

Лекция 6

Растворы электролитов

План

6.1 Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса

6.2 Теории слабых и сильных электролитов

6.3 Электропроводность растворов электролитов

6.4 Роль электролитов в жизнедеятельности организма

6.1 Электролиты – это
вещества, способные в
растворах и расплавах
диссоциировать на ионы. К
ним относятся соединения с
ионным и ковалентным
полярным типом связи: соли,
кислоты, основания, вода.

**Самопроизвольный распад
электролитов на ионы,
протекающий под воздействием
растворителя, называется
электролитической
диссоциацией, теория которой
была создана в 1884-1887 г.г.
шведским ученым
С. Аррениусом.**

Шведский физико-химик, основные работы которого посвящены учению о растворах электролитов и кинетике химических реакций. Лауреат Нобелевской премии (1903)



**Сванте Аррениус
(1859-1927)**

Основные положения теории С. Аррениуса

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад (диссоциация) молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводным.

Степень диссоциации электролита
(α) определяет электропроводность
раствора:

число молекул, распавшихся на ионы

$\alpha =$ -----

общее число молекул растворенного
вещества

2. Осмотическое давление, температура кипения и плавления, а также другие свойства растворов, зависят не только от их концентрации, но и от степени диссоциации электролитов :

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

где **n** - число ионов, на
которые распадается
молекула электролита:



i – **ИЗОТОНИЧЕСКИЙ**
КОЭФФИЦИЕНТ

(коэффициент Вант-Гоффа);

в бесконечно

разбавленных растворах

если $\alpha \rightarrow 1$, то $i \rightarrow n$

3. Электролиты, в зависимости от степени их диссоциации, делятся на **сильные и **слабые**.**

**Однако это деление
условно, т.к. одно и то же
вещество, в зависимости
от природы
растворителя, может
быть как сильным, так
и слабым электролитом.**

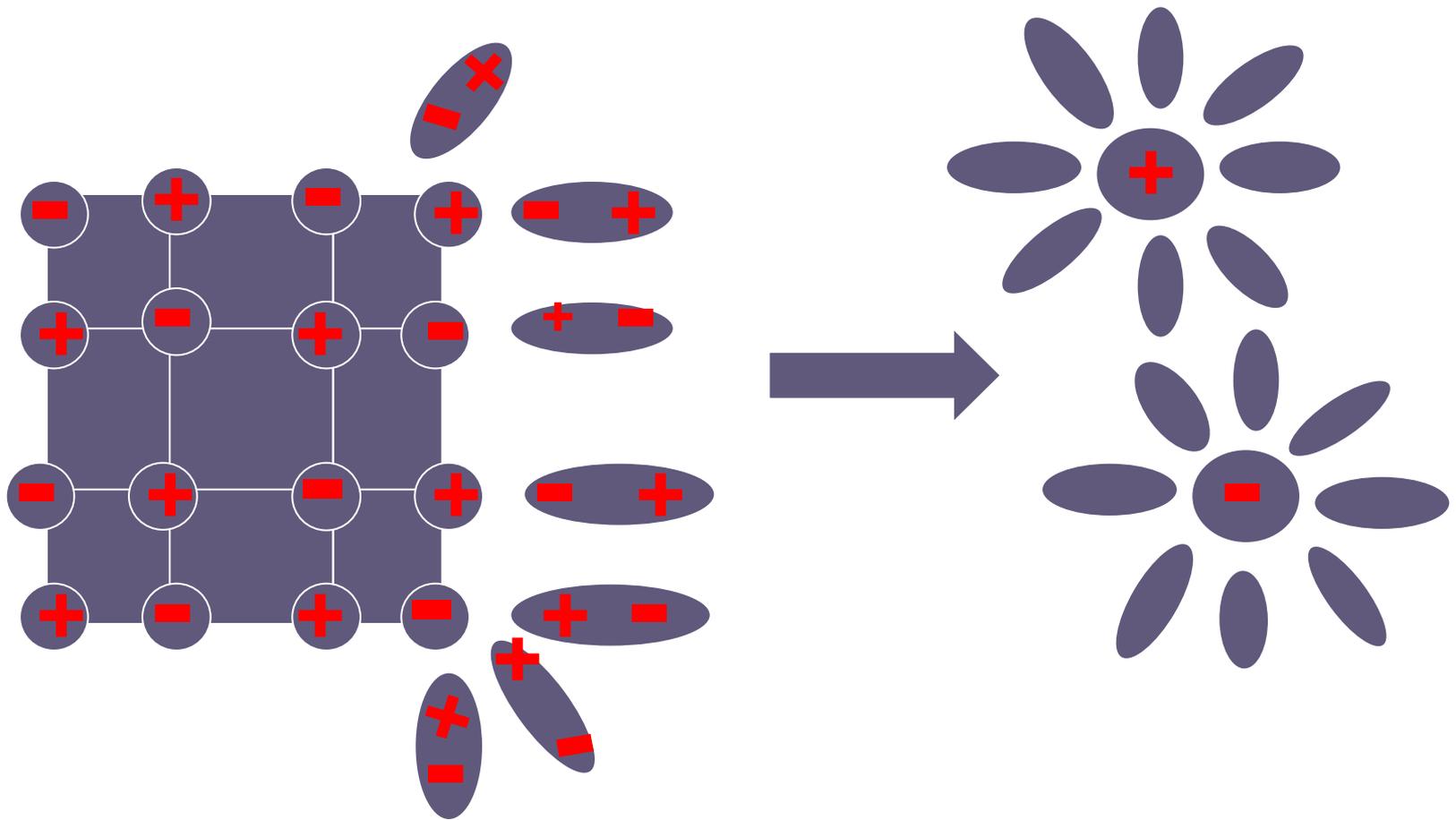
**NaCl в воде – сильный
электролит,**

**NaCl в бензоле – слабый
электролит**

**В дальнейшем будут
рассмотрены только водные
растворы электролитов.**

Современные воззрения на процесс электролитической диссоциации объединяют идеи Аррениуса и учение Д. И. Менделеева о растворе, как химической системе продуктов взаимодействия растворенного вещества и растворителя.

Схема диссоциации электролита ионного строения



**Экспериментальным путем
определяются **числа
гидратации**, показывающие,
сколько молекул воды связано
с одним ионом:**

H^+	Li^+	Na^+	NH_4^+	K^+	Rb^+	Cs^+
1	120	66	17	16	14	13

**Роль растворителя в
процессе диссоциации
описывается **законом****

Кулона:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{\varepsilon \times r^2}$$

где F – сила
электростатического
притяжения ионов,
 q_1 и q_2 – заряды ионов,
 r – расстояние между
ними,

ϵ – диэлектрическая

постоянная растворителя,

показывающая во сколько

раз взаимодействие между

ионами в данной среде

меньше, чем в вакууме.

$$\varepsilon(\text{H}_2\text{O}) \sim 81;$$

$$\varepsilon(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \sim 24,$$

для большинства
орг. растворителей

$$\varepsilon = 2-2,5.$$

**В воде сила
взаимодействия между
ионами понижается в 80
раз, и собственные
колебания частиц в узлах
кристаллической решетки
ведут к ее разрушению.**

Вода является
лучшей средой
для
диссоциации
электролитов.

6.2.1 Теория слабых электролитов

К слабым электролитам относятся ковалентные соединения, обратимо (частично) диссоциирующие в водных растворах.

К ним относятся:

а) почти все органические и многие неорганические кислоты:

H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , HCN , и др;

б) труднорастворимы и основания,

а также NH_4OH

в) некоторые соли HgCl_2 ,

$\text{Fe}(\text{CNS})_3$;

г) вода.

**В растворах слабых
электролитов**

**устанавливается равновесие
между молекулами веществ и
их ионами:**



$$\alpha < 1$$

**Данные равновесия
описываются с помощью
констант равновесия,
называемых
константами
диссоциации ($K_{\text{дис}}$).**

$$K_{\text{дис}} = \frac{[Kат] \times [Ан]}{[KатАн]}$$

Частными случаями $K_{\text{дис}}$

являются:

- константы кислотности K_a ,
 - константы основности K_b ,
 - константы нестойкости K_H ,
- (характеризует диссоциацию комплексных соединений)

**Слабые электролиты
подчиняются **закону**
разбавления
Оствальда,
получившего
Нобелевскую премию
в 1909 за работы в
области химического
равновесия.**



Ф.В.Оствальд
(1853-1932)

**При разбавление раствора водой
степень электролитической
диссоциации электролита
увеличивается :**

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \times C_{\text{м}}$$

Если $a \ll 1$,

то

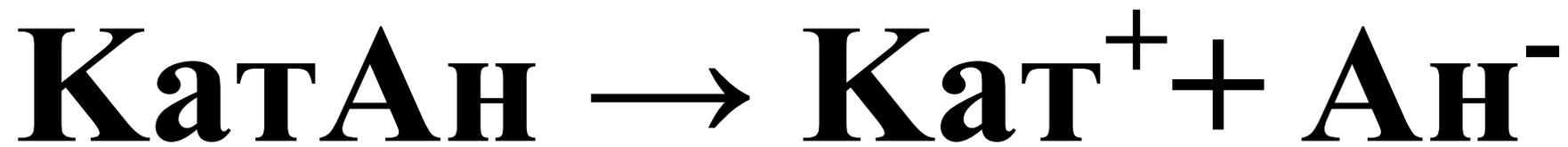
$$a \approx \sqrt{K_{\text{дис}} / C_{\text{м}}}$$

6.2.2 Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля (1923)

**Сильными электролитами
называются соединения с
ионным или ковалентным
полярным типом связи,
необратимо диссоциирующие в
водных растворах**

К сильным электролитам относятся:

- **Некоторые неорганические кислоты: HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 и др.,**
- **Щелочи: NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.,**
- **Соли**

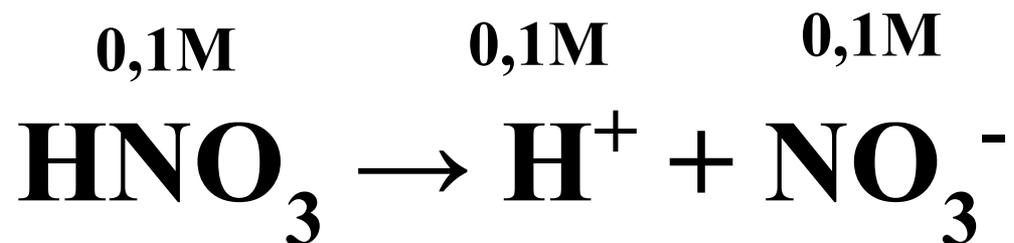


$$\alpha = 1$$

Из-за высокой концентрации ионов в растворе сильного электролита создается собственное электромагнитное поле, интенсивность которого определяется величиной **ионной силы раствора**

$$\mathbf{I} = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2 \quad (\mathbf{I});$$

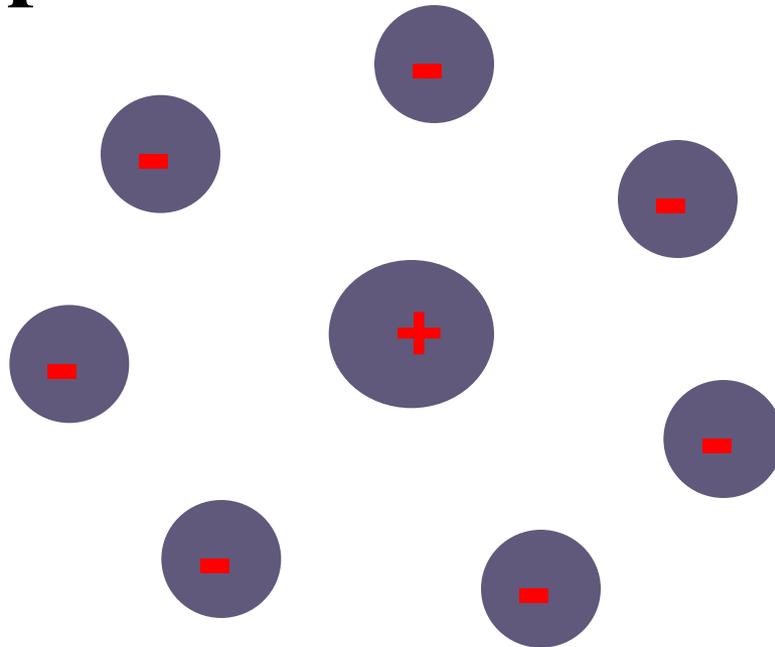
Пример. Рассчитайте ионную силу 0,1 М раствора азотной кислоты



$$\mathbf{I} = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2$$

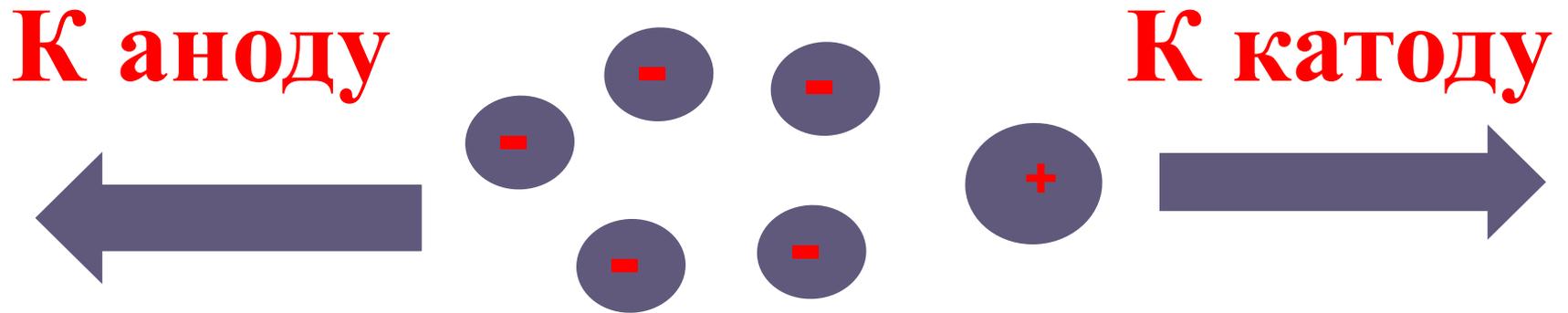
$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{(\text{HNO}_3)} &= \frac{1}{2} \times \left[0.1 \times (+1)^2 + 0.1 \times (-1)^2 \right] = \\ &= \mathbf{0,1M} \end{aligned}$$

В растворе сильного электролита вокруг каждого иона создается **ионная атмосфера, состоящая из ионов противоположного знака:**



Плотность атмосферы зависит от концентрации раствора

Во внешнем электрическом поле ион и его атмосфера приобретают разнонаправленное движение, вследствие чего происходит **электрофоретическое торможение ионов** и уменьшение электропроводности раствора:



**Из-за уменьшения
электропроводности, вызванной
взаимным торможением ионов,
создается впечатление, что
концентрация ионов в растворе
меньше, чем истинная. Эта
«кажущаяся» концентрация
называется **активностью (a)**.**

$$a = \gamma C_m$$

где γ – коэффициент
активности иона,
характеризующий
отклонение физических
свойств растворов от
идеальных свойств ($\gamma < 1$).

**В растворах сильных
электролитов ионы
проявляют свои свойства
не в соответствии с их
концентрацией, а в
соответствии с их
активностью.**

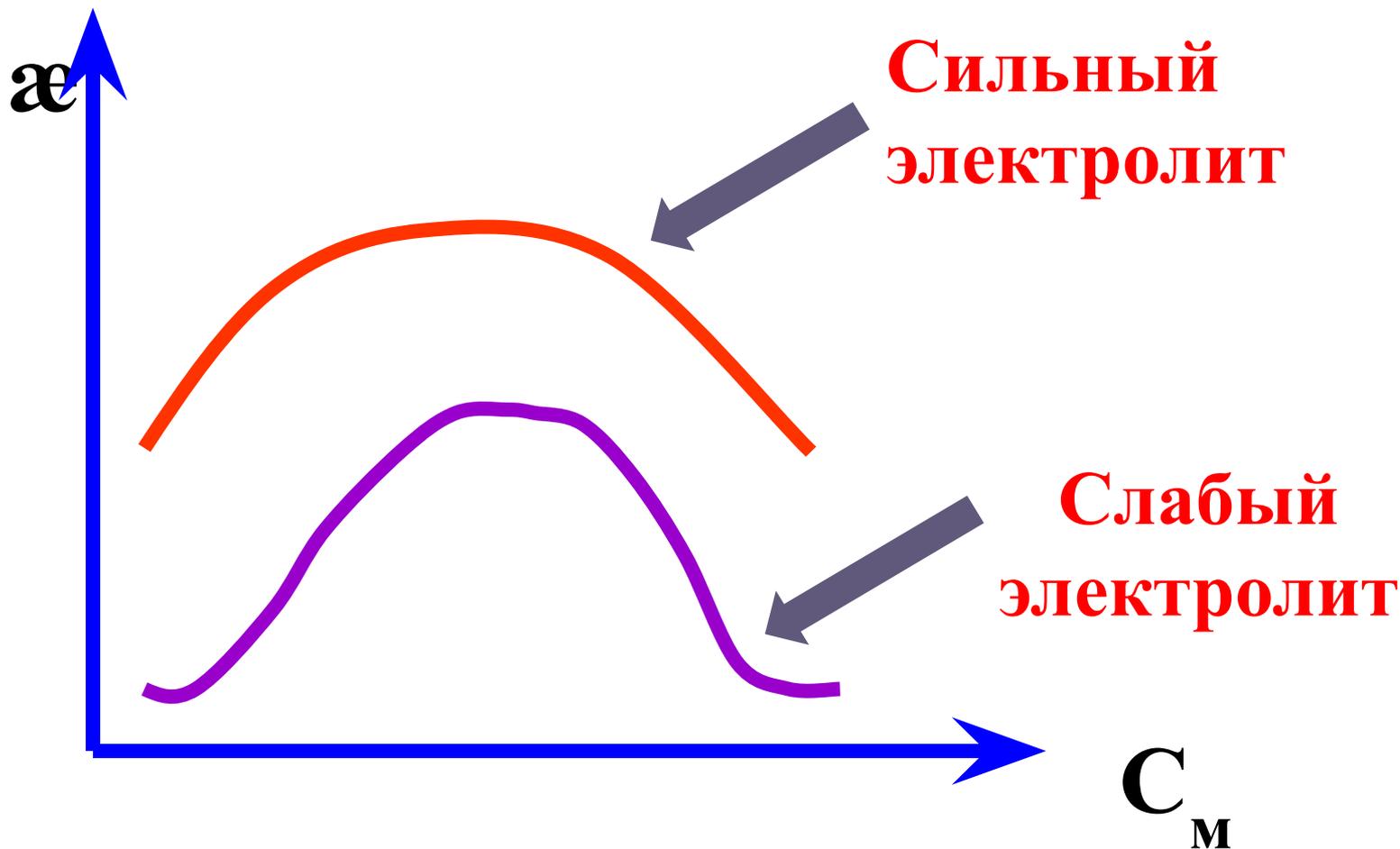
6.3 Растворы электролитов являются проводниками второго рода; тип проводимости ионный.

Если в раствор электролита опустить электроды и подключить к источнику постоянного тока, то ионы приобретут направленное движение: катионы будут перемещаться к катоду, а анионы - к аноду.

Электропроводность растворов при постоянной температуре зависит от количества ионов и их подвижности (U), т.е. скорости перемещения к электродам при напряжении тока 1В.

$$\kappa = \alpha C_M (U_+ + U_-),$$

где κ – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.



Зависимость удельной электропроводности растворов от концентрации электролитов

В области разбавленных растворов рост концентрации приводит к увеличению электропроводности, что связано с увеличением числа ионов; в области концентрированных растворов увеличение концентрации приводит к уменьшению электропроводности.

Для **слабых электролитов**
данная зависимость
обусловлена уменьшением
степени диссоциации (закон
Оствальда); для **сильных** –
усилением
электрофоретического
торможения ионов и
уменьшением их
подвижности.

**Органы и ткани организма
электропроводны, т.к.
содержат растворенные
электролиты. Изменение
проводимости тканей и
клеток свидетельствует о
протекании
патологических процессов.**

Удельная электропроводность биологических тканей организма (37⁰С)

Био- субстрат	ϱ , Ом ⁻¹ м ⁻¹	Био- субстрат	ϱ , Ом ⁻¹ м ⁻¹
Плазма крови	1,47- 1,60	Мышцы	0,66
Желудоч- ный сок	1,0 – 1,25	Нервная ткань	4×10^{-2}
Моча	1,6 -2,3	Костная ткань	5×10^{-7}

При заболеваниях

почек удельная

электропроводность мочи
может уменьшаться до 0,9 -1,4

$\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, что связано с

уменьшением концентрации

NaCl и увеличением

содержания белка.

При диабете

**электропроводность мочи
также уменьшается из-за
повышенного содержания
сахара, являющегося
неэлектролитом.**

**Электрическая проводимость
тканей лежит в основе таких
физиотерапевтических
методов лечения как
ионофорез,
электростимуляция,
ультравысокочастотная
терапия.**

Для физико-химических исследований широко применяется **молярная электропроводность растворов (λ):**

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_M}$$

$$\lambda = \alpha (U_+ + U_-)$$

При бесконечно большом

разбавлении раствора $\alpha \rightarrow 1$ и

$$\lambda_{\infty} = U_{\infty+} + U_{\infty-}$$

где ∞ – знак бесконечного большого разбавления раствора.

**Предельные подвижности ионов в воде при
25⁰С, Ом⁻¹·м²/моль**

Ион	U_{∞}	Ион	U_{∞}
H⁺	350	ОН⁻	198
Na⁺	50	Cl⁻	76
K⁺	74	SO₄²⁻	80

По данным электропроводности можно определить степень диссоциации электролитов (α) и растворимость труднорастворимых электролитов (S):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}};$$

$$S = \frac{\kappa - \kappa_{(H_2O)}}{\lambda_{\infty}}$$

**6.4 Электролиты играют
важную роль в
жизнедеятельности
организма. Общее содержание
катионов в плазме крови
~154 ммоль/л.**

**К важнейшим катионам
относятся Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .**

**Общее содержание анионов
в плазме ~154 ммоль/л.**

**К важнейшим анионам
относятся Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} ,
 H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , а также
макроанионы белков.**

**Ионная сила плазмы крови
составляет $\sim 0,15$ моль/л.**

**Каждый ион выполняет
свои особые функции и,
кроме того, существуют
общие функции**

электролитов в организме.

Электролиты в организме:

- а) удерживают воду в виде гидратов;**
- б) создают осмотическое давление биологических жидкостей. Существование перепадов осмотического давления является причиной активного транспорта воды;**

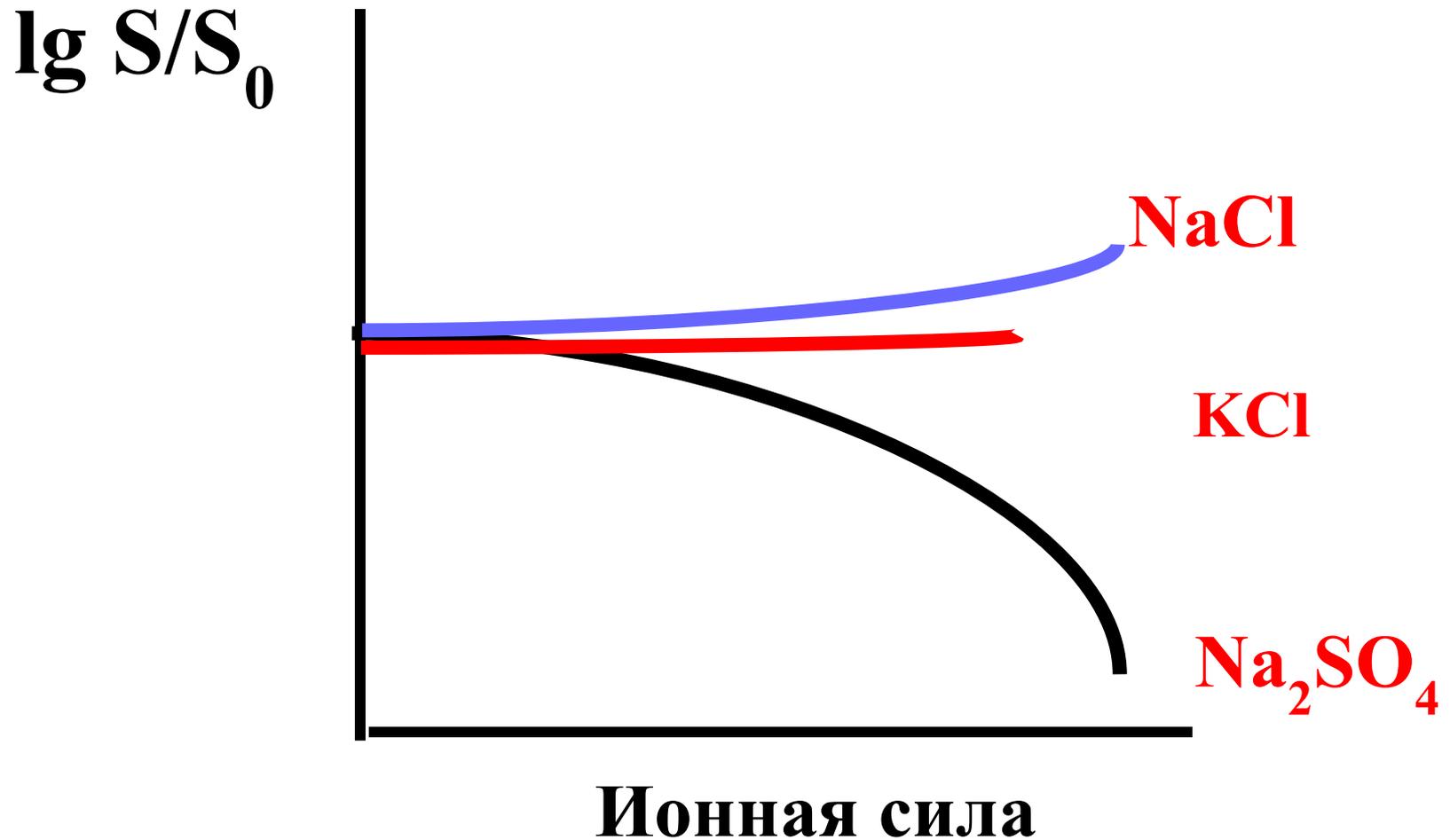
**В) ВЛИЯЮТ на
растворимость газов, а
также белков,
аминокислот и других
органических
соединений.**

**В разбавленных
растворах наблюдается
солевой эффект –
увеличение
растворимости веществ
в присутствии
электролитов;**

**В концентрированных
растворах имеет место
эффект высаливания –**

**уменьшение
растворимости веществ в
присутствии
электролитов.**

Растворимость гемоглобина в солевых растворах



Благодарим

за

Внимание!!!