций компонентов буферного раствора. Буферные свойства выражены очень слабо, если концентрация одного компонента на порядок и более отличается от концентрации другого. Поэтому буферный раствор

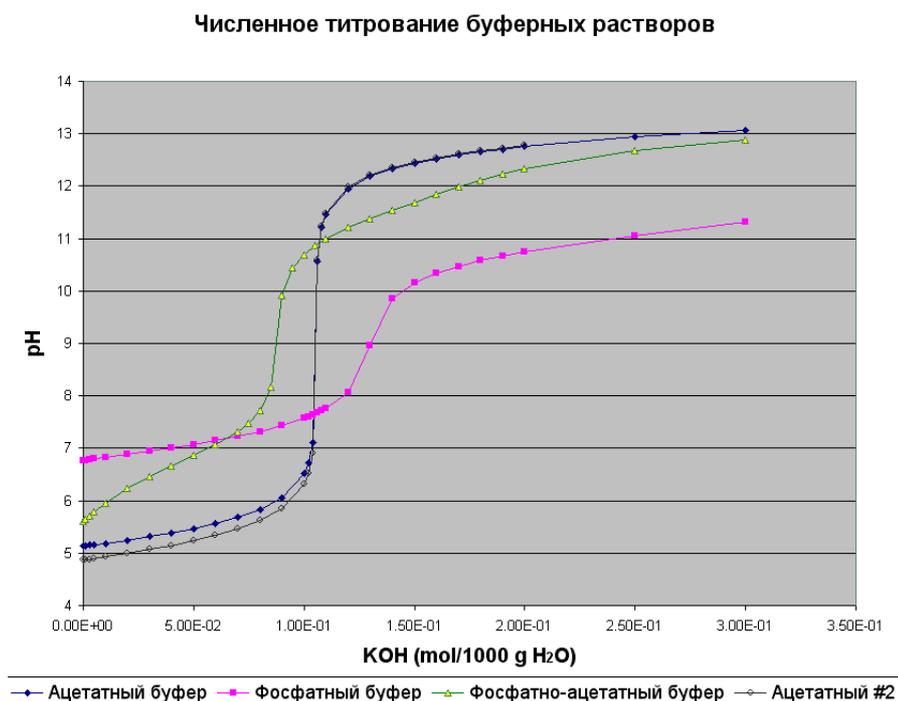
часто готовят смешением растворов равной концентрации обоих компонентов, или прибавлением к раствору одного компонента соответствующего количества реагента, приводящего к образованию равной концентрации сопряженной формы.

Интервал рН, в котором данная буферная смесь может поддерживать постоянное значение рН, называется областью буферирования.

В справочной литературе имеются подробные рецепты приготовления кислотно-основных буферных растворов для различных значений рН.

Буферные свойства проявляют многие жидкие компоненты, входящие в состав живых организмов. В частности, буферными свойствами обладает и желудочный сок, так что наше телесное здоровье определяется и «напряжением секреции желудочных желез», и явлениями гидролиза солей слабых органических кислот, которые вырабатывают эти железы!

Вот пример исследования различных буферных растворов с целью определения их области буферирования.



Как видно из рисунка, для, например, ацетатного буфера (содержащего соль уксусной кислоты) в области буферирования рН 12 – 13 буферная емкость составляет около 0,18 моль-экв. KOH (10 граммов) на 1 литр раствора.