

Теория растворов

Растворы электролитов

План лекции

- Свойства растворов электролитов
- Закон разбавления Оствальда
- Теория сильных электролитов
- Ионная сила раствора
- Закон Дебая-Хюккеля
- Эффект Гиббса-Доннана
- Влияние электролитов на растворимость газов

Растворы электролитов

- Имеют более высокое, чем по закону Вант-Гоффа, осмотическое давление
- Кипят при более высокой температуре и замерзают при более низкой, чем это следует из закона Рауля

ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

i

$$\pi = CRT$$

$$\pi = iCRT$$

- Показывает, во сколько раз наблюдаемое осмотическое давление раствора электролита больше теоретически вычисленного для раствора неэлектролита

$$i = \frac{\pi_{\text{осм опытное}}}{\pi_{\text{осм расчетное}}} = \frac{\Delta t_{\text{к опытное}}}{\Delta t_{\text{к расчетное}}} = \frac{\Delta t_{\text{з опытное}}}{\Delta t_{\text{з расчетное}}}$$
$$i > 1 (\rightarrow 2,3,4)$$

Степень диссоциации α

Кол-во продиссоциированных молекул

$$\alpha = \frac{\text{Кол-во продиссоциированных молекул}}{\text{Общее кол-во молекул}} \quad \text{В долях, \%}$$

Общее кол-во молекул

- Сильные электролиты: $\alpha > 30\%$ или полностью (HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, KOH)
- Электролиты средней силы: $\alpha = 5-30\%$ (H₃PO₄)
- Слабые электролиты: $\alpha < 5\%$ (H₂O, CH₃COOH, NH₄OH)

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

m – число ионов, на которые распадается молекула электролита

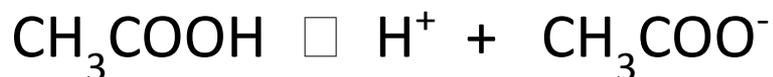
Степень диссоциации

зависит:

- От температуры
- От концентрации раствора
- От природы растворенного вещества
- От диэлектрической проницаемости растворителя – величины, показывающей, во сколько раз взаимодействие ионов в растворе электролита слабее, чем в вакууме. Чем больше диэлектрическая проницаемость, тем выше ионизирующая способность растворителя ($\epsilon_{H_2O} = 80$)

Константа диссоциации

- Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита



$$V_1 = K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

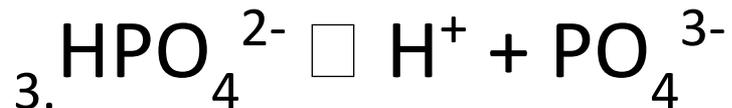
$$V_2 = K_2 [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]$$

$$V_1 = V_2 ; K_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] = K_2 [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]$$

$$K_D = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Зависит от природы электролита и растворителя, от температуры, но не зависит от концентрации раствора

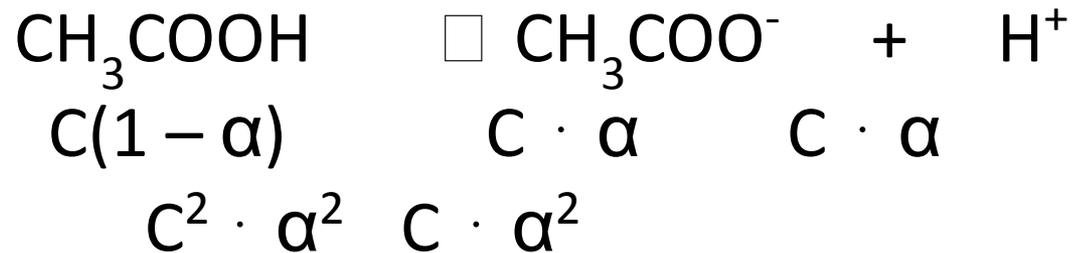
- Многоосновные кислоты, основания двух- и более валентных металлов диссоциируют ступенчато:



$$K_1 > K_2 > K_3$$

Закон разбавления Оствальда

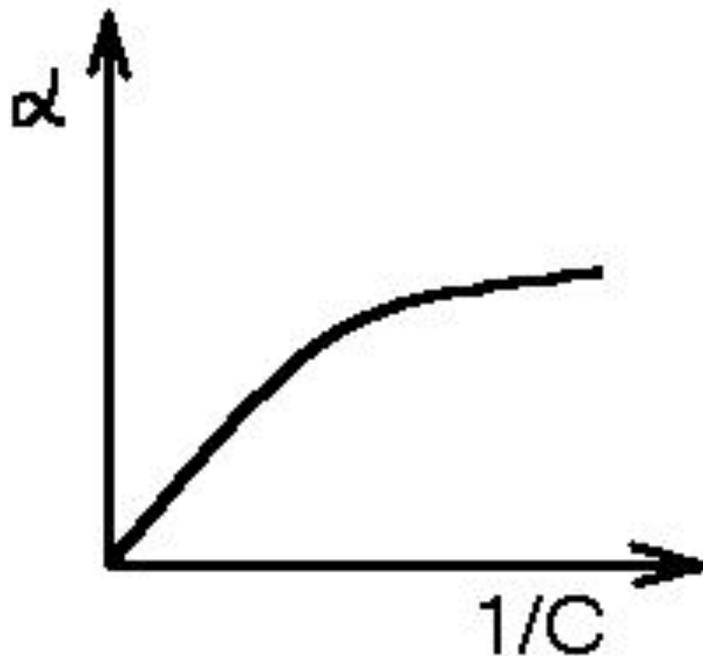
- При разбавлении раствора слабого электролита степень диссоциации увеличивается



$$K_{\text{д}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{C(1-\alpha) \cdot 1-\alpha} = \frac{C \cdot \alpha^2}{C(1-\alpha)^2}$$

Для слабых электролитов $(1 - \alpha) \approx 1$;

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

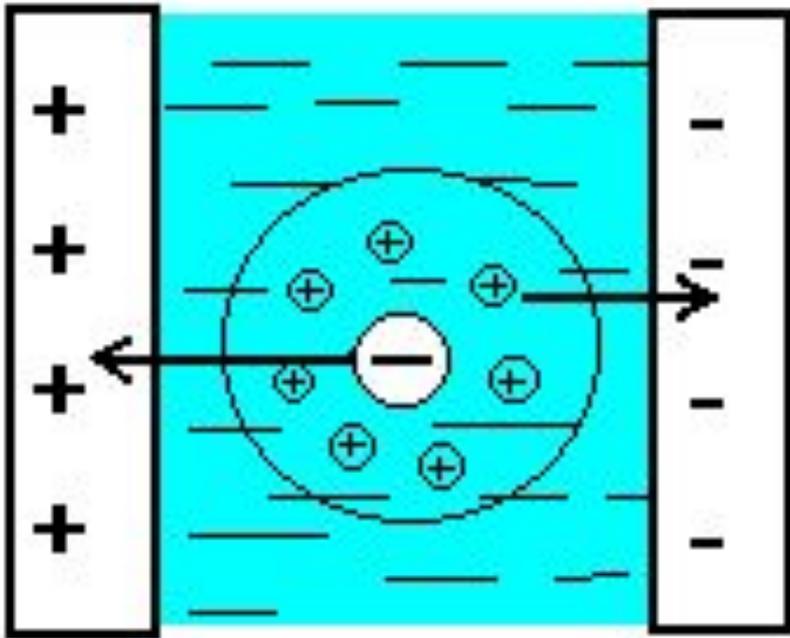


- Зависимость степени диссоциации от разведения
- $\alpha = 1$ при бесконечном разведении

Теория сильных электролитов

- В водных растворах электролитов концентрация ионов велика
- Расстояние между отдельными ионами невелико; между ними существуют силы межионного взаимодействия (притяжения или отталкивания)
- Каждый ион в растворе сильного электролита будет окружен ионной сферой с противоположным знаком заряда. Ионная сфера затрудняет движение иона
- Диссоциация многих сильных электролитов не только полная, но и необратимая

Релаксационный эффект



Ионная сфера и гидратная оболочка тормозят движение иона

Электролит проявляет меньшую степень диссоциации, чем это соответствует химическим расчетам – кажущаяся степень диссоциации

Кажущаяся степень диссоциации сильных электролитов при 298 К

Концентрация раствора, моль/кг	α , %			
	HCl	NaCl	KCl	CaCl ₂
0,001	96,6	96,6	96,6	88,8
0,010	90,6	90,3	90,2	73,2
0,100	79,8	77,8	77,0	52,4

Активность иона a

- Та эффективная условная концентрация иона, соответственно которой он действует при химических реакциях

$$a = f \cdot C$$

a – активность электролита

C – аналитическая концентрация

f – коэффициент активности

- При очень больших концентрациях растворов некоторых электролитов f может быть больше 1, $a > C$. Это объясняется нехваткой молекул растворителя для гидратации ионов и резким увеличением подвижности ионов
- При очень большом (бесконечном) разведении $f = 1$, $a = C$ (силы взаимодействия между ионами = 0). У сильных электролитов это возможно при $C < 0,0001$ моль/л

Ионная сила раствора I

- Величина, измеряемая полусуммой произведений концентраций каждого иона на квадрат его заряда

$$I = \frac{1}{2}(C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots)$$



$$I = \frac{1}{2}(0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,03$$

Для разбавленных растворов, ионная сила которых не превышает 0,01, коэффициент активности конкретного иона связан с ионной силой раствора:

$$f = -0,5 z^2 \sqrt{I}$$

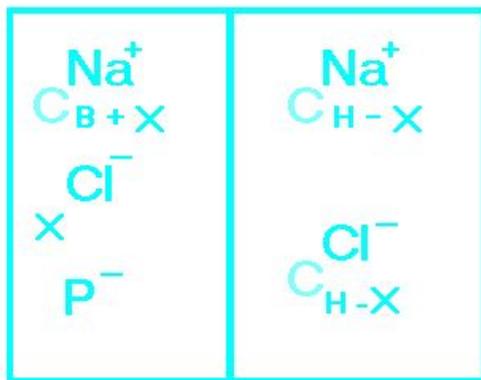
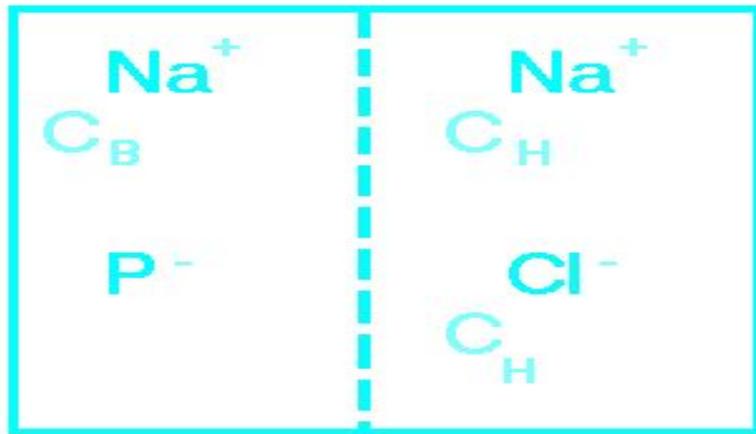
Закон Дебая-Хюккеля

- В разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинаковой зарядности равны, независимо от их химической природы

Два уравнения из предыдущего слайда являются математическим выражением этого закона

- Активность ионов является эффективной концентрацией, проявляющей себя при химических реакциях
- Если пользоваться активностью вместо концентрации, то закон действующих масс можно применить к сильным электролитам и к концентрированным растворам слабых электролитов

Эффект Гиббса-Доннана



$$X = \frac{C_H^2}{C_B + 2C_H}$$

- Если до начала перераспределения концентрация Na^+ была значительно выше, чем внутри клетки $C_H \gg C_B$

$$X = \frac{C_H^2}{2C_H} = \frac{C_H}{2}$$

- Если до перераспределения концентрация Na^+ внутри была выше, чем снаружи $C_H \ll C_B$

$$X = \frac{C_H^2}{C_B + 2C_H}$$

- Если $C_H = C_B$

$$X = \frac{C_H^2}{C_B + 2C_H} = \frac{C_H^2}{3C_H} = \frac{C_H}{3}$$

При соприкосновении клетки с раствором электролита некоторое количество электролита перейдет в клетку. Поэтому осмотическое давление, зависящее от концентрации ионов электролита и концентрации белка, всегда будет выше, чем в окружающем растворе

Влияние электролитов на растворимость газов

Закон Генри-Дальтона

- Количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа

$$C = K_f \cdot P$$

C – концентрация газа в насыщенном растворе

K_f – постоянная Генри

P – давление газа над раствором

- Растворимость каждого из компонентов газовой смеси при постоянной температуре пропорциональна парциальному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и индивидуальности других компонентов

Закон Сеченова

- Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается; происходит высаливание газов

$$C = C_0 \cdot e^{-K_c \cdot C_{\text{э}}}$$

C – растворимость газа в присутствии электролита

C_0 – растворимость газа в чистом растворителе

$C_{\text{э}}$ – концентрация электролита

K_c – константа Сеченова; зависит от природы газа, электролита, температуры

Физиологическое действие ионов

Антагонизм

- Молибден и медь: увеличивая содержание Cu можно снизить токсичность Mo и наоборот
- Магний и кобальт: Mg ускоряет развитие устойчивости бактерий к стрептомицину, а Co оказывает тормозящее действие
- Калий и кальций: Ca учащает ритм и увеличивает ритм сердечных сокращений, усиливает возбудимость нервной и мышечной систем, K оказывает противоположное действие

Синергизм

- Медь и железо: при поступлении в организм Cu поглощается в 2 раза больше Fe, чем при диете без меди
- Mn, Co, Zn, Ni, Fe, Cu – синергичны в отношении кроветворения; в крови должно быть соотношение Co, Cu, Zn, Fe – 1 : 22 : 127 : 10 000
- Бром и йод: бромная недостаточность усугубляет йодную; благоприятно совместное применение брома и йода для функционирования щитовидной железы