ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ АКАДЕМИЯ

КАФЕДРА ХИМИИ

Лекция 4

Свойства растворов электролитов

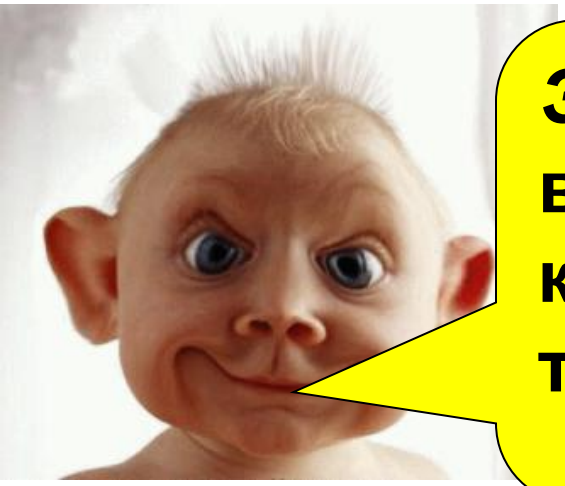
1. ***Основные понятия теории электролитической диссоциации. Степень диссоциации. Константа диссоциации.***
2. ***Межионные взаимодействия. Активность ионов.***
3. ***Ионная сила раствора.***
4. ***Ионное произведение воды. Водородный показатель среды.***

Лектор: Ирина Петровна Степанова

доктор биологических наук, профессор,

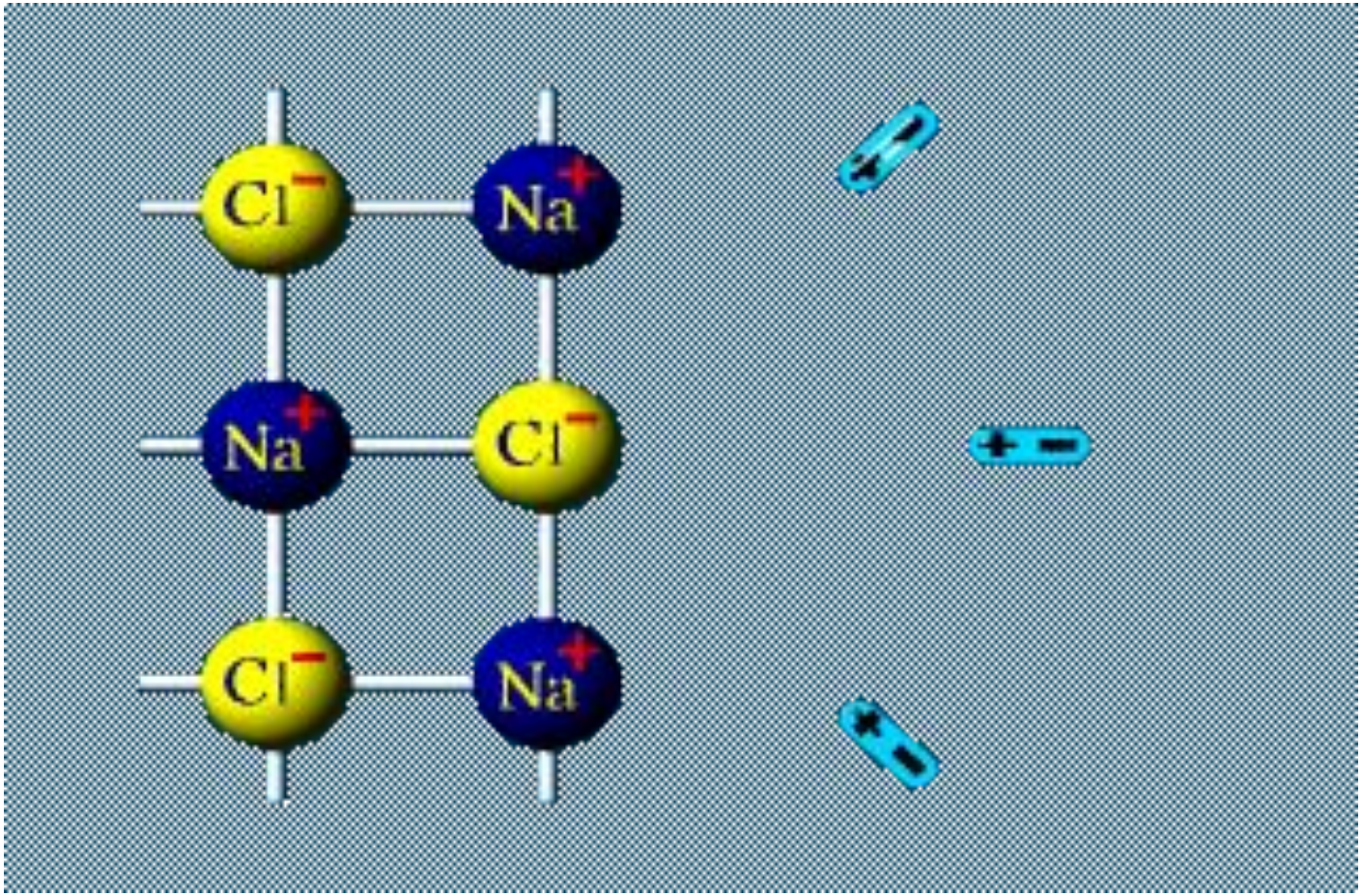
зав. кафедрой химии

С точки зрения теории электролитической диссоциации (С.Аррениус, 1887г):



Элекролиты **– это вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток (кислоты, основания, соли).**

Электролиты в растворах и расплавах подвергаются процессу *электролитической диссоциации* - распаду молекул на ионы.



Количественной характеристикой способности электролита распадаться на ионы является величина *степени диссоциации электролита (α)*, которая показывает отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы (n), к общему числу диссоциированных (n) и недиссоциированных (N) молекул:

$$\alpha = \frac{n}{N+n}$$

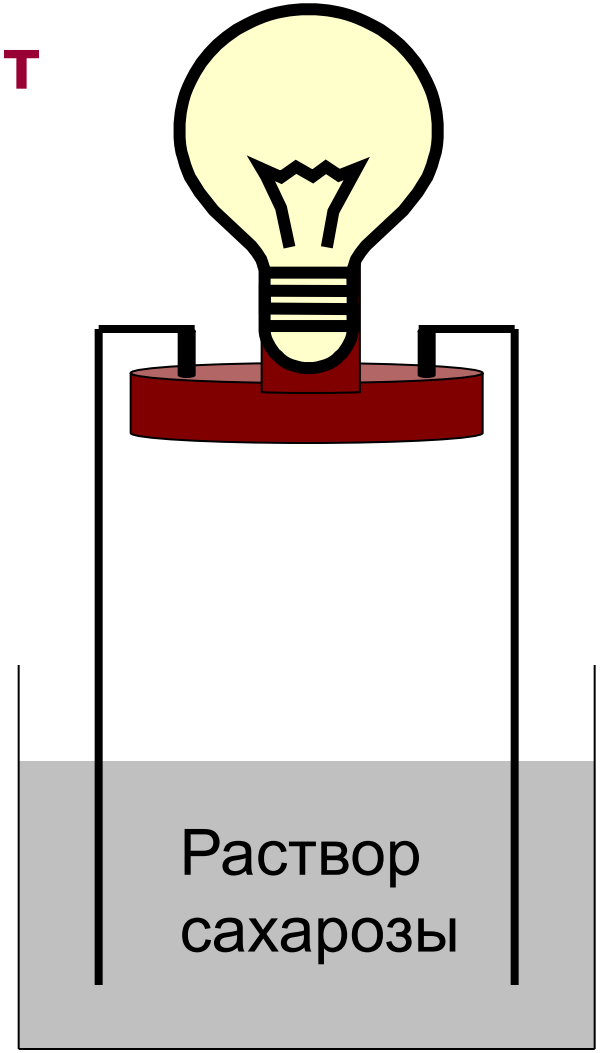
или

$$\alpha = \frac{n}{N+n} \cdot 100\%$$

Величина *α* зависит от природы электролита, температуры и концентрации вещества в растворе.

Неэлектролиты:

α = 0



Не проводят электрический ток

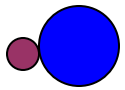
Н-р: органические вещества, газы

По величине α электролиты классифицируют на:

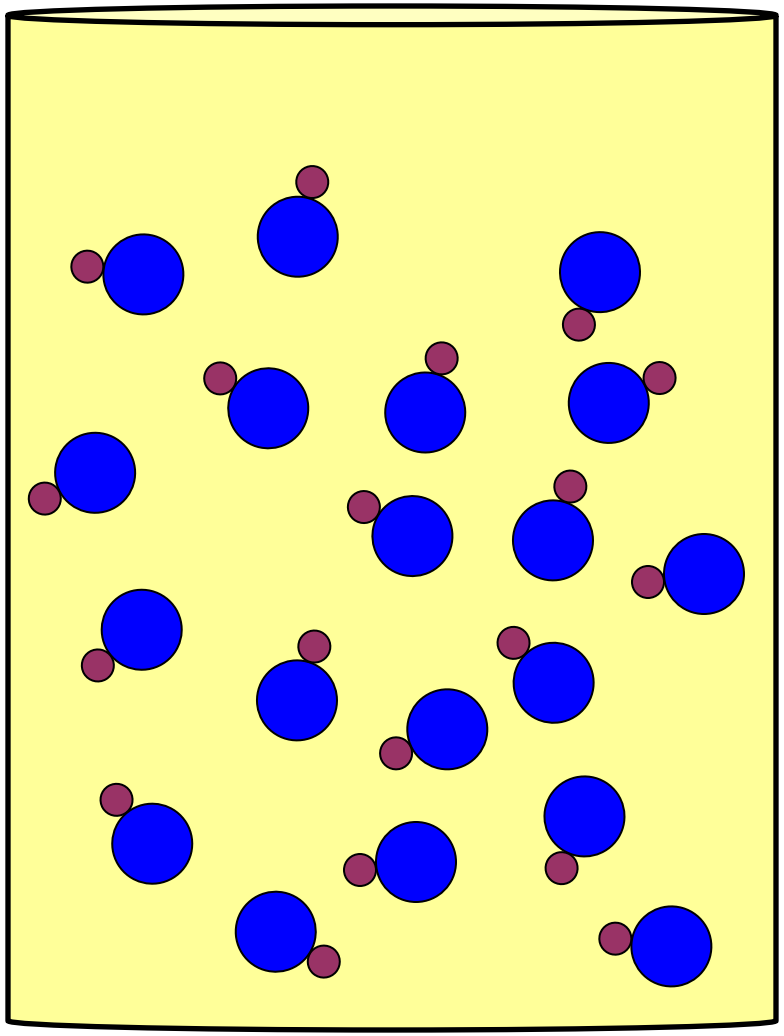
1. Сильные электролиты:
α > 0,3 (больше 30%), в разбавленных растворах α → 1 (100%)

Н-р: HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3, $HMnO_4$, $HClO_4$;
Растворимые основания - щелочи; все растворимые соли.

Пример: диссоциация сильной кислоты

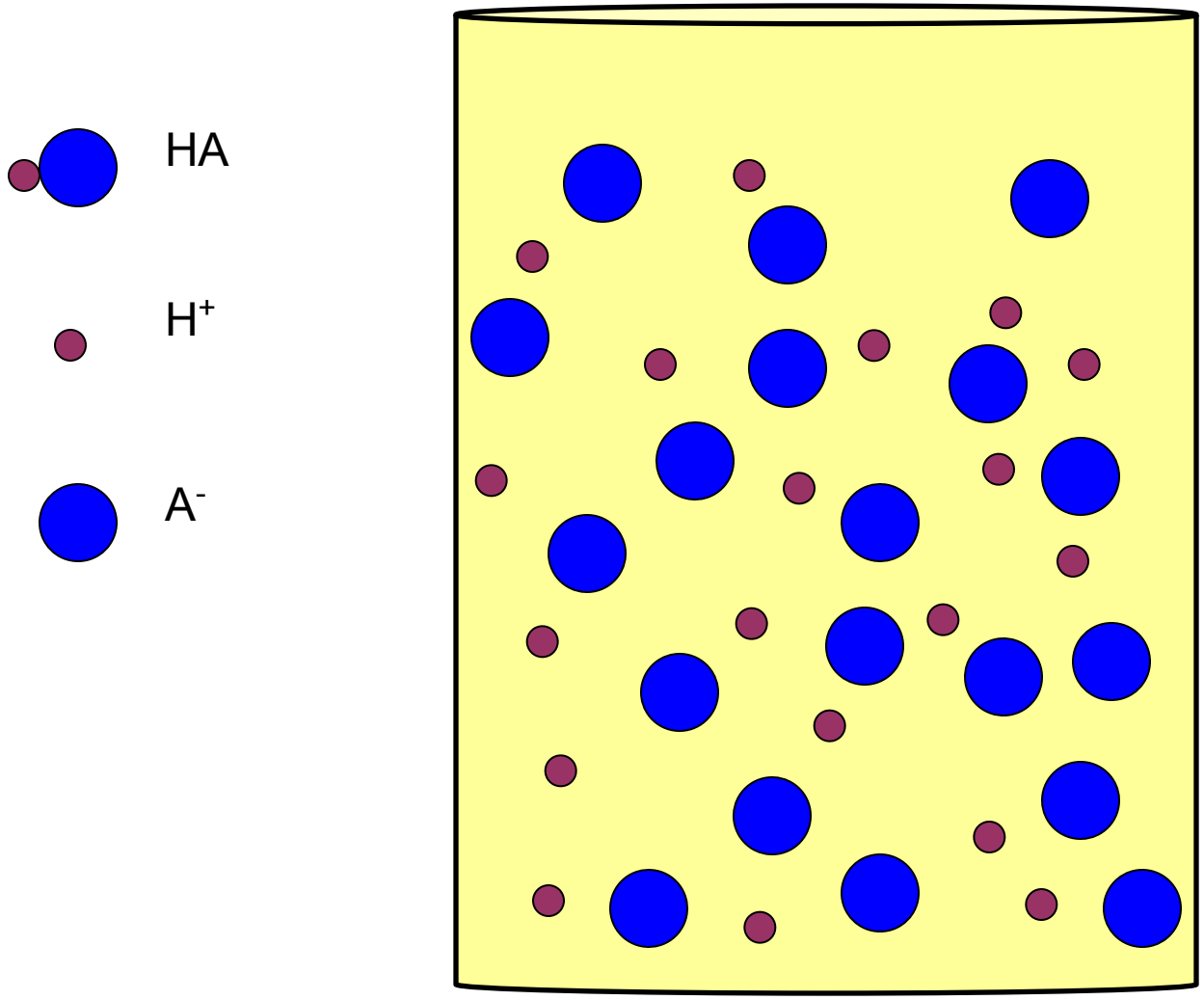


HA



Что происходит с молекулами сильной кислоты в растворе?

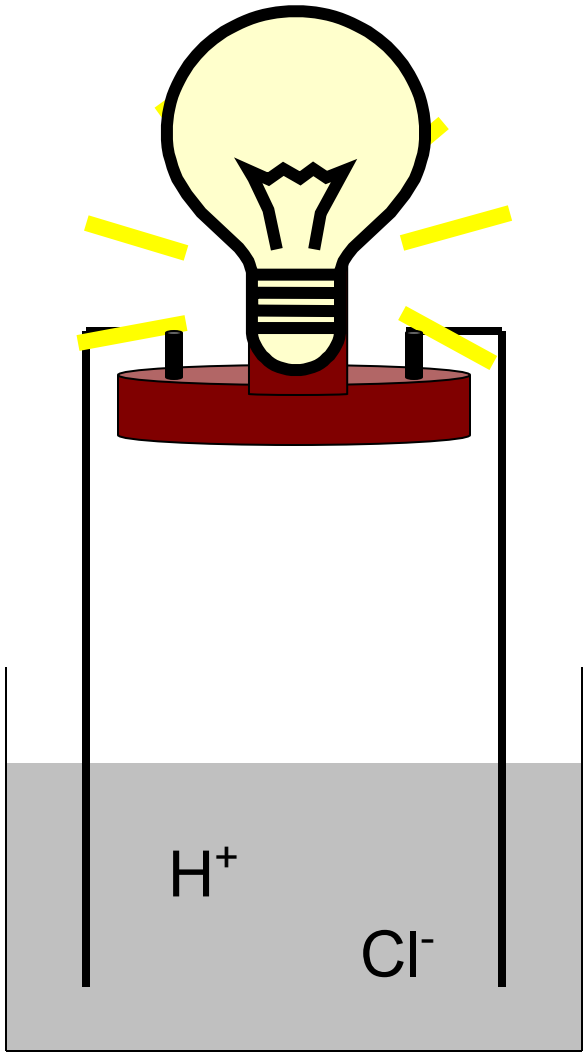
В разбавленных растворах наблюдается 100% диссоциация кислоты НА



Сильная кислота

Что происходит с электропро-водностью раствора?

Раствор сильного электролита



Высокая электрическая проводимость

2. <u>Средней силы электролиты</u> 0,3 > α > 0,03 (от 3 до 30 %)

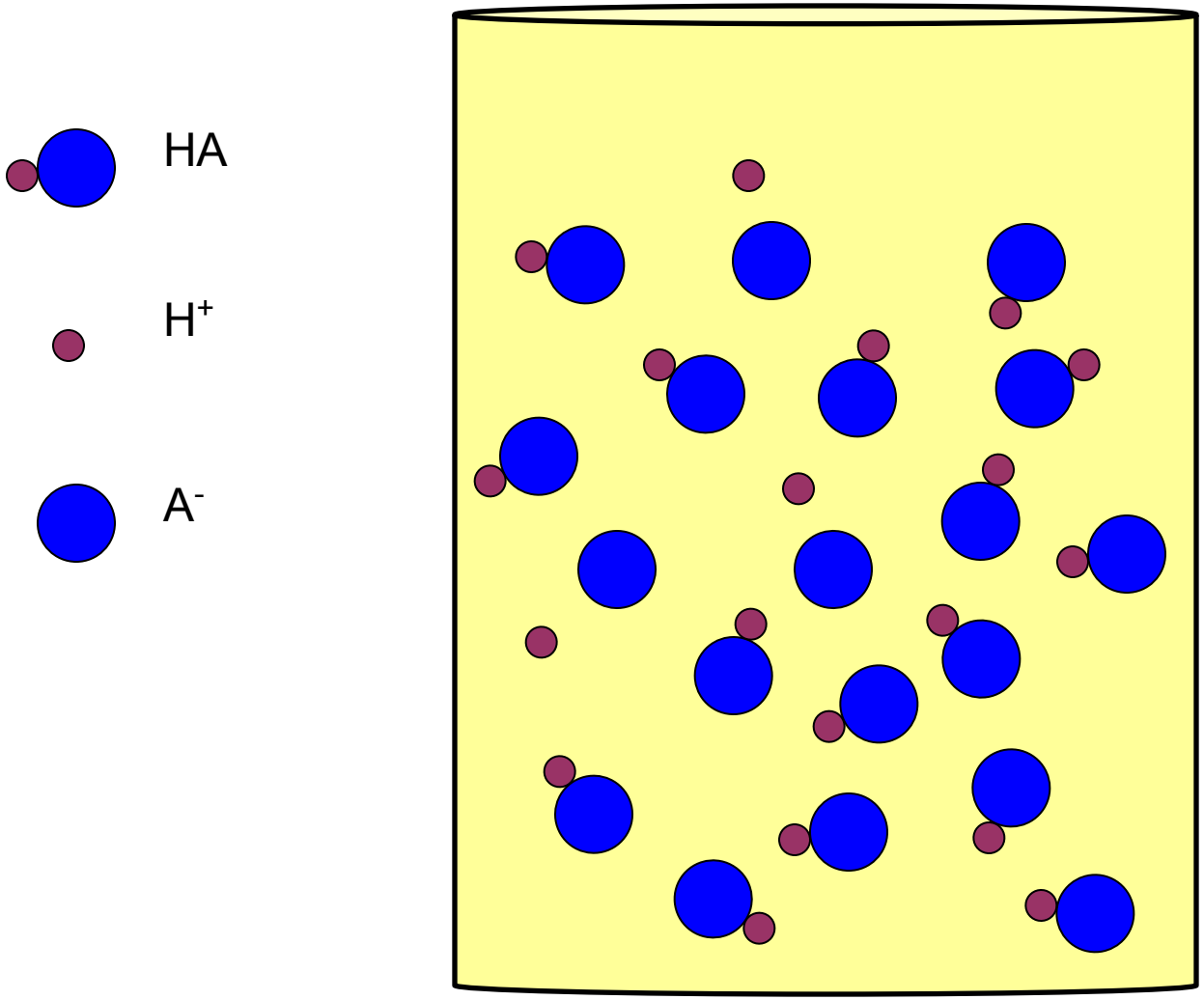
Н-р: H_3PO_4, H_2SO_3, HF, $H_2C_2O_4$ и др.

Средняя электрическая проводимость

3. ***Слабые электролиты*** ***α < 0,03 (меньше 3%)***

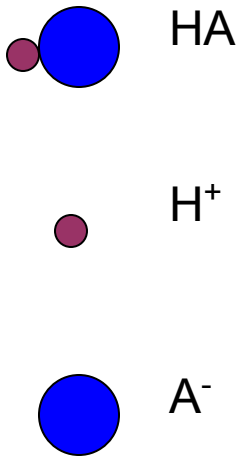
Н-р: H_2CO_3, H_2S, H_2SiO_3, HNO_2, CH_3COOH и др. органические кислоты, NH_4OH и др. нерастворимые основания и соли.

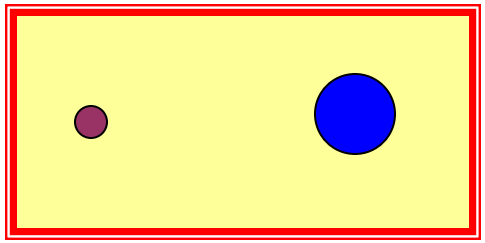
Частичная диссоциация молекул НА

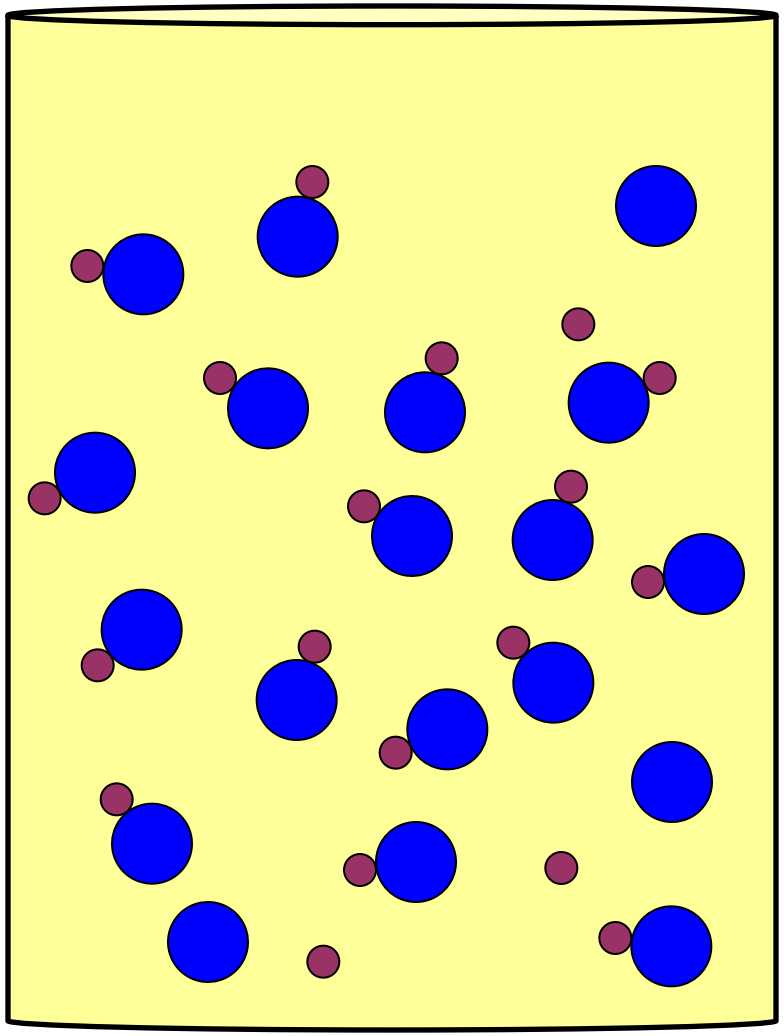


Слабая кислота

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$





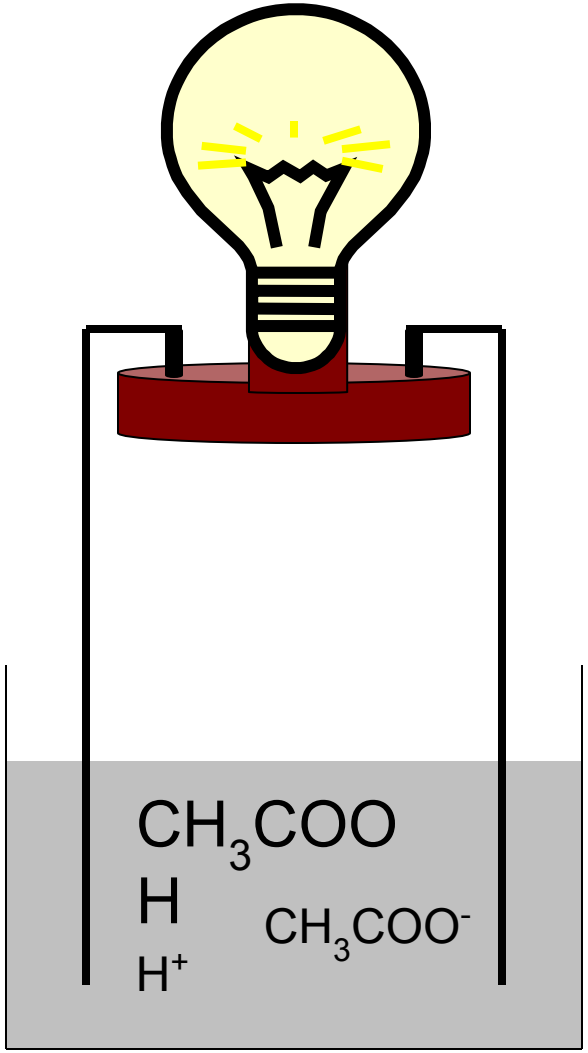


Слабая кислота

Диссоциация – обратимый процесс

Что происходит с электропро-водностью раствора?

Слабая кислота



Низкая электрическая проводимость

Процесс диссоциации как равновесный обратимый процесс характеризуется <u>константой диссоциации электролита</u>.

Для бинарного электролита: $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$

Согласно закону действующих масс:

$$K_д = \frac{[K^+]\cdot[A^-]}{[KA]}$$

Чем больше величина $K_д$, тем сильнее диссоциирует электролит.

На практике используют величину р$K_д$ (<u>показатель константы диссоциации</u>):

$$pK_д = -\lg K_д$$

Чем выше значение р$K_д$, тем слабее диссоциирует электролит.

$K_д$ зависит от природы электролита, температуры и практически не зависит от концентрации вещества в растворе.

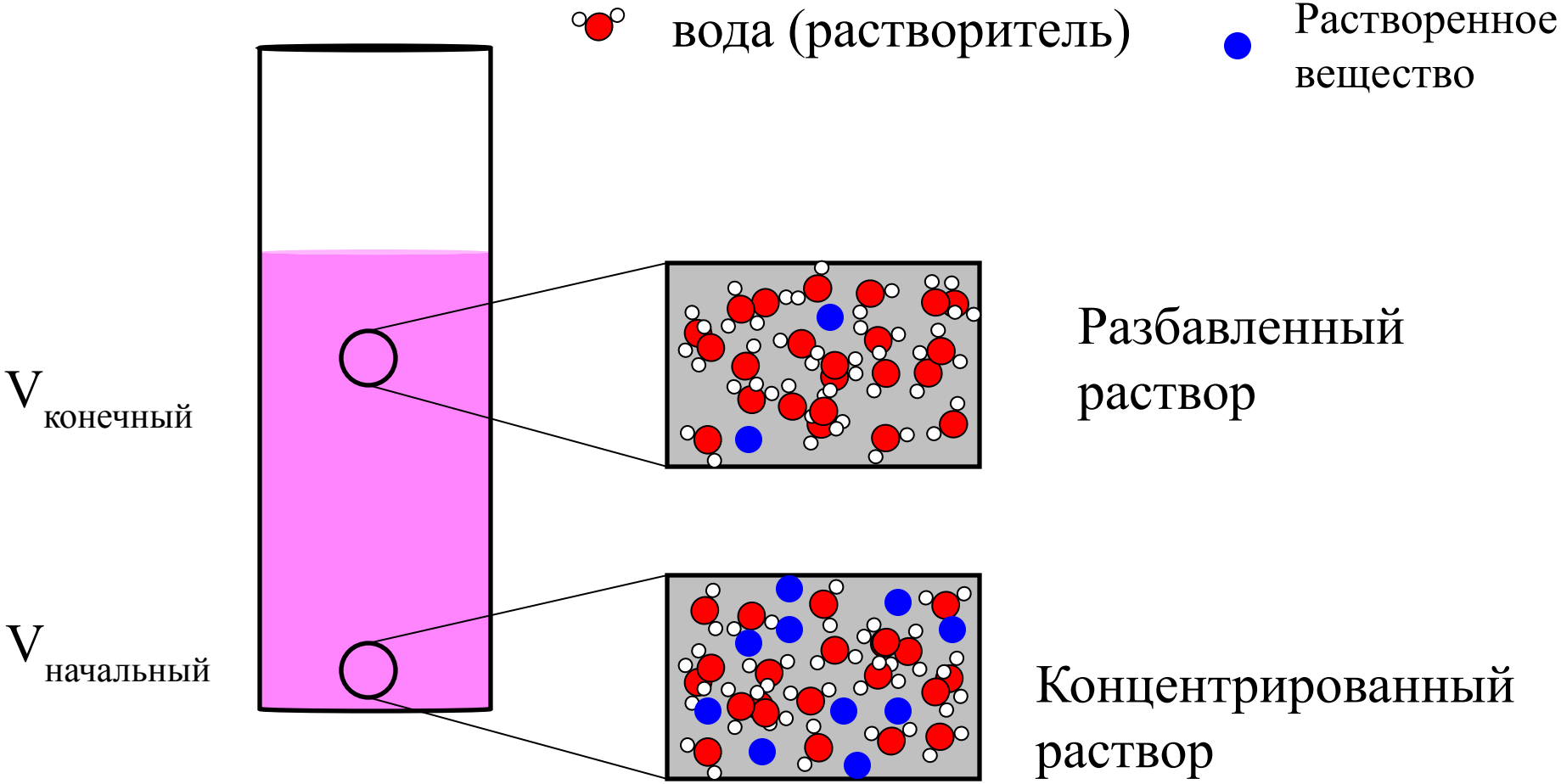
Для слабых электролитов справедлив закон Оствальда: степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_\partial}{C(X)}} = \sqrt{K_\partial \cdot V(X)}$$

где $V(X)$**– разбавление раствора**

$$V(X) = \frac{1}{C(X)}$$

Закон разбавления Оствальда

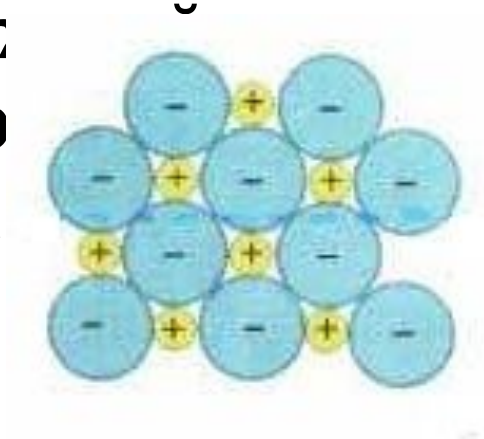


Добавление воды снижает концентрацию раствора и увеличивает степень диссоциации

Состояние ионов в растворе электролита зависит от его природы:

1. В растворе слабых электролитов концентрация ионов не велика, расстояние между ионами большие, поэтому силами межмолекулярного взаимодействия можно пренебречь.

2. В растворах сильных электролитов свободных ионов много, расстояние между ними малы, поэтому ка растворе окружен «атмосф ионов противоположного знака



$KCl \quad K^+ + Cl^-$

Если через раствор такого электролита пропускать электрический ток, погрузив в него электроды, то центральный ион начинает двигаться к одному электроду, а ионная атмосфера к другому. В результате ионы тормозят движение друг друга и снижается величина электропроводности раствора.

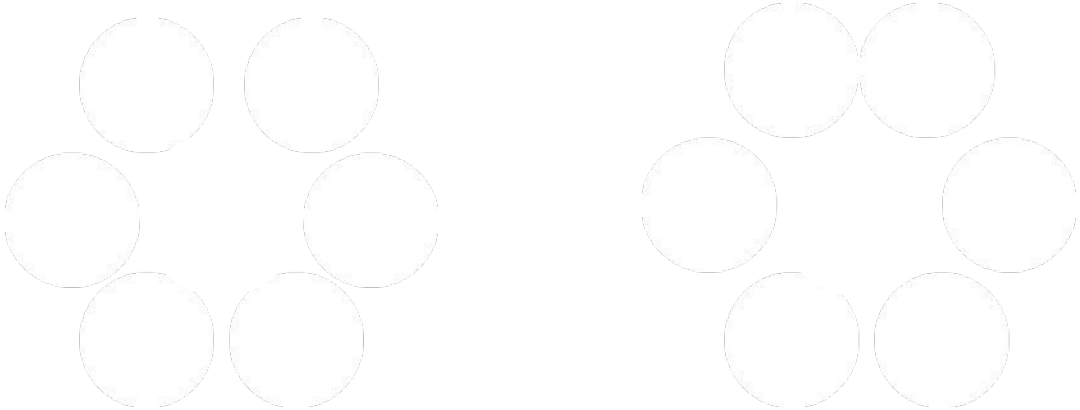
Если по величине электропроводности рассчитать степень диссоциации электролита, то она окажется значительно меньше 100%.

Такое значение *α* называют «кажущейся» степенью диссоциации.

Межионное взаимодействие. Активность ионов

Межионное взаимодействие. Активность ионов

$$KCl \rightleftharpoons K^{+} + Cl^{-}$$

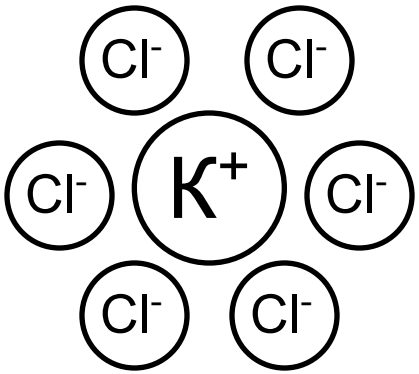


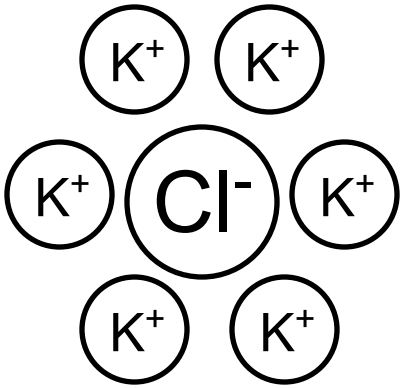
Межионное взаимодействие. Активность ионов

$$KCl \rightleftharpoons K^{+} + Cl^{-}$$

+ анод

- катод

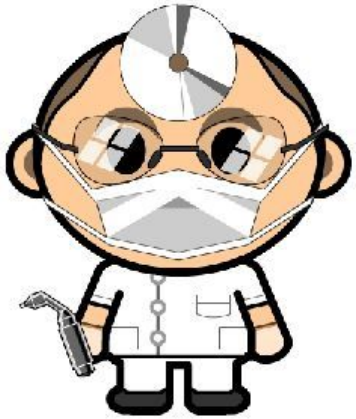




Для оценки концентрационных эффектов в растворах сильных электролитов вводится величина *активности электролита - a(X).*

Под активностью электролита X понимают эффективную концентрацию электролита, в соответствии с которой он участвует в различных процессах.

Активность или эффективная концентрация – это концентрация ионов в растворе с учетом сил межионного взаимодействия.



Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением:

$$a(X) = f(X) \cdot C(X)$$

***a(x)*- активность электролита, моль·дм$^{-3}$**

***C(x)*- концентрация электролита, моль·дм$^{-3}$**

***f(x)*- коэффициент активности; выражает отклонение свойств раствора с концентрацией С (х) от свойств идеального бесконечно разбавленного раствора данного электролита. Принимает значения от 0 до 1.**

Если *f(x)=1, тогда a(x)=C(x), ионы практически не связаны межионным взаимодействием. Это достигается в разбавленных растворах (C(x)≈10*$^{-4}$ моль·дм$^{-3}$*).*

Если f(x)<1, тогда a(x)<C(x), ионы связаны силами межионного взаимодействия. При этом во всех расчетах используют именно активную концентрацию, меньшую по числовому значению, чем C(x).

Ионная сила раствора

Для количественной оценки суммарного влияния ионов друг на друга было введено понятие ионной силы раствора.

Ионной силой раствора **(I) называют величину, равную полусумме произведения моляльной концентрации находящихся в растворе ионов на квадрат заряда каждого иона:**

$$I = \frac{1}{2}\Sigma b(X)\cdot Z^2$$

I **– ионная сила раствора; характеризует суммарную активность ионов в растворе с учетом сил межионного взаимодействия; моль·кг$^{-1}$**

b(X) **– моляльная концентрация ионов данного вида, показывает содержание количества (моль) ионов в 1000г (1кг) растворителя; моль·кг$^{-1}$**

Z **– заряд иона.**

Ионная сила раствора

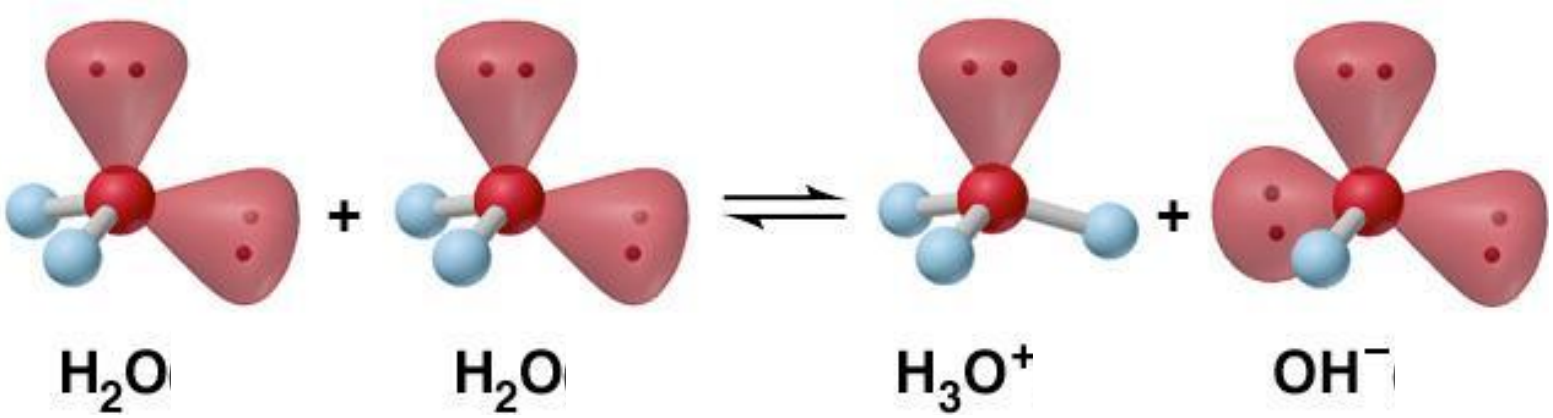
Ионное произведение воды. Водородный показатель среды растворов

Чистая дистиллированная вода является слабым электролитом. Процесс диссоциации складывается из двух стадий:

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$$

$$H_2O + H^+ \Leftrightarrow H_3O^+$$

$$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$



Константа диссоциации воды при 25˚С, определенная методом электрической проводимости, равна:

$$K_{д} = \frac{[H^{+}]\cdot[OH^{-}]}{[H_2O]} = 1.8\cdot 10^{-16} \quad \text{моль/дм}^3$$

Степень диссоциации воды очень мала (*α=1,9 · 10*$^{-9}$), то есть из 555 млн. молекул только одна распадается на ионы, поэтому молярную концентрацию воды принято считать величиной постоянной и численно равной отношению массы одного кубического дециметра воды к молярной массе воды:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55.6 \quad \text{моль/дм}^3$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_д \cdot [H_2O] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.6 = 10^{-14}$$

Эту величину называют константой автоионизации воды *(Кв)* или ионным произведением воды:

$$K_в = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

В чистой воде и в растворе любого электролита произведение концентрации протонов и ионов гидроксила есть величина постоянная при данной температуре.

Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов

Увеличение $C(H^+)$ приводит к уменьшению $C(OH^-)$ и наоборот, т.е. эти величины сопряжены.

В чистой дистиллированной воде концентрация протонов равна концентрации ионов гидроксила:

$$c(H^+) = c(OH^-) = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

По величине $C(H^+)$ определяют реакцию среды раствора:

1. ***Нейтральная среда*: $C(H^+) = 10^{-7}$ моль·дм$^{-3}$**
2. ***Кислая среда*: $C(H^+) > 10^{-7}$ моль·дм$^{-3}$ (10^{-6} и т.д.)**
3. ***Щелочная среда*: $C(H^+) < 10^{-7}$ моль·дм$^{-3}$ (10^{-8} и т.д.)**

Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов

На практике используют величину водородного показателя среды pH (Зёренсен;

Водородный показатель среды раствора (pH) – численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) ионов водорода в растворе.

$$pH = -\lg C(H^+)$$

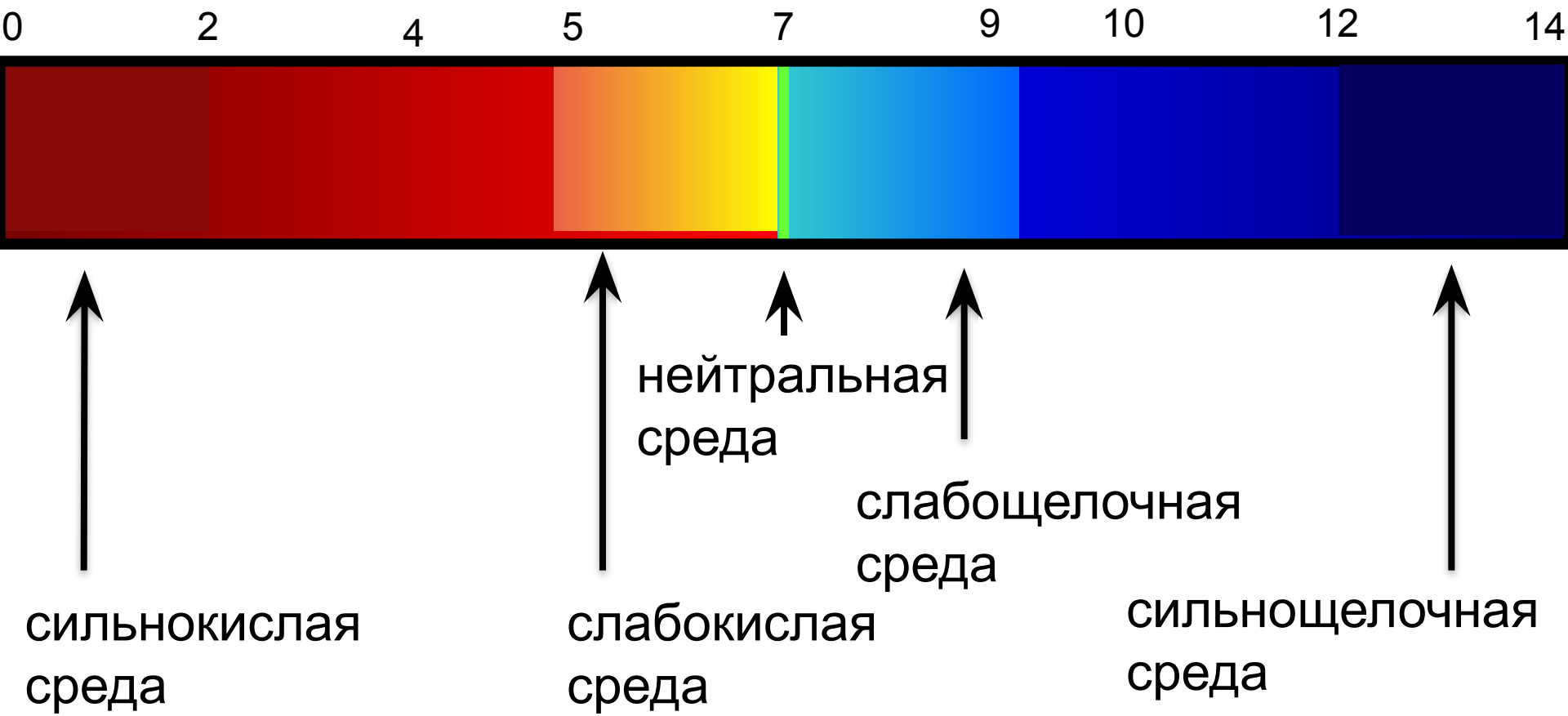
По величине pH различают:

1. **Нейтральную среду: pH = 7**
2. **Кислую среду: pH < 7**
3. **Щелочную среду: pH > 7**

Шкала **pH**

Кислая среда
($C(H^+) > C(OH^-)$)

Щелочная среда
$C(H^+) < (COH^-)$



Гидроксильный показатель среды раствора (pOH) - численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) гидроксид-ионов в растворе.

$$pOH = -\ lg\ C(OH^-)$$

С учетом показателей концентраций ионов преобразуем уравнение ионного произведения воды.

$$-\lg(C(H^+)\cdot C(OH^-)) = -\lg 10^{-14}$$

$$-\lg C(H^+) + (-\lg C(OH^-)) = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов

Для биологических систем *in vivo* , с учетом температуры тела ≈ 37°С уравнение ионного произведения воды принимает вид:

$$pH + pOH = \lg 2{,}3 \cdot 10^{-14} = 13{,}6$$

Поэтому *in vivo*:

кислые среды имеют pH < 6,8;

щелочные среды имеют pH > 6,8.

Все вышеописанное относится к теории разбавленных растворов сильных электролитов. Для характеристики растворов слабых электролитов учитывают активность ионов в растворе и различают три вида кислотности:

<u>активную</u> – характеризует активную концентрацию свободных протонов в растворе;

<u>потенциальную</u> (резервную) - характеризует количество связанных протонов в молекулах кислот;

<u>общую</u>- сумма активной и потенциальной кислотностей.

$$CH_3COO\underline{H} \rightleftharpoons \underline{H}^{\pm} + CH_3COO^- \quad (\alpha<3\%)$$

потенц. к-ть актив. к-ть

общая кислотность

<u>Активную кислотность</u> определяют только свободные H^+ в растворе, но их мало, т.к. $\alpha<3\%$

<u>Потенциальная кислотность</u> определяется кол-вом связанных протонов в непродиссоциировавшие молекулы уксусной кислоты.

<u>Общая кислотность</u> - сумма активной и потенциальной кислотностей.

Общая кислотность определяется титрованием раствора щелочью.

Активную кислотность определяют потенциометрически. pH такого раствора является мерой активной кислотности среды

$$pH = -lga(H^+)$$

По разнице между общей и активной определяют резервную кислотность.

Свободные протоны и молекулы кислот

in vivo **имеют разнообразную физиологическую активность, поэтому в биохимических исследованиях учитывают все виды кислотностей.**

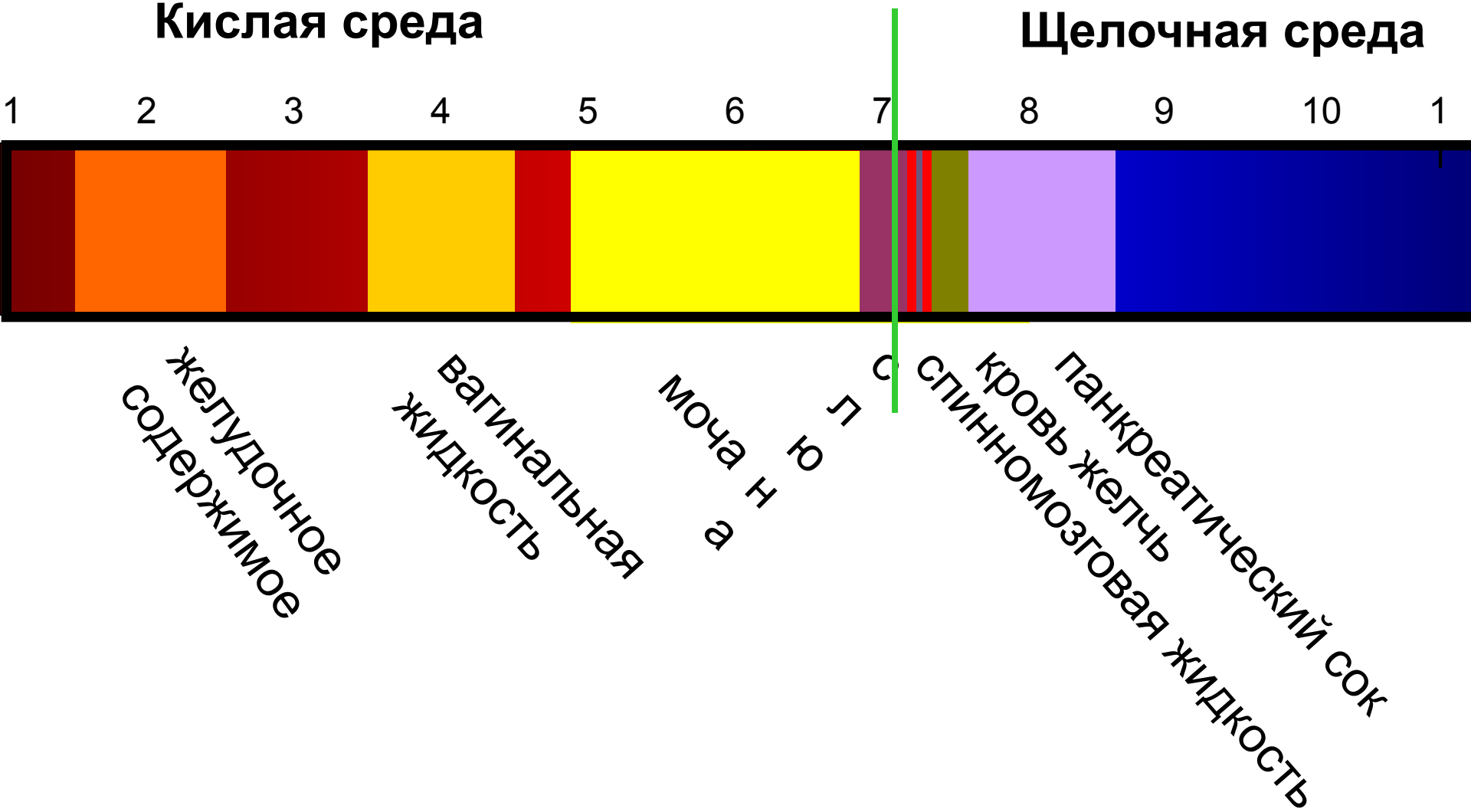
Биологическое значение pH

Биологические жидкости характеризуются определенным и постоянным значением pH (в норме):

- **pH крови ≈ 7,34-7,36**
- **pH мочи ≈ 5,0 –7,0**
- **pH слюны ≈ 6,8 – 7,4**
- **pH желудочного содержимого ≈ 1,5 –2,5**

pH

Физиологические жидкости



Биологическое значение pH.

Постоянство pH биологических сред является залогом нормальной работы организма. Это объясняется несколькими причинами:

1.Ферменты и гормоны проявляют физиологическую активность в определенном интервале pH:

- **Пепсин желудочного содержимого активен при pH≈ 1,7 – 1,8**
- **Каталаза крови активна при pH≈ 7,4**

2. При колебаниях pH белки способны денатурировать, т.е. разрушаться.

3. Ионы водорода являются катализаторами многих биохимических превращений.

Биологическое значение pH.

Организм человека располагает тонкими механизмами регуляции происходящих в нем биохимических и физиологических процессов, направленных на поддержание постоянства pH.

Эта регуляция называется кислотно-основным гомеостазом (от греч. «gomeo» - подобный, «status» - постоянство).

Гомеостаз осуществляется через лимфу, кровь, с помощью ферментов, гормонов, при участии нервных регулирующих механизмов и направлен на поддержание постоянства кислотности биологических сред.

Биологическое значение pH.

Изменения кислотности биологических сред, сопровождающиеся уменьшением pH называются *ацидозом,* а увеличением pH – *алкалозом.*

При изменениях pH крови на *0,3* единицы в ту или иную сторону возможно тяжелое коматозное состояние, а на *0,4* – летальный исход.

СПАСИБО ЗА ВАШЕ ВНИМАНИЕ!