

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. Теория
электролитической
диссоциации была
создана в шведском
химиком
С. Аррениусом
(1884-1887)**

**Лауреат Нобелевской
премии (1903)**



**Сванте Аррениус
(1859-1927)**

Основные положения теории С. Аррениуса

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

2. В результате диссоциации раствор становится электропроводным. Его

электропроводность зависит от

степени диссоциации электролита (α)

число молекул, распавшихся на ионы

$\alpha =$ -----

**общее число молекул растворенного
вещества**

От степени диссоциации электролитов зависят и другие физические свойства растворов, например, осмотическое давление, температура кипения и плавления.

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

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



$$n = 2$$



$$n = 3$$



$$n = 4$$

***i* — ИЗОТОНИЧЕСКИЙ
КОЭФФИЦИЕНТ, КОТОРЫЙ
В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ
РАСТВОРАХ СТРЕМИТСЯ К *n***

(i → 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.**

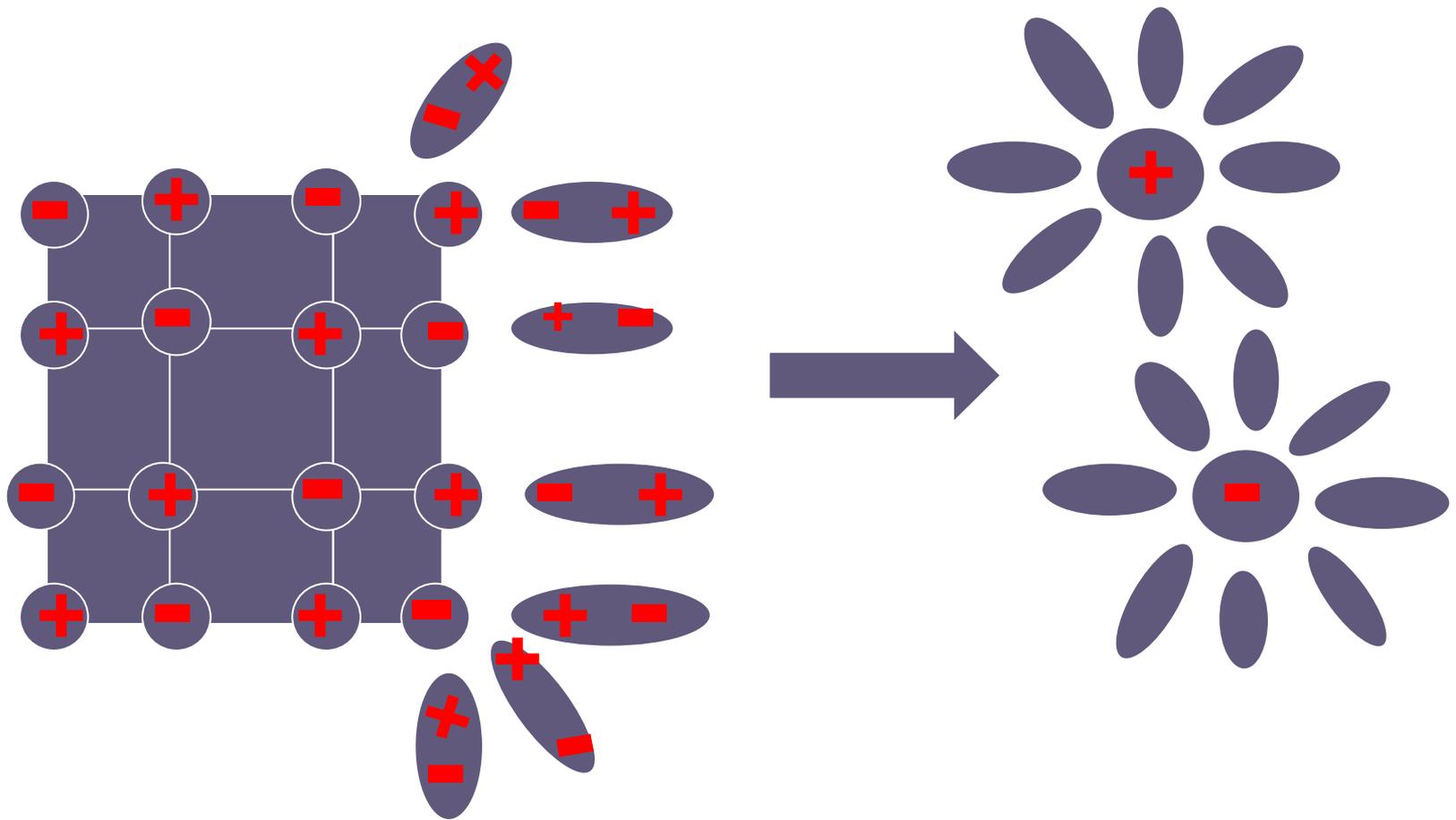
**NaCl в воде – сильный
электролит,**

**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, т.е. число молекул
ВОДЫ, СВЯЗАННЫХ 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.**

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

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

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, частично (обратимо) 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 $HgCl_2$,

$Fe(CNS)_3$;

г) вода.

**В их растворах
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)

Сильные электролиты - это соединения, полностью диссоциирующие в водных растворах ($\alpha = 100\%$)



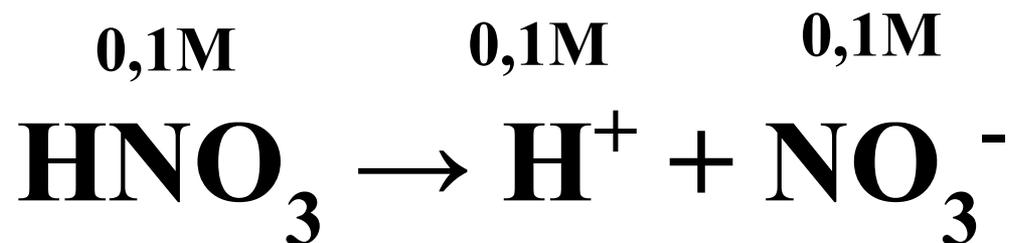
К ним относятся:

- **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**

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

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

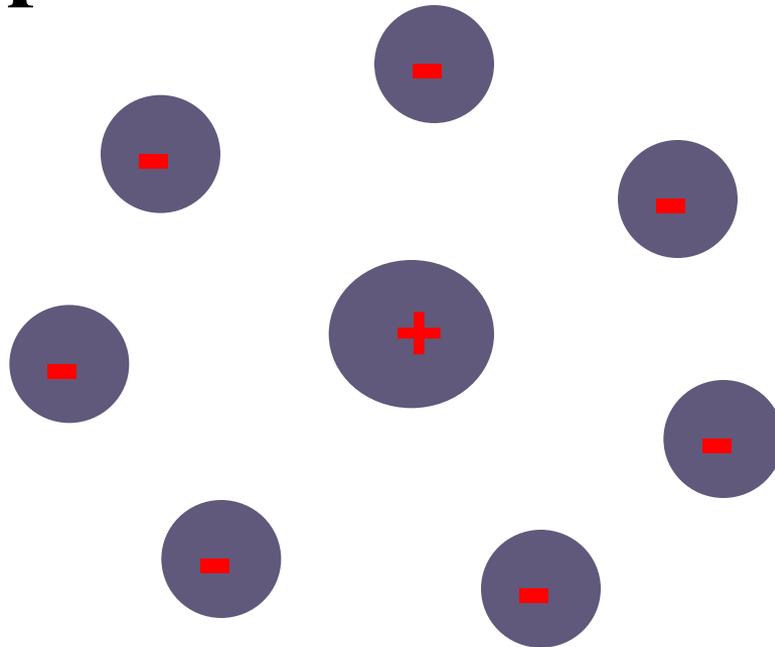
Пример. Рассчитайте ионную силу 0,1 М раствора азотной кислоты



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

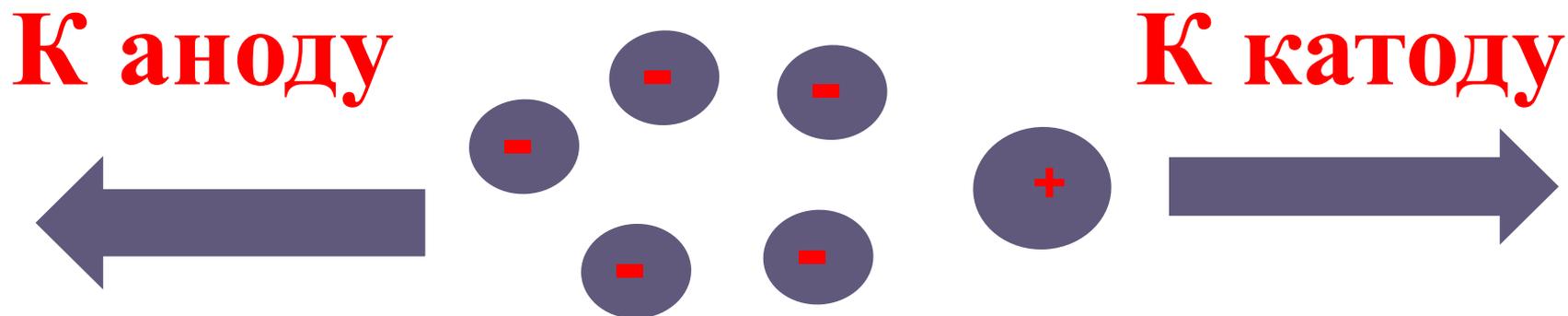
$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{(\text{HNO}_3)} &= \frac{1}{2} \times \left[0.1 \times (+1)^2 + 0.1 \times (-1)^2 \right] = \\ &= \mathbf{0,1M} \end{aligned}$$

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.

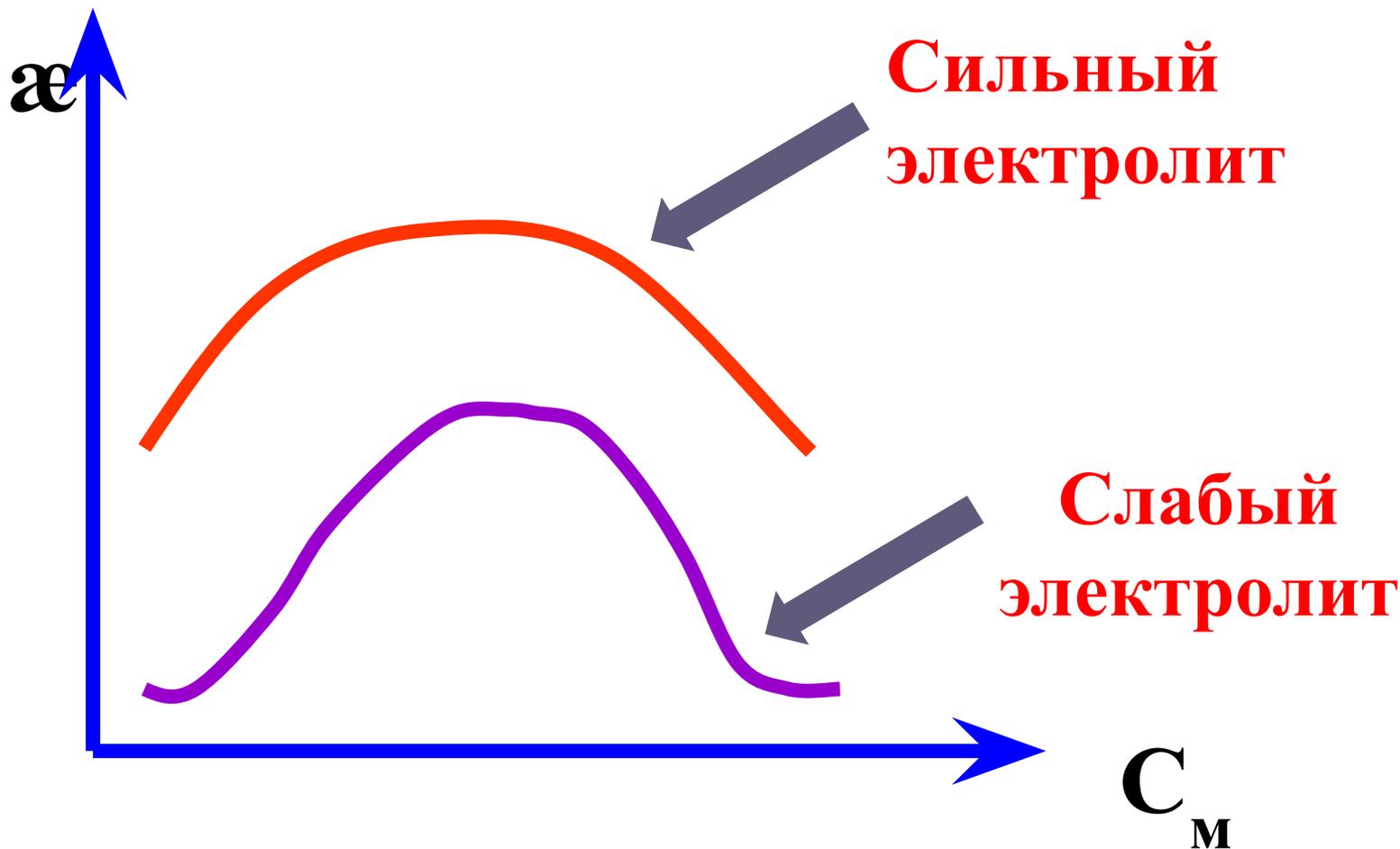
**6.3 Растворы электролитов
являются проводниками второго
рода; тип проводимости ионный.**

**Во внешнем электрическом поле
ионы приобретают направленное
движение : катионы
перемещаются 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 электролитов
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⁻¹м⁻¹	Био- субстрат	ϱ, Ом⁻¹м⁻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 Ом⁻¹м⁻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.

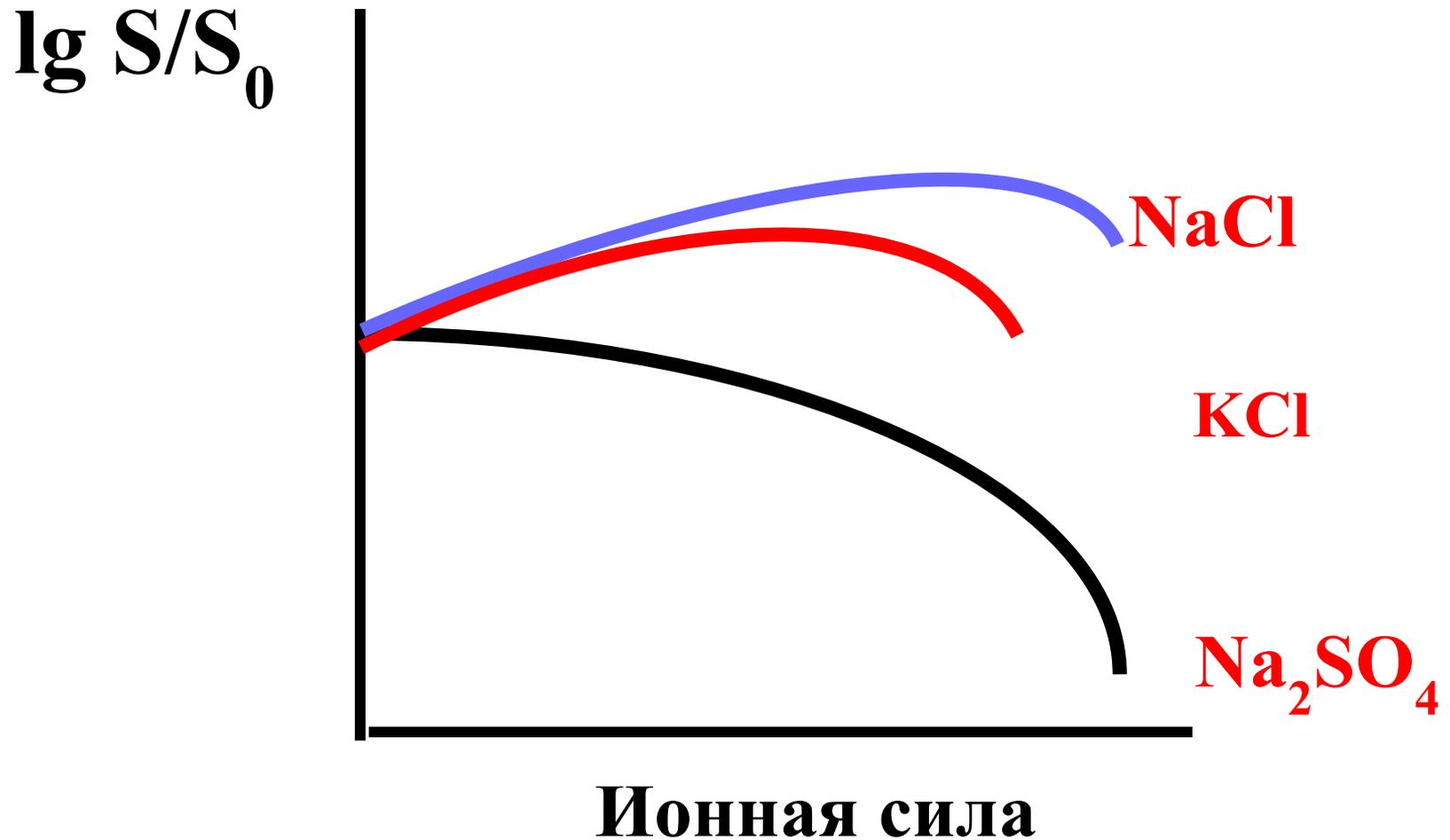
Существование перепадов осмотического давления является причиной активного транспорта воды;

**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!!!