



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ
АКАДЕМИЯ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Лекция 4

Свойства растворов электролитов

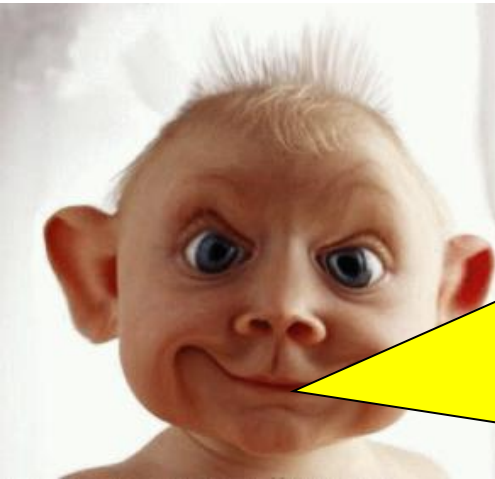
- 1. Основные понятия теории электролитической диссоциации. Степень диссоциации. Константа диссоциации.***
- 2. Межионные взаимодействия. Активность ионов.***
- 3. Ионная сила раствора.***
- 4. Ионное произведение воды. Водородный показатель среды.***

Лектор: Ирина Петровна Степанова

**доктор биологических наук, профессор,
зав. кафедрой химии**

Основные понятия. Степень диссоциации. Константа диссоциации

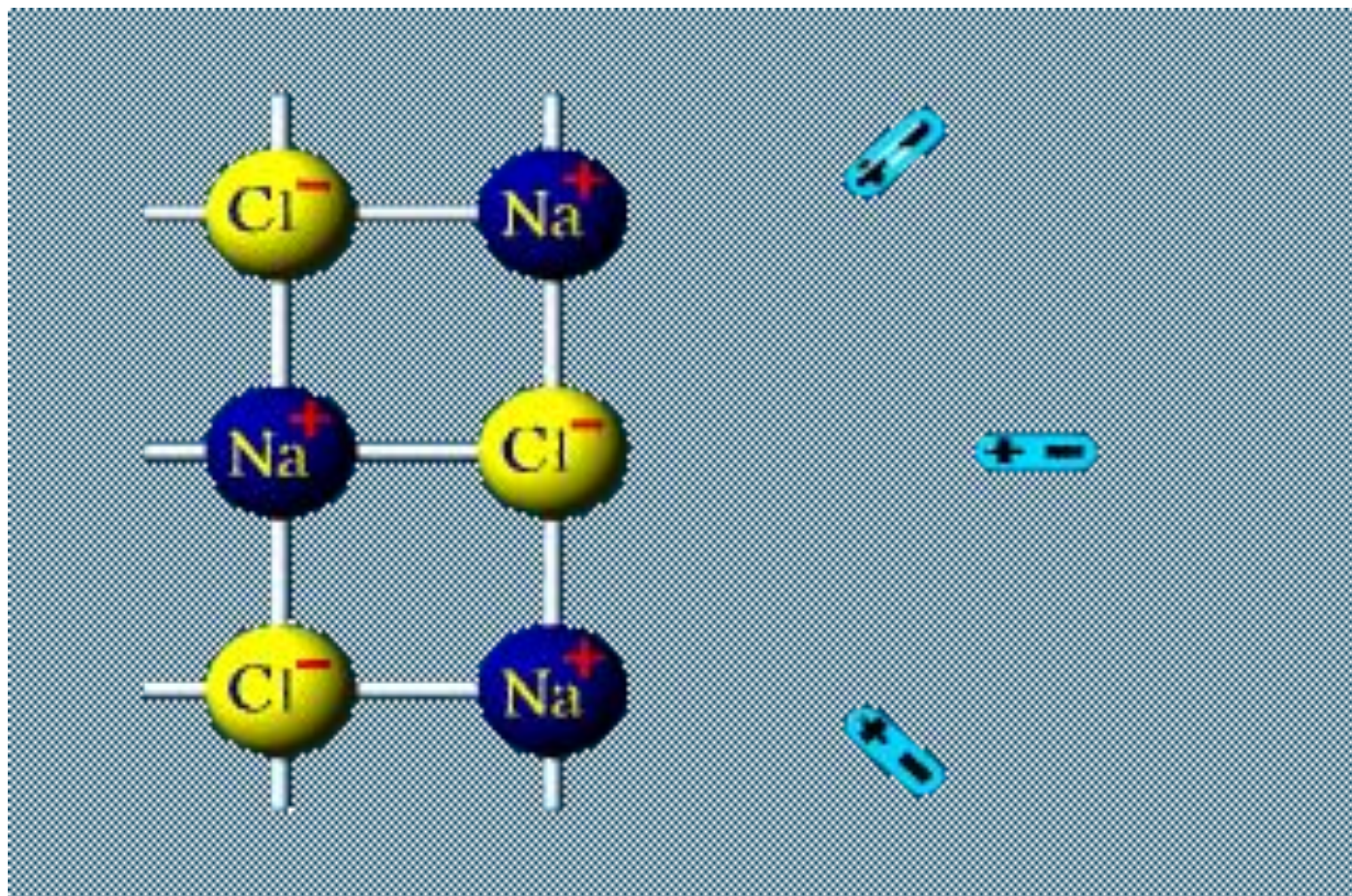
С точки зрения теории электролитической диссоциации (С.Аррениус, 1887г):



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

Основные понятия. Степень диссоциации. Константа диссоциации

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



Основные понятия. Степень диссоциации. Константа диссоциации

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:

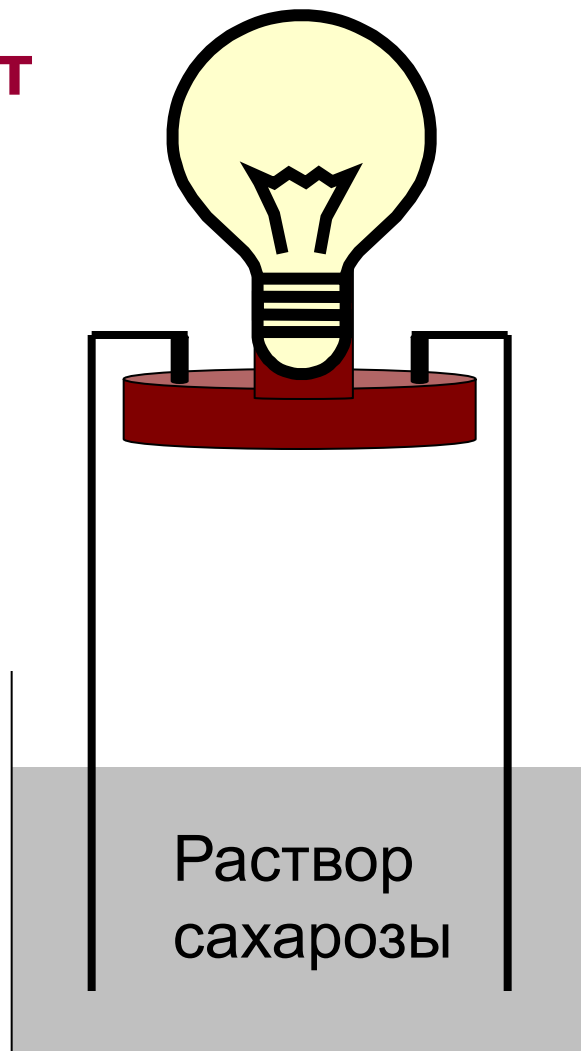
$$\alpha = \frac{n}{N + n} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{n}{N + n} \cdot 100\%$$

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

Неэлектролиты:

$\alpha = 0$

$\alpha = 0$



**Не проводят
электрический
ток**

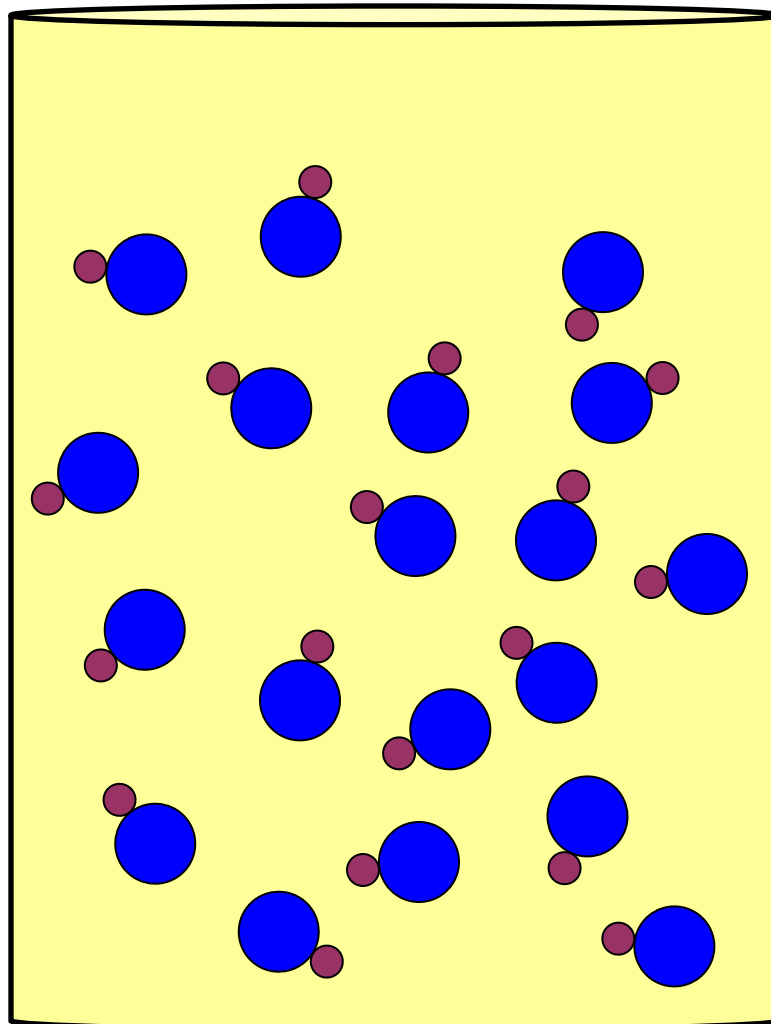
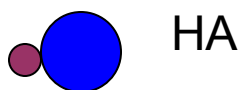
***Н-р:
органические
вещества, газы***

По величине α электролиты классифицируют на:

1. Сильные электролиты:
 $\alpha > 0,3$ (больше 30%), в разбавленных растворах $\alpha \rightarrow 1$ (100%)

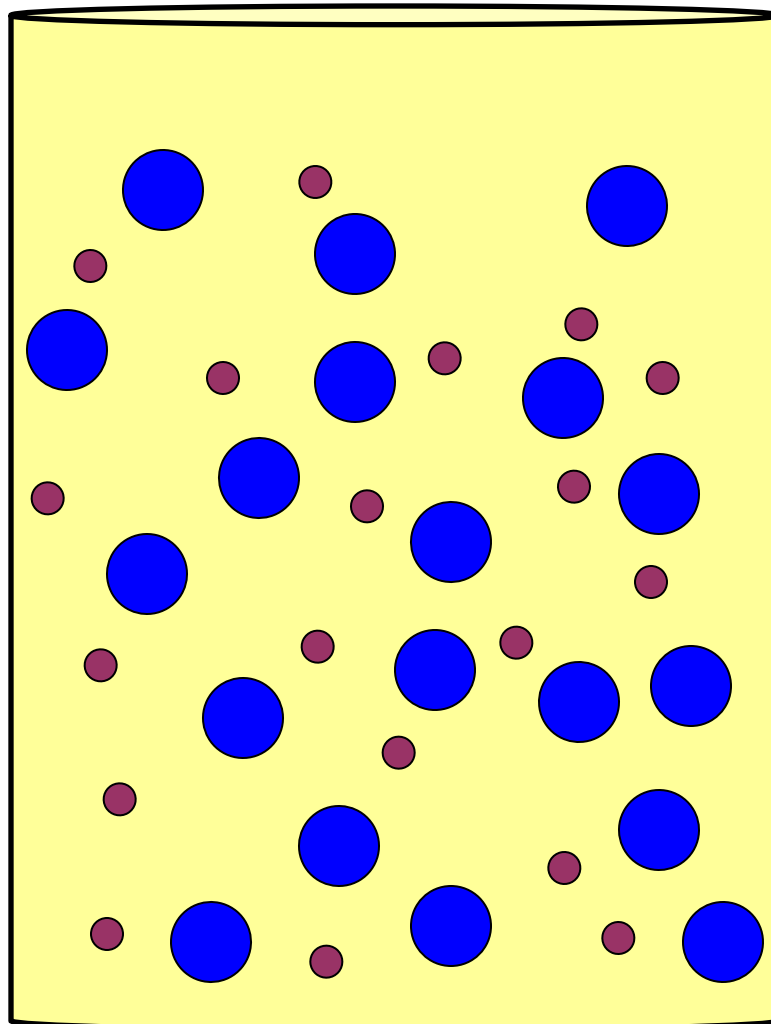
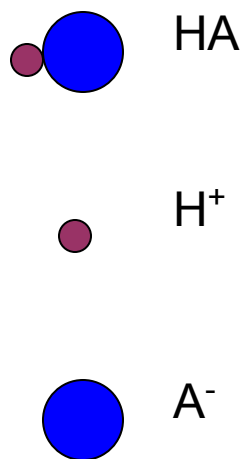
Н-р: HCl, HBr, HI, H₂SO₄, HNO₃, HMnO₄, HClO₄;
Растворимые основания - щелочи; все растворимые соли.

Пример: диссоциация сильной кислоты



Что происходит с молекулами сильной кислоты в растворе?

В разбавленных растворах наблюдается 100% диссоциация кислоты HA

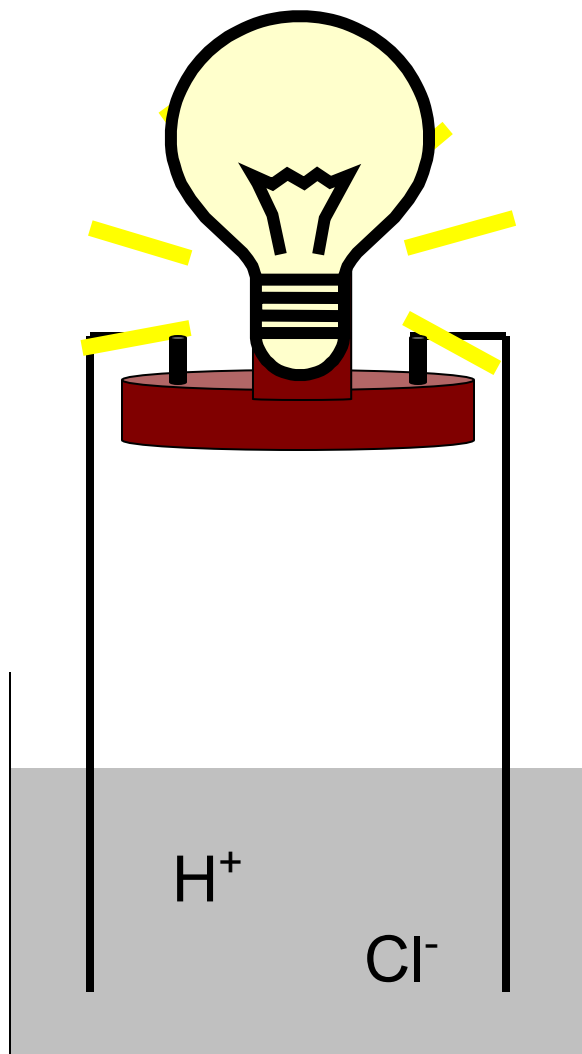


**Сильная
кислота**

Что
происходит с
электропро-
водностью
раствора?

Основные понятия. Степень диссоциации. Константа диссоциации

Раствор
сильного
электролита



Высокая
электрическая
проводимость

Основные понятия. Степень диссоциации. Константа диссоциации

2. Средней силы электролиты $0,3 > \alpha > 0,03$
(от 3 до 30 %)

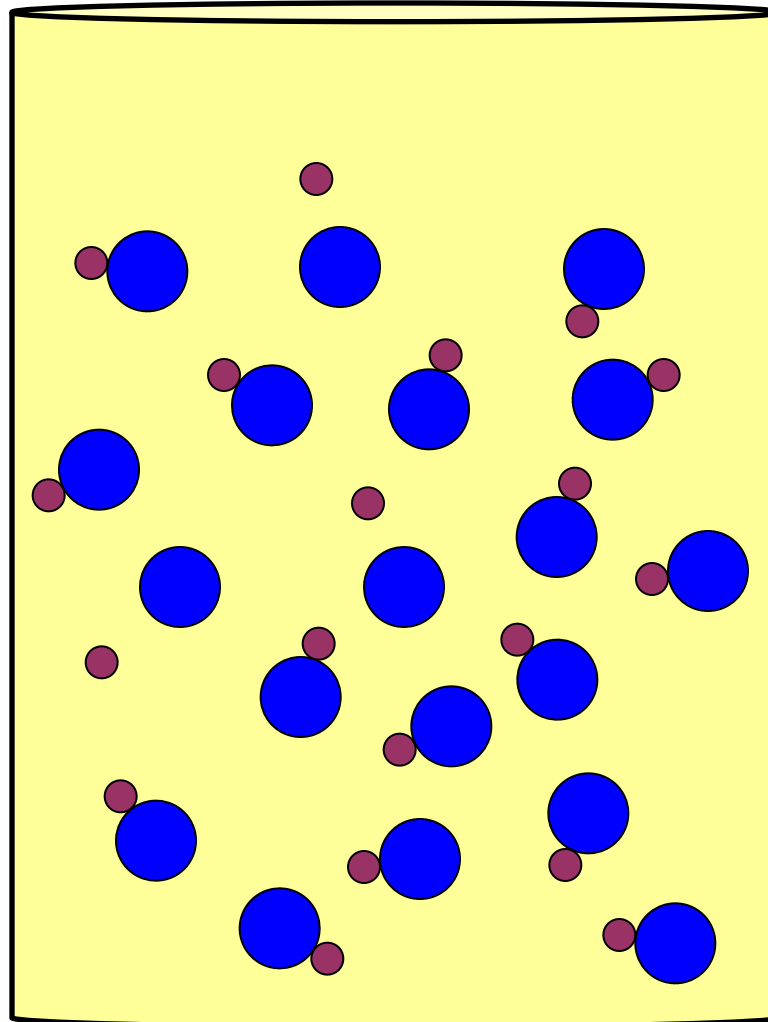
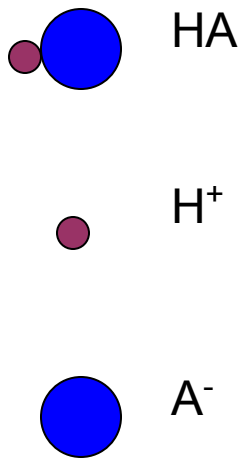
Н-р: H_3PO_4 , H_2SO_3 , HF, $H_2C_2O_4$ и др.

Средняя
электрическая
проводимость

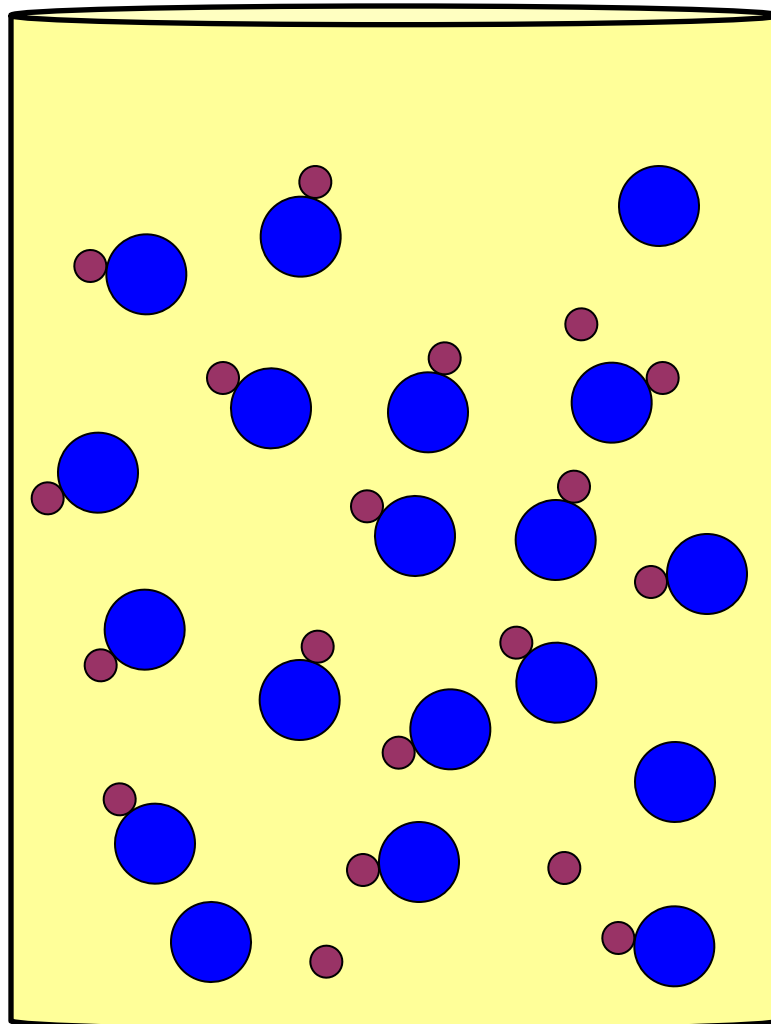
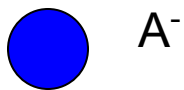
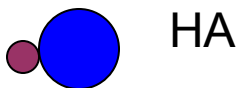
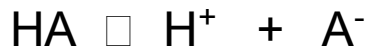
**3. Слабые
электролиты α
< 0,03
(меньше
3%)**

**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 HA



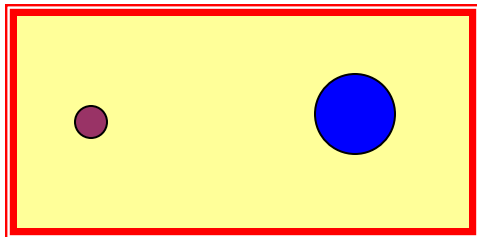
**Слабая
кислота**



**Слабая
кислота**

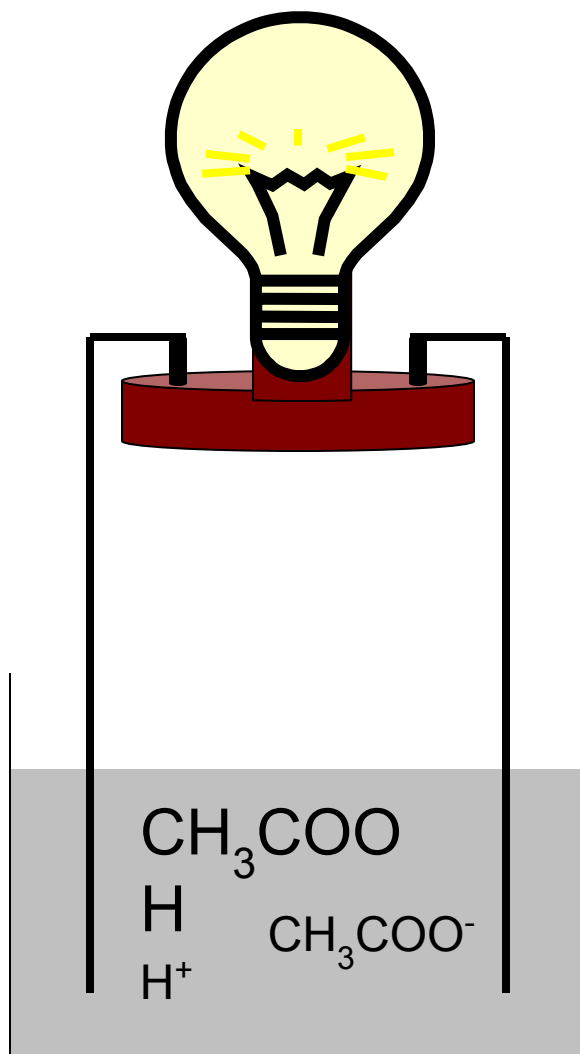
**Диссоциация –
обратимый
процесс**

Что
происходит с
электропро-
водностью
раствора?



Основные понятия. Степень диссоциации. Константа диссоциации

**Слабая
кислота**



**Низкая
электрическая
проводимость**

Процесс диссоциации как равновесный обратимый процесс характеризуется константой диссоциации электролита.

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

Согласно закону действующих масс:

$$K_{\text{д}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}$$

Чем больше величина $K_{\text{д}}$, тем сильнее диссоциирует электролит.

На практике используют величину pK_{∂} (показатель константы диссоциации):

$$pK_{\partial} = -\lg K_{\partial}$$

Чем выше значение pK_{∂} , тем слабее диссоциирует электролит.

K_{∂} зависит от природы электролита, температуры и практически не зависит от концентрации вещества в растворе.

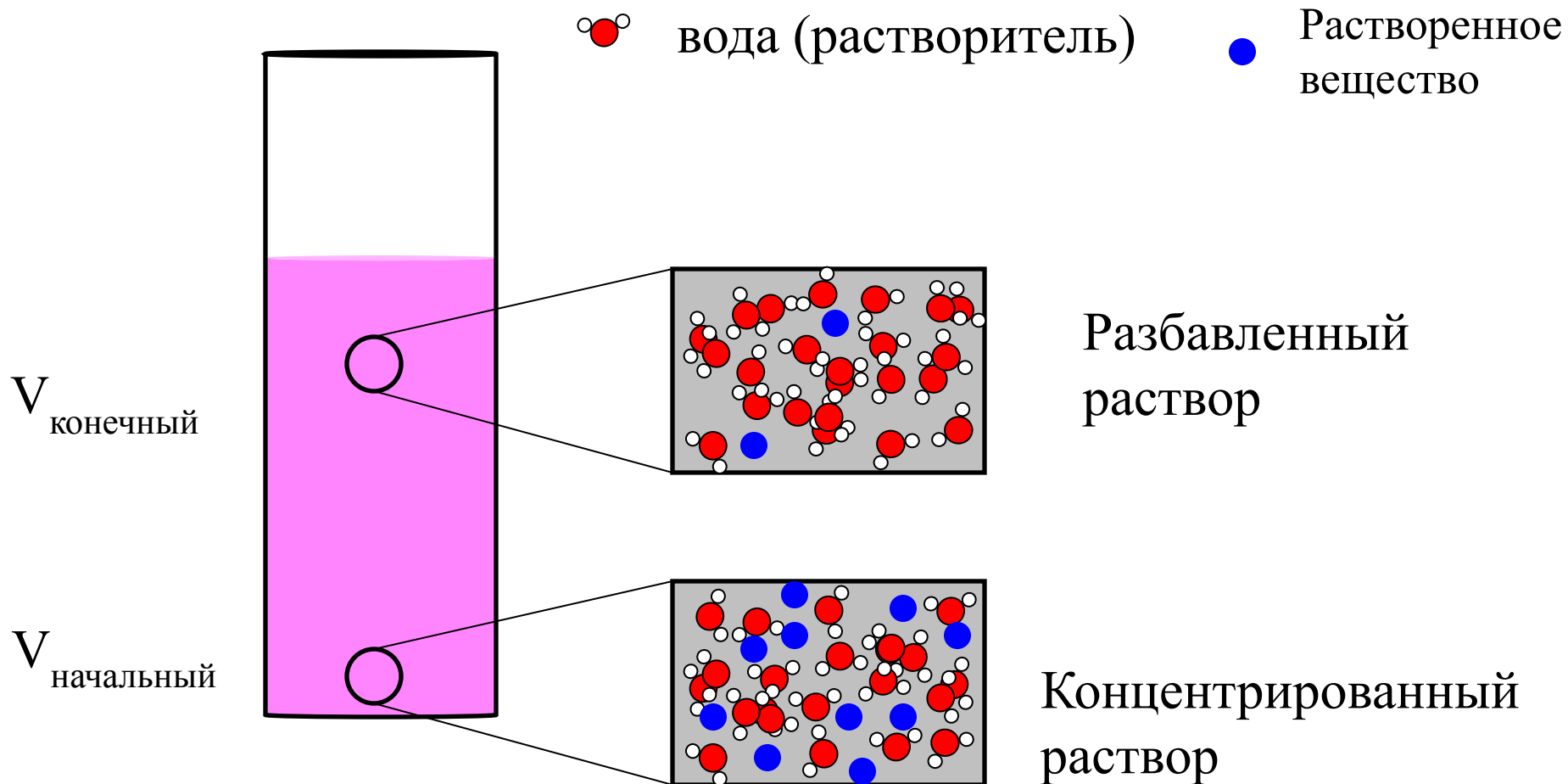
Для слабых электролитов справедлив закон Оствальда: степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.

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

где $V(X)$ – разбавление раствора

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

Закон разбавления Оствальда

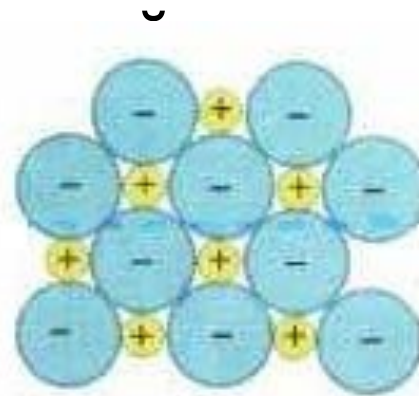


Добавление воды снижает концентрацию раствора и увеличивает степень диссоциации

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 как окружен «атмосферой» ионов противоположного знака



растворе ионов

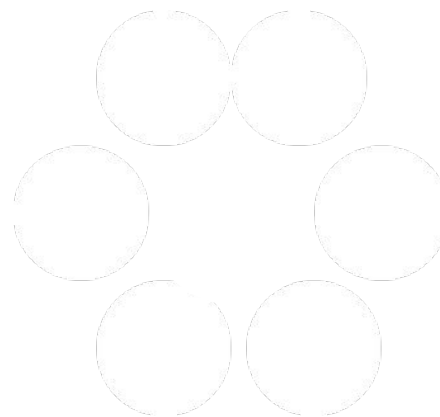
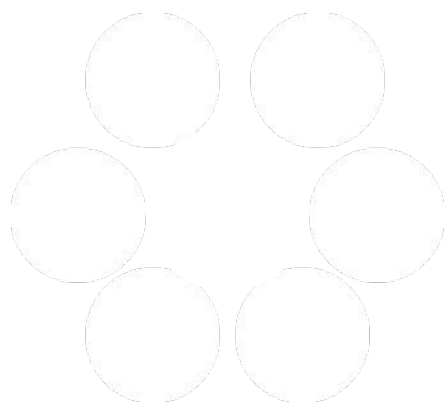
Если через раствор такого электролита пропускать электрический ток, погрузив в него электроды, то центральный ион начинает двигаться к одному электроду, а ионная атмосфера к другому. В результате ионы тормозят движение друг друга и снижается величина электропроводности раствора.

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

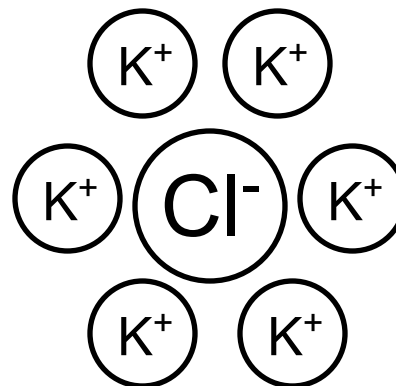
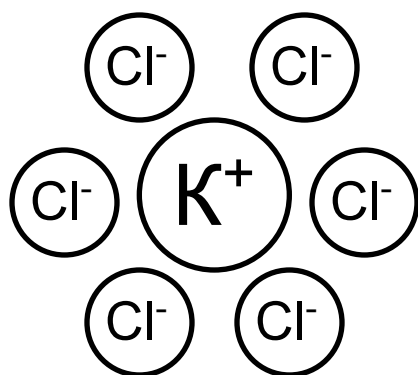


Межионное взаимодействие. Активность ионов

+ анод



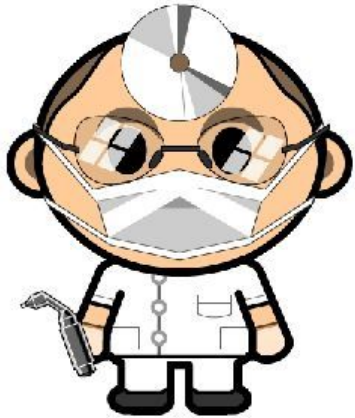
- катод



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 $C(x)$ от свойств идеального бесконечно разбавленного раствора данного электролита. Принимает значения от 0 до 1.

Межионное взаимодействие. Активность ионов

Если $f(x)=1$, тогда $a(x)=C(x)$, ионы практически не связаны межионным взаимодействием. Это достигается в разбавленных растворах ($C(x)\approx 10^{-4}$ 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:

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

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



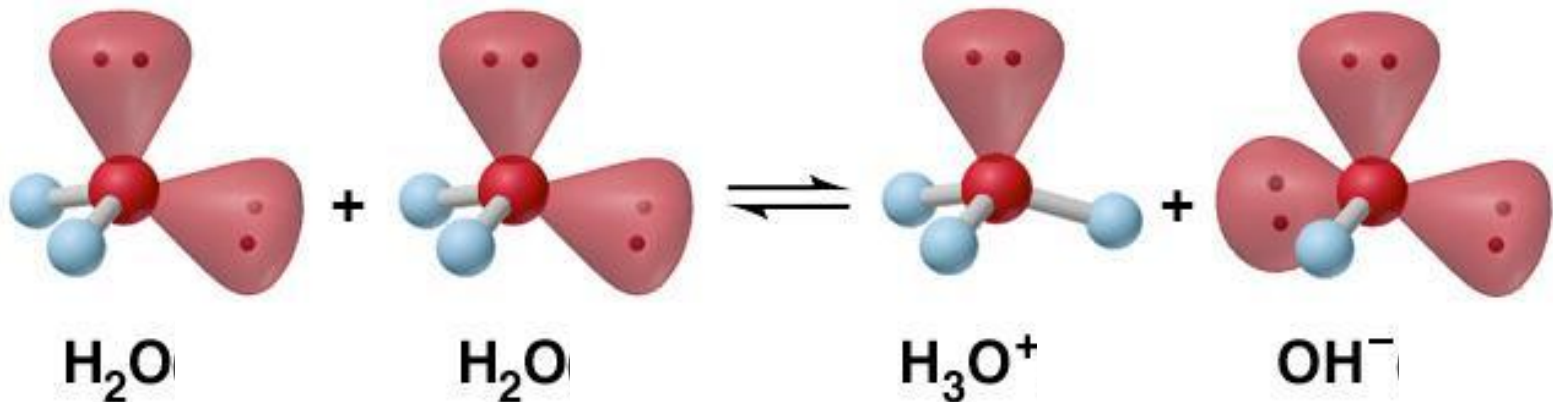
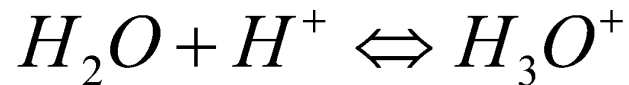
СИ
5

Г
М
Р

Ионное произведение воды.

Водородный показатель среды растворов

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



*Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов*

**Константа диссоциации воды при 25°C,
определенная методом электрической
проводимости, равна:**

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

Степень диссоциации воды очень мала ($\alpha=1,9 \cdot 10^{-9}$), 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:

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

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

*Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов*

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

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

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 рН (Зёренсен;

Водородный показатель среды раствора

(рН) – численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) ионов водорода в растворе.

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

*Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов*

По величине рН различают:

1.Нейтральную среду: рН = 7

2.Кислую среду: рН < 7

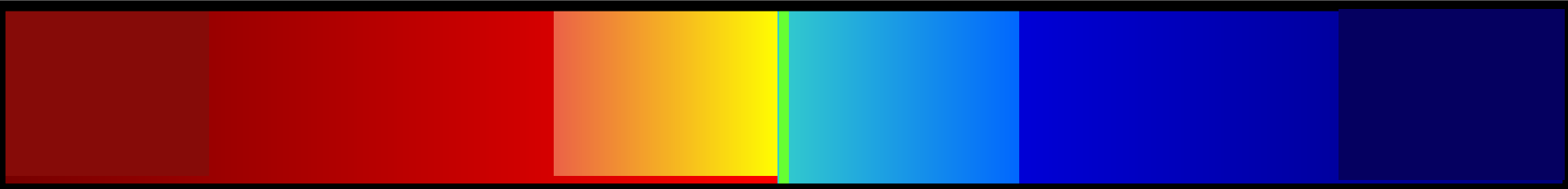
3.Щелочную среду: рН > 7

Шкала pH

Кислая среда
($C(H^+) > C(OH^-)$)

Щелочная среда
 $C(H^+) < C(OH^-)$

0 2 4 5 7 9 10 12 14



сильнокислая
среда



слабокислая
среда



нейтральная
среда



слабощелочная
среда



сильнощелочная
среда

*Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов*

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

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

*Ионное произведение воды.
Водородный показатель среды растворов*

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 $\approx 37^{\circ}\text{C}$ 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:

активную – характеризует активную концентрацию свободных протонов в растворе;

потенциальную (резервную) - характеризует количество связанных протонов в молекулах кислот;

общую- сумма активной и потенциальной кислотностей.



потенц. к-ть актив. к-ть

общая кислотность

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

Потенциальная кислотность определяется кол-вом связанных протонов в непродиссоциировавшие молекулы уксусной кислоты.

Общая кислотность - сумма активной и потенциальной кислотностей.

Общая кислотность определяется титрованием раствора щелочью.

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

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+)$$

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 $\approx 7,34-7,36$**
- pH мочи $\approx 5,0 - 7,0$**
- pH слюны $\approx 6,8 - 7,4$**
- pH желудочного содержимого $\approx 1,5 - 2,5$**

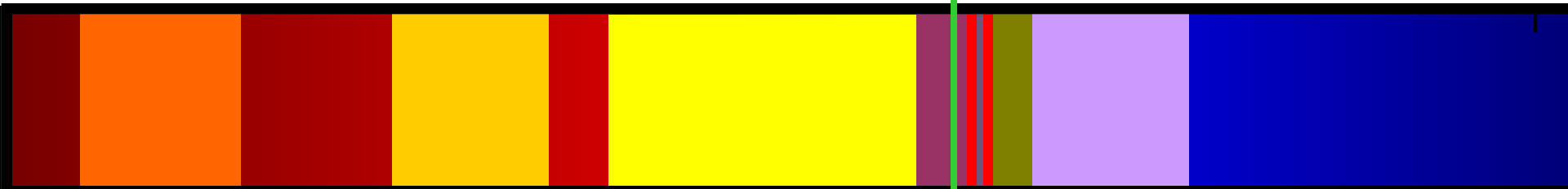
рН

Физиологические жидкости

Кислая среда

Щелочная среда

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11



желудочное
содержимое

вагинальная
жидкость

моча

ю

с

спинномозговая жидкость

кровь

панкреатический сок

п

ж

к

с

о

к

р

т

с

о

к

Биологическое значение рН.

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

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

- Пепсин желудочного содержимого активен при $\text{pH} \approx 1,7 - 1,8$
- Каталаза крови активна при $\text{pH} \approx 7,4$

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

3. Ионы водорода являются катализаторами многих биохимических превращений.

Биологическое значение рН.

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

Эта регуляция называется кислотно-основным гомеостазом (от греч. «гомео» - 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.

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

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

**СПАСИБО
ЗА ВАШЕ
ВНИМАНИЕ!**