Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция № 7

Тема: Влияние ионной силы раствора на скорость ионных реакций. Применение теории Дебая-Хюккеля к растворам слабых электролитов.

Цель: Рассмотреть влияние свойств растворов на скорость ионных реакций и показать применение теории Дебая-Хюккеля к растворам слабых электролитов.

Применение теории Дебая – Хюккеля к растворам слабых электролитов

В теории Аррениуса используется практическая константа равновесия *Кс*, выраженная через концентрации нейтральных молекул и ионов. Так как при диссоциации слабого электролита образуются ионы, то необходимо учитывать ион – ионное взаимодействие, и константу равновесия следует выражать через активности участников реакции электролитической диссоциации. Для слабого электролита ВА термодинамическая константа равновесия

 (1)

Для активностей ионов В и А справедливо

 и  , (2)

где *fB* и *fA* – коэффициенты активности, соответствующие концентрации, выраженной в моль⋅л-1.

Так как отличие активности от концентрации обусловлено только ион – ионным взаимодействием, то для нейтральных молекул ВА коэффициент активности равен единице, и *аВА* = *сВА*. Из уравнений (1-2) следует, что

 (3)

В качестве примера рассмотрим бинарный электролит (*ν+*=*ν-*=1), растворимый в воде при т=298К. Средний ионный коэффициент активности этого электролита

 (4)

Из уравнений (3) и (4) следует, что для бинарного электролита

  (5)

Прологарифмируем это выражение

 (6)

Если константа диссоциации лежит в пределах 10-4 ÷10-6, то концентрация ионов в растворе мала и можно использовать первое приближение теории Дебая – Хюккеля

 (7)

Так как степень диссоциации электролита равна α, то ионная сила раствора

 (8)

После подстановки в уравнение (6) следует, что

 , (9)

т.е. зависимость  от  должна быть линейной с наклоном равным единице. Экстраполируя значения  на *с*→0, можно найти термодинамическую константу равновесия.

Измерения в водных растворах слабых органических кислот подтвердили вывод о линейной зависимости  от  с наклоном, предсказываемым теорией Дебая – Хюккеля, и позволили найти термодинамические константы электролитической диссоциации этих соединений.

Ассоциация ионов

Н. Бьеррум и В.К. Семенченко указали, что в теории Дебая – Хюккеля не учитывается возможность приближение катиона и аниона на такие расстояния, при которых энергия их электростатического приближения будет больше энергии теплового движения ионов. В результате этого образуется новая частица – ионная пара. Для растворов симметричных электролитов ионная пара не заряжена, но обладает дипольным моментом. В растворах несимметричных электролитов ионные пары несут заряд.

Ионные пары находятся в динамическом равновесии с ионами раствора. Время существования отдельной ионной пары мало. Однако, в каждый момент времени часть ионов оказывается связанной в ионные пары. Существование ионных пар подтверждено спектрофотометрическими методами, методами ЭПР и ЯМР.

По аналогии с константой электролитической диссоциации для процесса образования ионных пар В+ + А- ↔ В+А- можно записать выражение для константы ассоциации

 (1)

Константы ассоциации находят, используя кондуктометрический и спектрофотометрический методы. Ионные пары следует отличать от нейтральных молекул, так как ионные пары образованы сольватированными ионами, и расстояние между ионами В+ и А- больше, чем межъядерное расстояние в обычной молекуле.

Теория Бьеррума указывает, что вероятность образования ионных пар растет с увеличением зарядов ионов и уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя. В таблице 11.1 приведены значения констант ассоциации NaBrO3 в смесях диоксан – вода, в которых можно изменять диэлектрическую проницаемость в широких пределах от ε=78.6 (вода) до ε=2.2 (диоксан).

Таблица 1 – Константы ассоциации NaBrO3 в смесях диоксан – вода

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Содержание диоксана,% | ε | Касс |
| 0 | 78.6 | 0.5 |
| 20 | 61.9 | 0.9 |
| 40 | 44.5 | 2.73 |
| 55 | 31.5 | 11.8 |

В настоящее время ионные пары подразделяются на следующие типы:

- сольватированные ионные пары, в которых катион и анион связаны друг с другом через одну молекулу растворителя;

- сольватно разделенные ионные пары, в которых катион и анион разделены несколькими молекулами растворителя;

- ионные тройники типа В+А-В+, А-В+А-;

- квадруполи типа В+А-В+А- и т.д.

Наличие в концентрированных растворах ассоциатов в современной электрохимии объяснили многие аномальные явления в неводных растворах.

**Литература**

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.
2. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. - М.: Высшая школа, 1982. - 320 с.
3. Кузнецова Е.М. Основные направления в теории активности растворов сильных электролитов // Журн. физической химии. 2002. Т. 76. № 6. С.976-981.
4. Усанович М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Наука, 1970. – 365 с.