

# 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***  
**( $\alpha$ ) определяет электропроводность**  
**раствора:**

**число молекул, распавшихся на ионы**

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число молекул растворенного вещества}}$$

**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.**

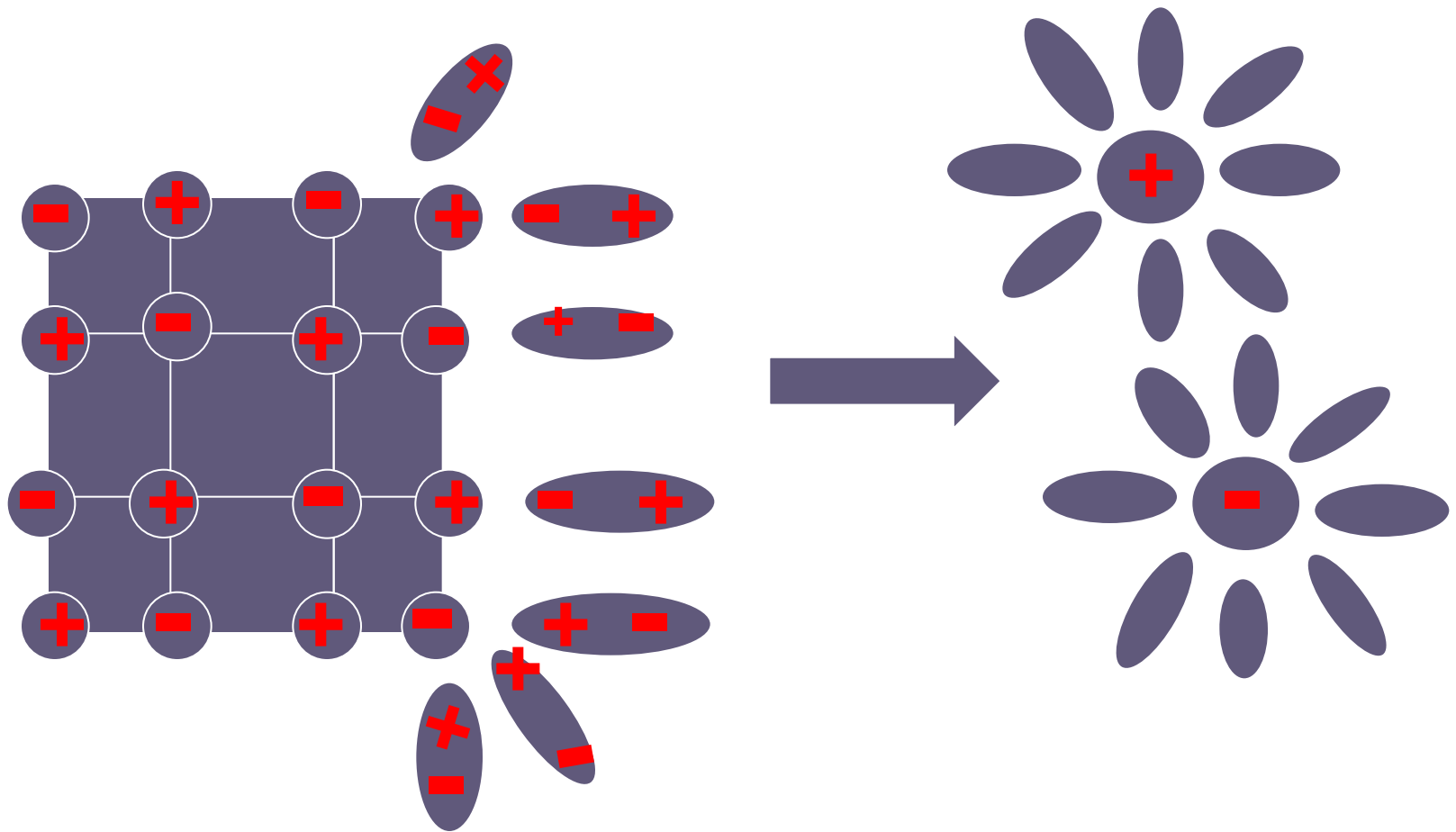
**NaCl в воде – сильный  
электролит,**

**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:**

$\text{H}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
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,

**$\epsilon$  – диэлектрическая**

**постоянная растворителя,**

**показывающая во сколько**

**раз взаимодействие между**

**ионами в данной среде**

**меньше, чем в вакууме.**

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

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

для большинства  
орг. растворителей

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

**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:**

**$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HCN}$ , и др;**

**б) труднорастворимы и основания,**

**а также  $\text{NH}_4\text{OH}$**

**в) некоторые соли  $\text{HgCl}_2$ ,**

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

**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  $K_n$ ,
- (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**

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

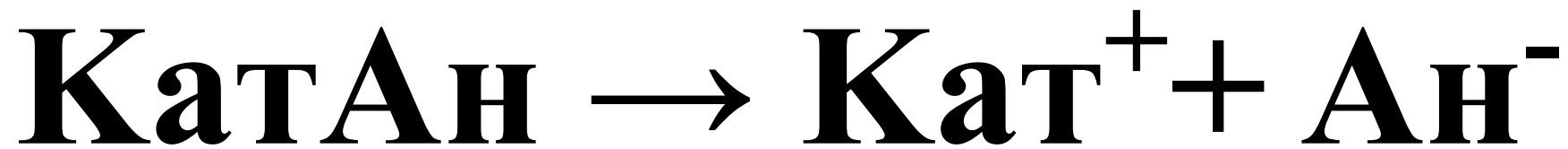
## **6.2.2 Теория сильных электролитов Дебая-Гюккеля (1923)**

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



# **К сильным электролитам относятся:**

- **Некоторые неорганические кислоты:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.,**
- **Щелочи:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и др.,**
- **Соли**

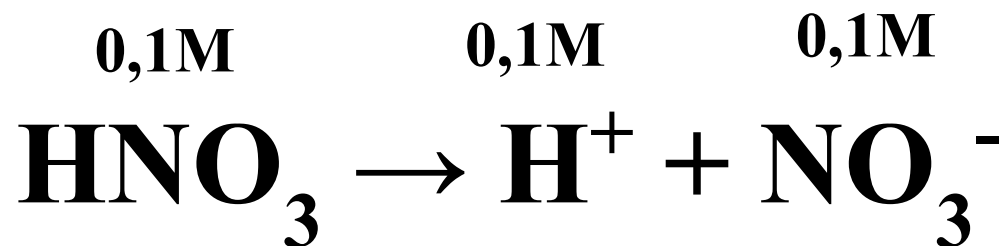


$$\alpha = 1$$

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

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

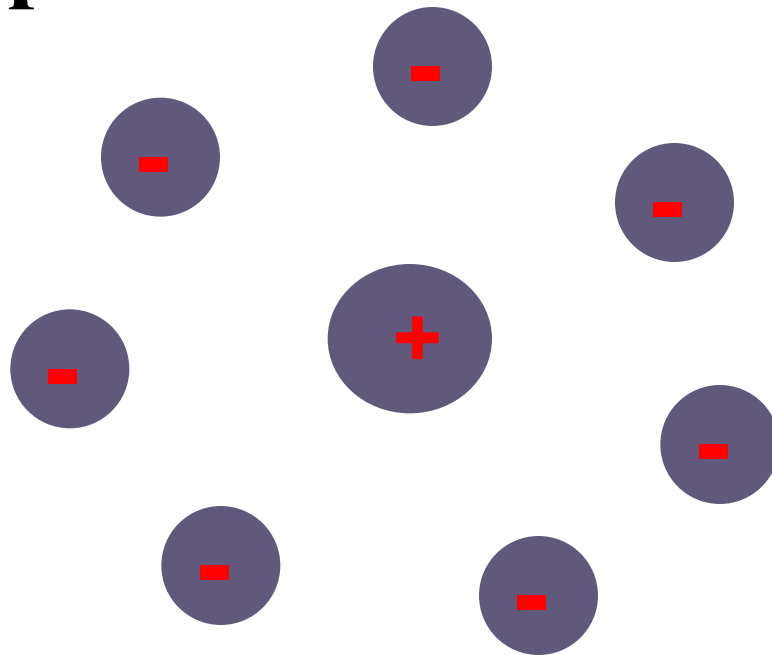
**Пример.** Рассчитайте ионную силу 0,1 М раствора азотной кислоты



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

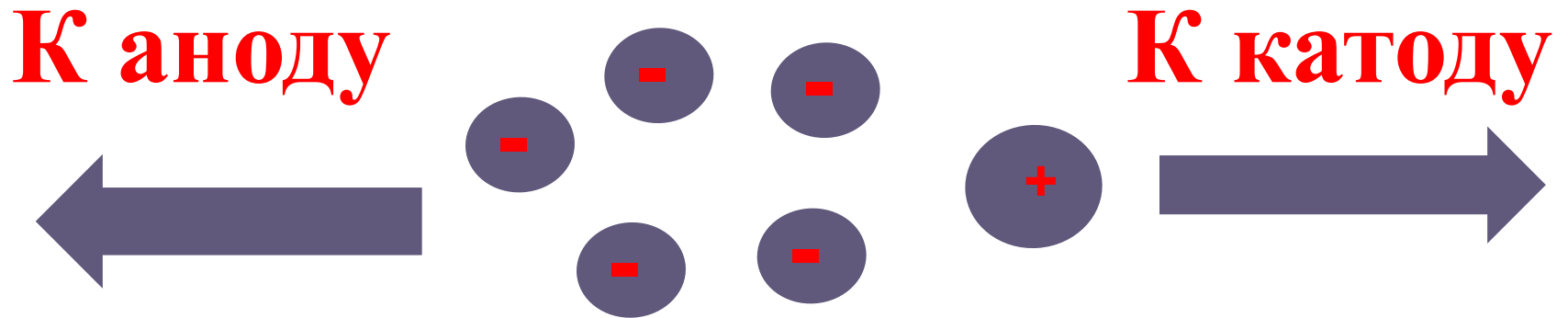
$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{(\text{HNO}_3)} &= \frac{1}{2} \times [0.1 \times (+1)^2 + 0.1 \times (-1)^2] = \\ &= \mathbf{0,1M} \end{aligned}$$

**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  $\gamma$  – 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.**

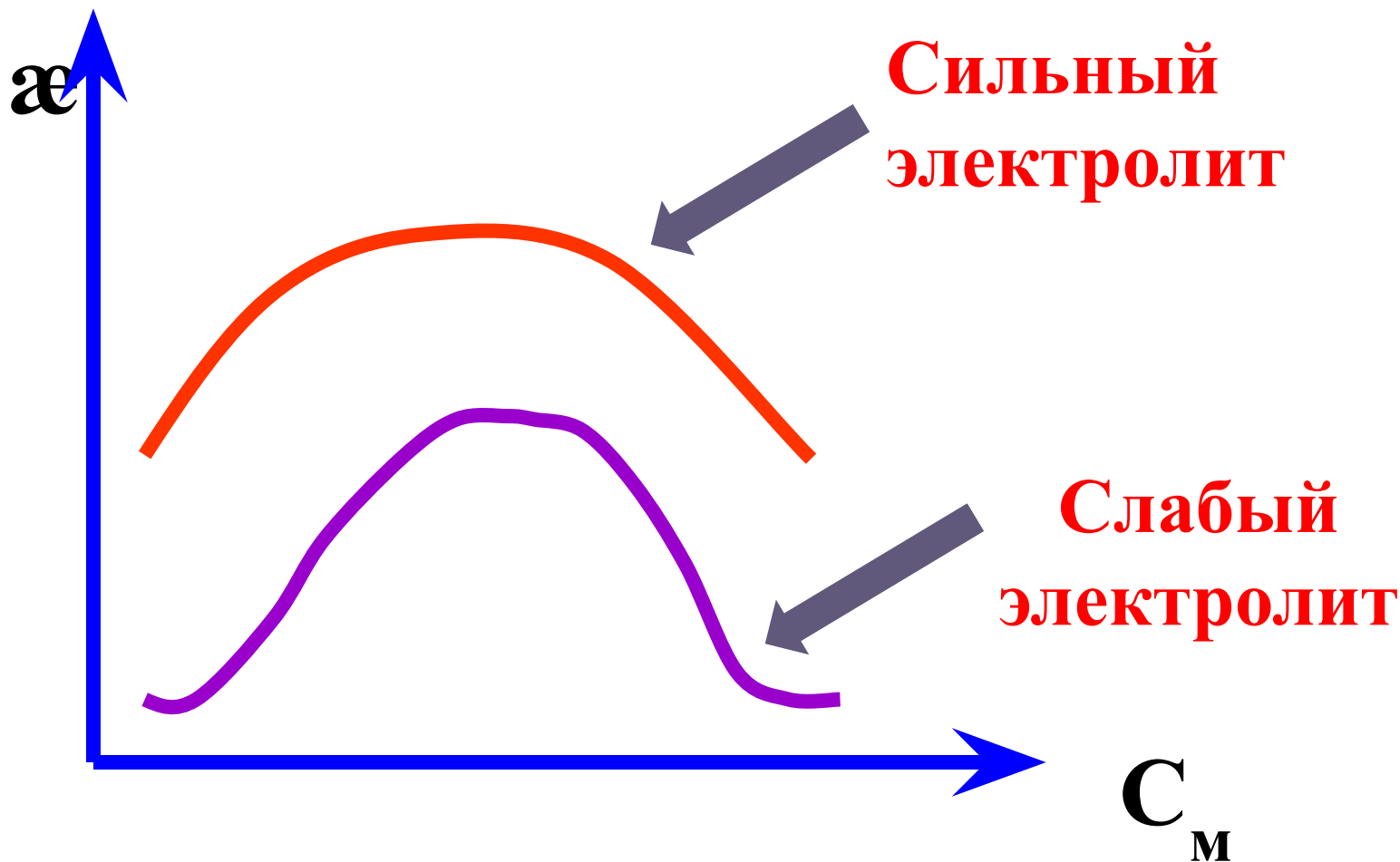
**6.3 Растворы электролитов являются проводниками второго рода; тип проводимости ионный.**

**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  $\kappa$  – 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 (37<sup>0</sup>С)

<b>Био- субстрат</b>	<b><math>\varrho</math>, Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup></b>	<b>Био- субстрат</b>	<b><math>\varrho</math>, Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup></b>
<b>Плазма крови</b>	<b>1,47- 1,60</b>	<b>Мышцы</b>	<b>0,66</b>
<b>Желудоч- ный сок</b>	<b>1,0 – 1,25</b>	<b>Нервная ткань</b>	<b><math>4 \times 10^{-2}</math></b>
<b>Моча</b>	<b>1,6 -2,3</b>	<b>Костная ткань</b>	<b><math>5 \times 10^{-7}</math></b>



# При заболеваниях

**почек** удельная

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

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

уменьшением концентрации

$\text{NaCl}$  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 ( $\lambda$ )**:

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

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

При бесконечно большом

разбавлении раствора  $\alpha \rightarrow 1$  и

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

где  $\infty$  – знак бесконечного большого разбавления раствора.

**Предельные подвижности ионов в воде при  
25<sup>0</sup>С, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup>/моль**

<b>Ион</b>	<b><math>U_{\infty}</math></b>	<b>Ион</b>	<b><math>U_{\infty}</math></b>
<b>H<sup>+</sup></b>	<b>350</b>	<b>ОН<sup>-</sup></b>	<b>198</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>50</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>76</b>
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>74</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>80</b>

По данным электропроводности можно определить степень диссоциации электролитов ( $\alpha$ ) и растворимость труднорастворимых электролитов (S):

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}; \quad S = \frac{\kappa - \kappa_{(H_2O)}}{\lambda_{\infty}}$$

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

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



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

**К важнейшим анионам  
относятся  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 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;**

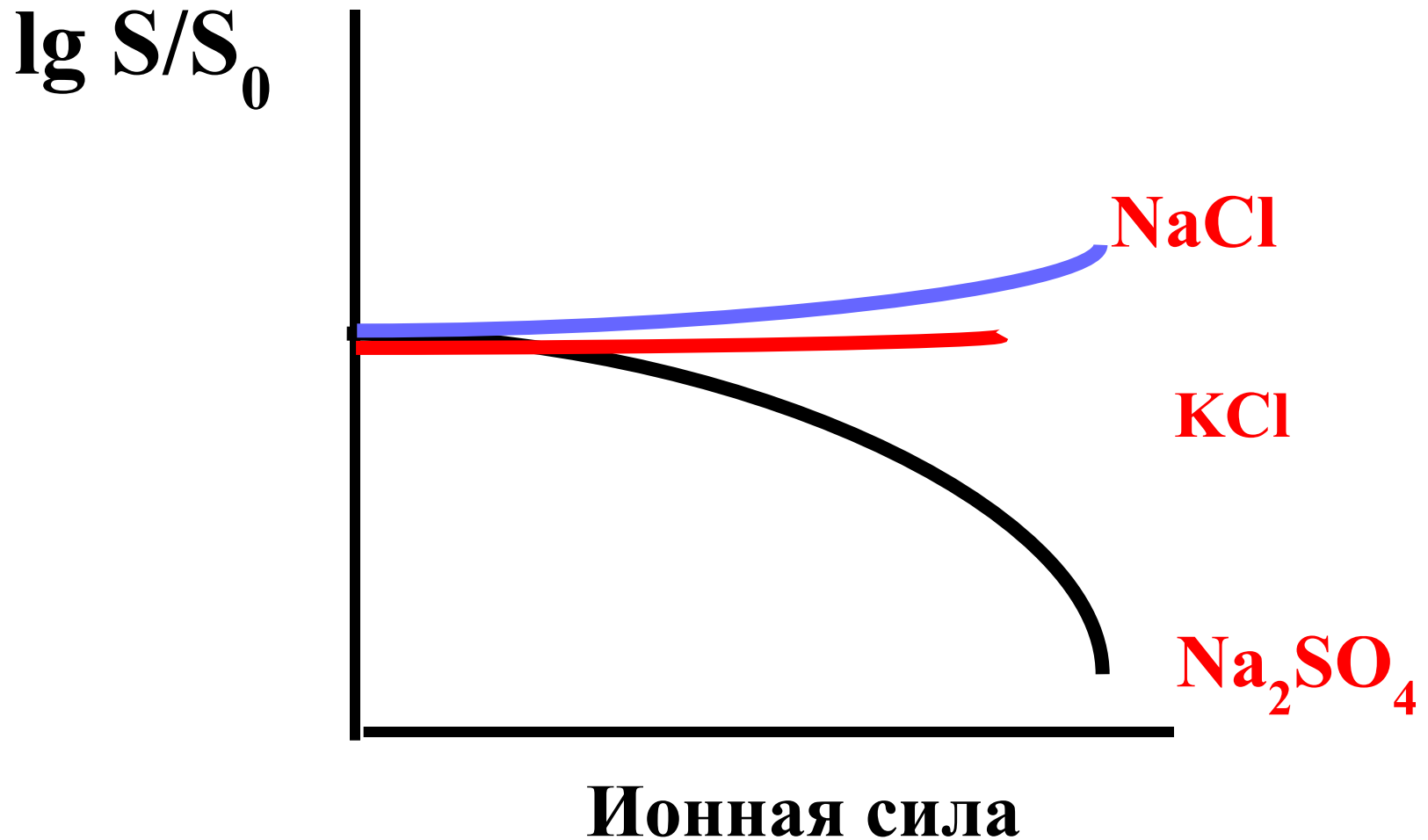
**В) ВЛИЯЮТ на  
растворимость газов, а  
также белков,  
аминокислот и других  
органических  
соединений.**

**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!!!**