



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

**КАФЕДРА ХИМИИ**

## **Лекция 4**

### ***Свойства растворов электролитов***

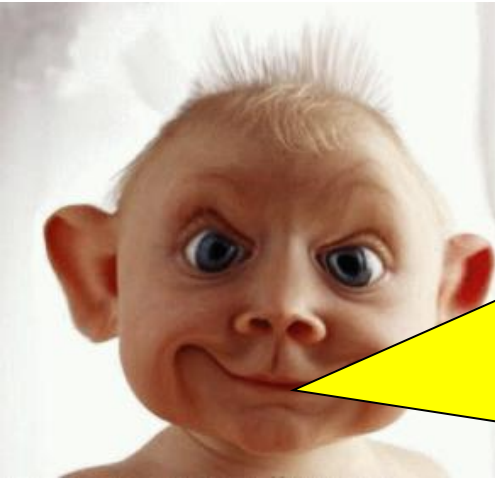
- 1. Основные понятия теории электролитической диссоциации. Степень диссоциации. Константа диссоциации.***
- 2. Межионные взаимодействия. Активность ионов.***
- 3. Ионная сила раствора.***
- 4. Ионное произведение воды. Водородный показатель среды.***

**Лектор: Ирина Петровна Степанова**

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

*Основные понятия. Степень диссоциации. Константа диссоциации*

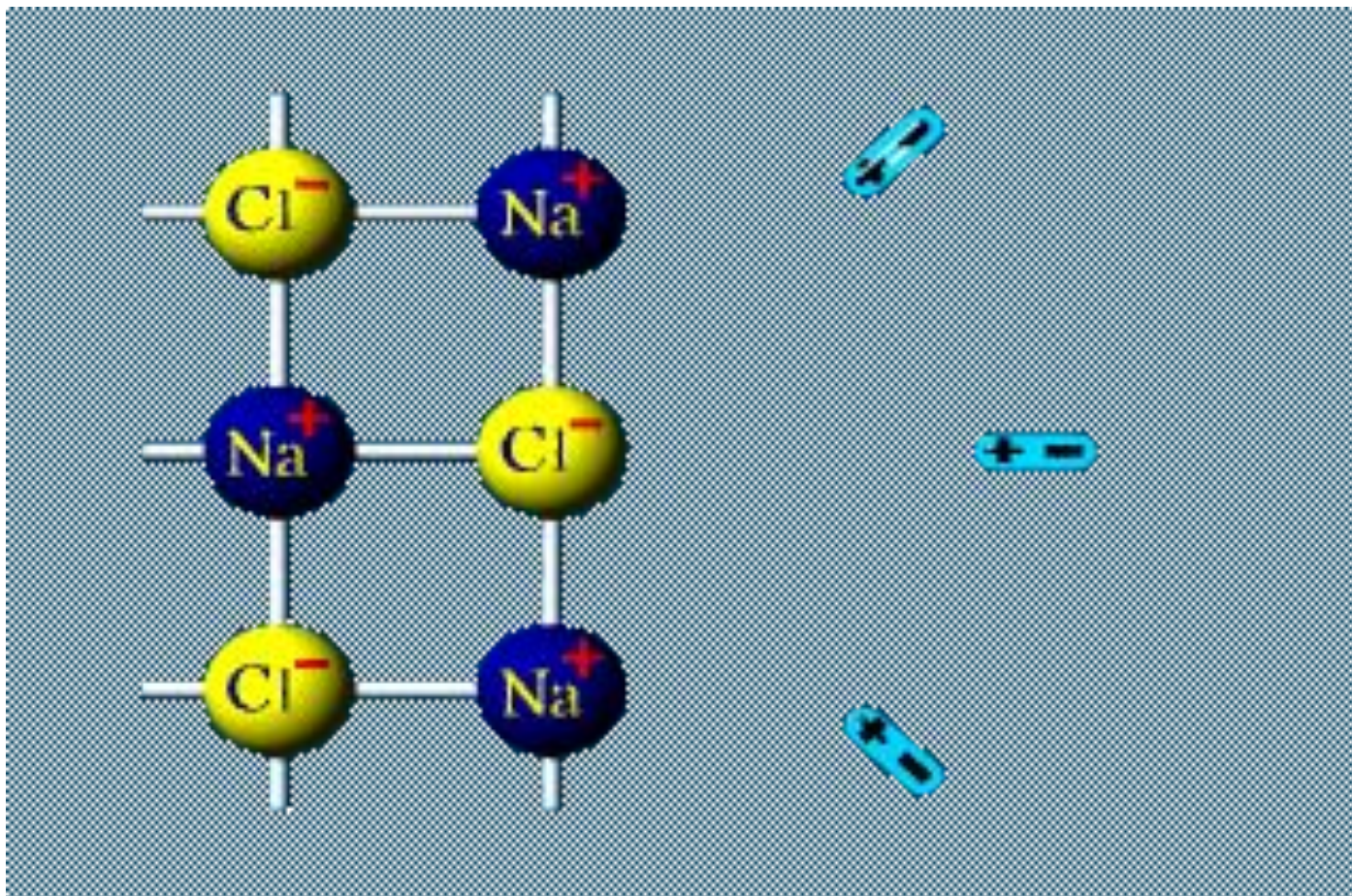
**С точки зрения теории электролитической диссоциации (С.Аррениус, 1887г):**



***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 ( $\alpha$ )**, которая показывает отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы ( $n$ ), к общему числу диссоциированных ( $n$ ) и недиссоциированных ( $N$ ) молекул:

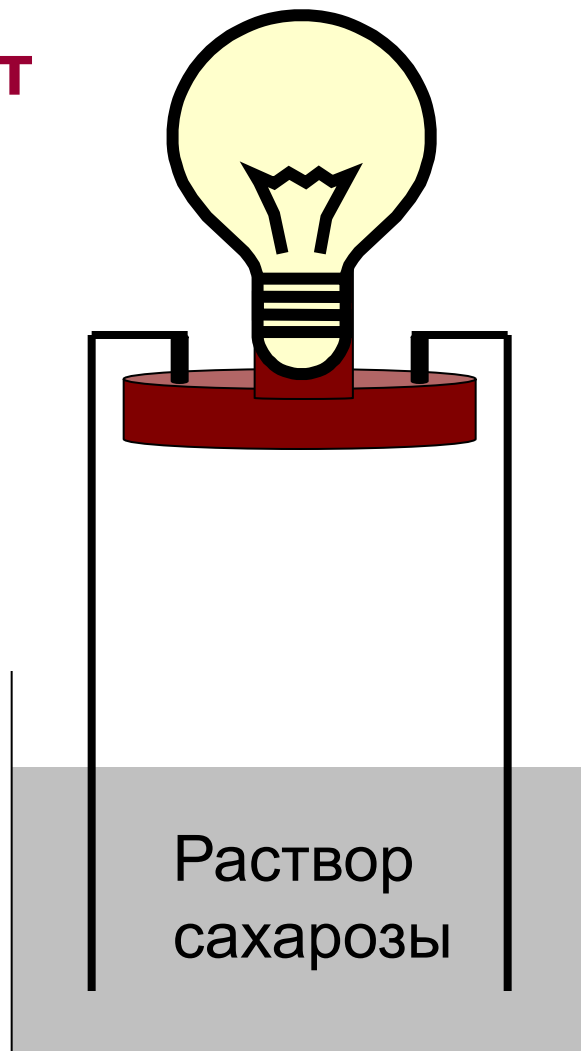
$$\alpha = \frac{n}{N + n} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{n}{N + n} \cdot 100\%$$

Величина  $\alpha$  зависит от природы электролита, температуры и концентрации вещества в растворе.

**Неэлектролиты:**

**$\alpha = 0$**

**$\alpha = 0$**



**Не проводят  
электрический  
ток**

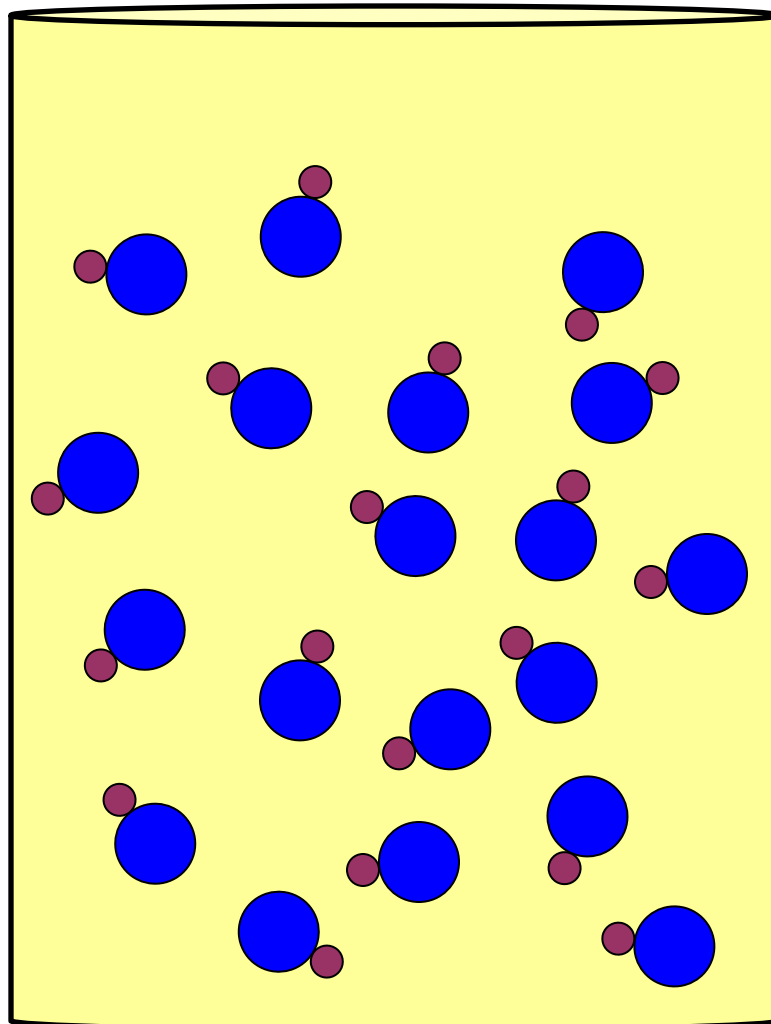
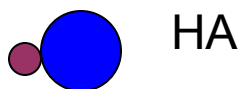
***Н-р:  
органические  
вещества, газы***

# По величине $\alpha$ электролиты классифицируют на:

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

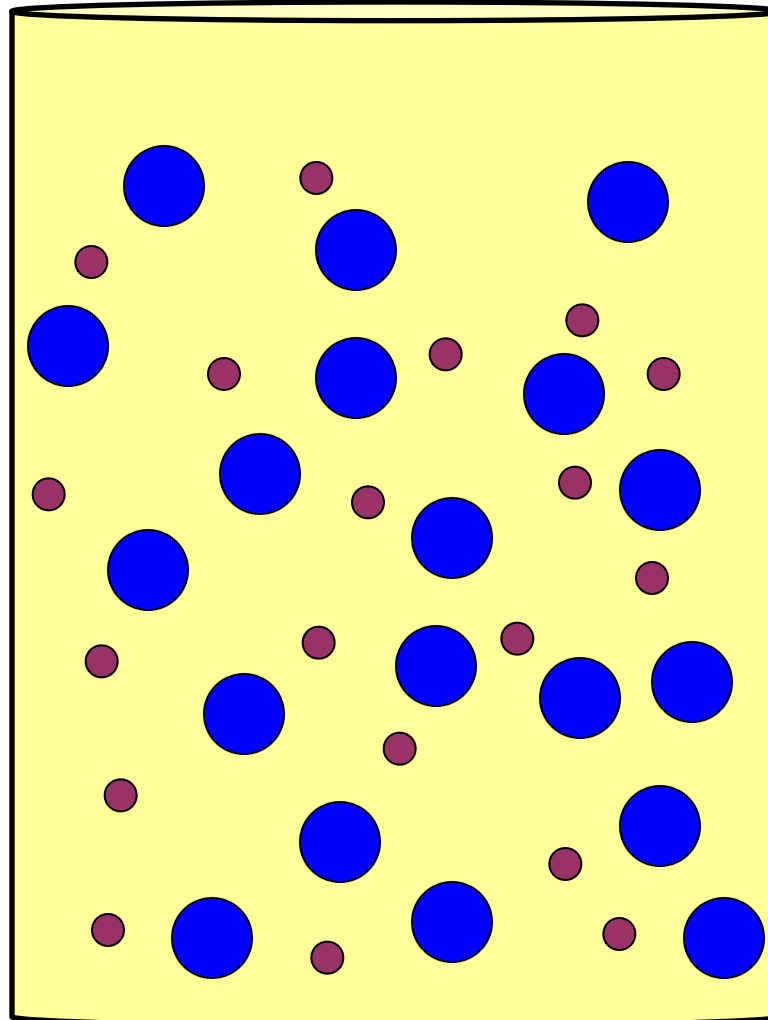
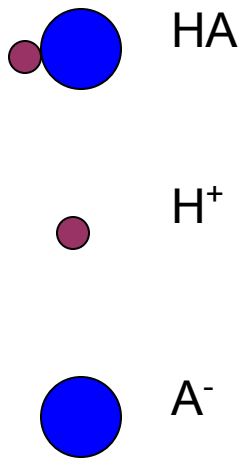
*Н-р:*  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  
 $\text{HClO}_4$ ;  
Растворимые основания -  
щелочи; все растворимые соли.

## Пример: диссоциация сильной кислоты



Что происходит с молекулами сильной кислоты в растворе?

В разбавленных растворах наблюдается 100% диссоциация кислоты  $\text{HA}$



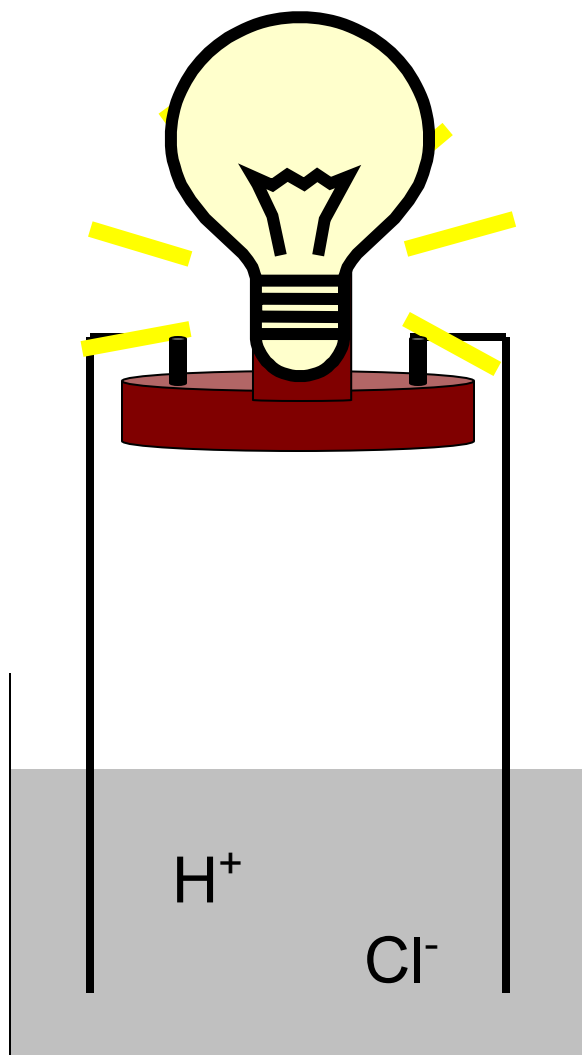
**Сильная  
кислота**

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 %)

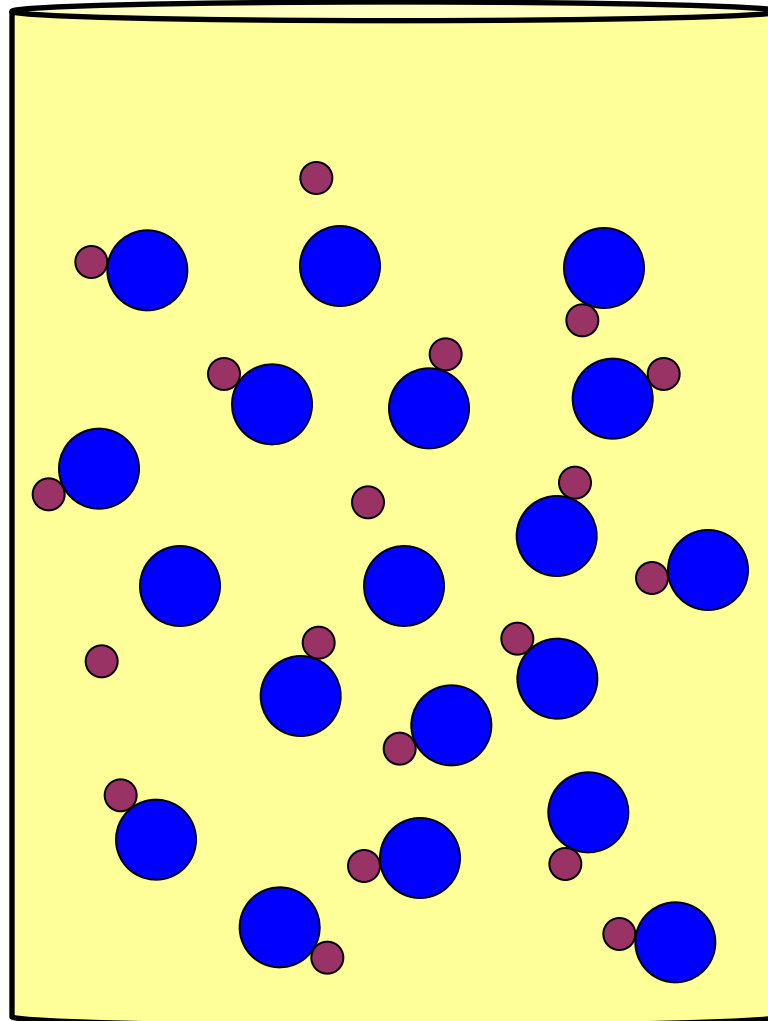
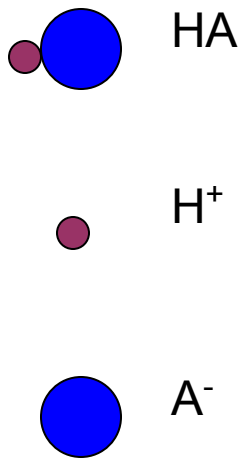
*Н-р:  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_3$ , HF,  $H_2C_2O_4$  и др.*

Средняя  
электрическая  
проводимость

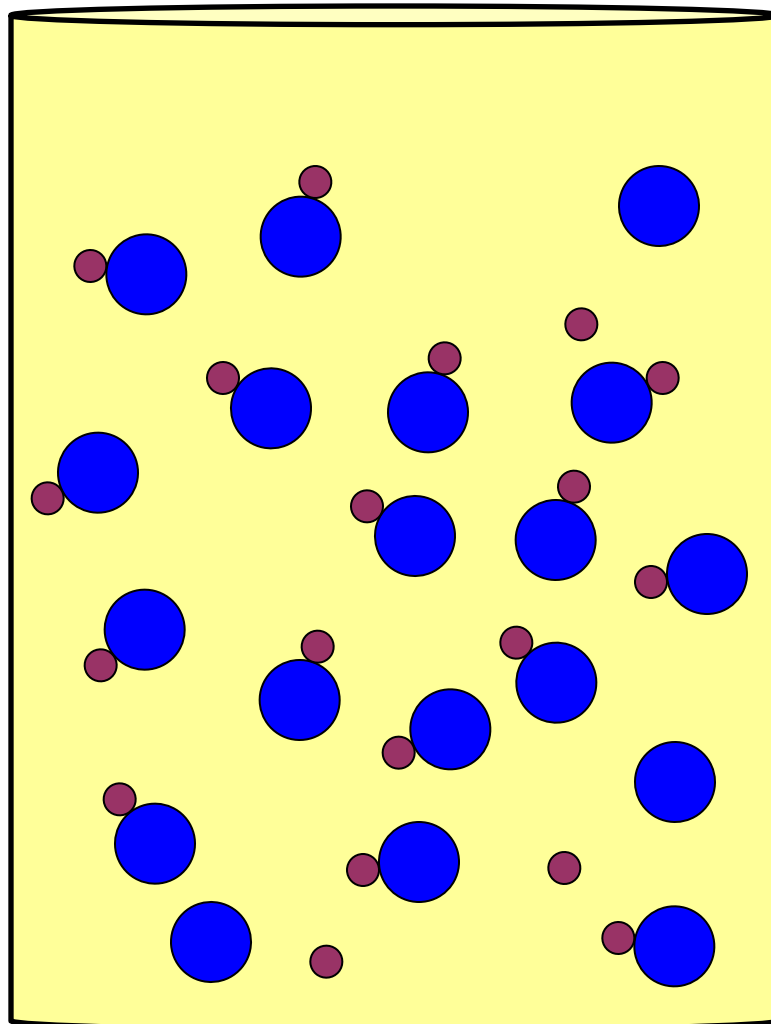
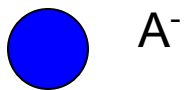
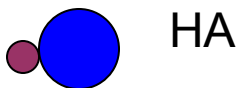
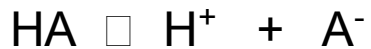
**3. Слабые  
электролиты  $\alpha$   
< **0,03**  
(меньше  
3%)**

**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



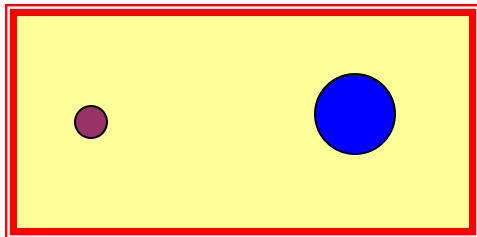
**Слабая  
кислота**



**Слабая  
кислота**

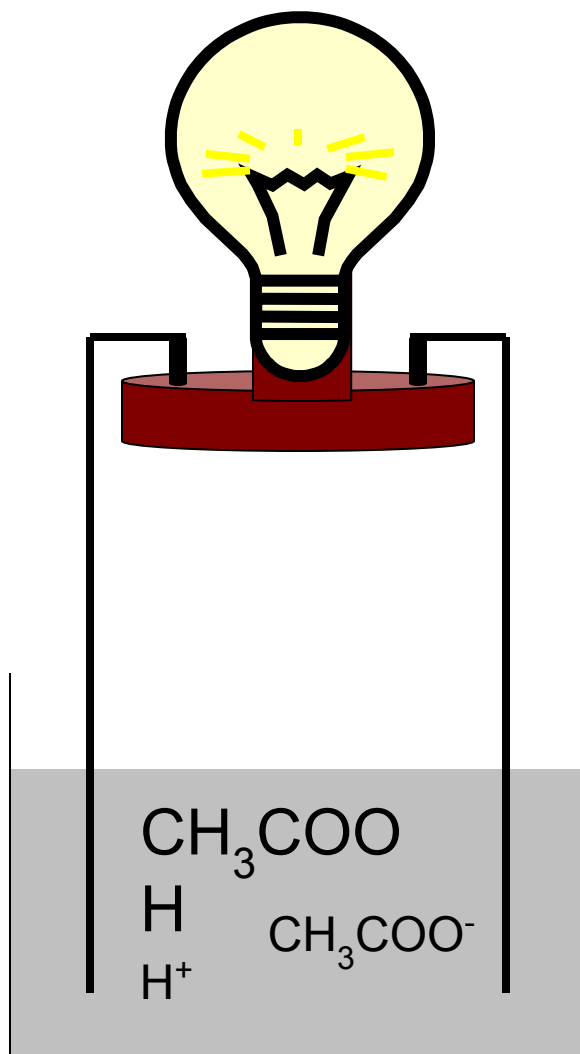
**Диссоциация –  
обратимый  
процесс**

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  $pK_{\partial}$  (показатель константы диссоциации):**

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

**Чем выше значение  $pK_{\partial}$ , тем слабее диссоциирует электролит.**

**$K_{\partial}$  зависит от природы электролита, температуры и практически не зависит от концентрации вещества в растворе.**

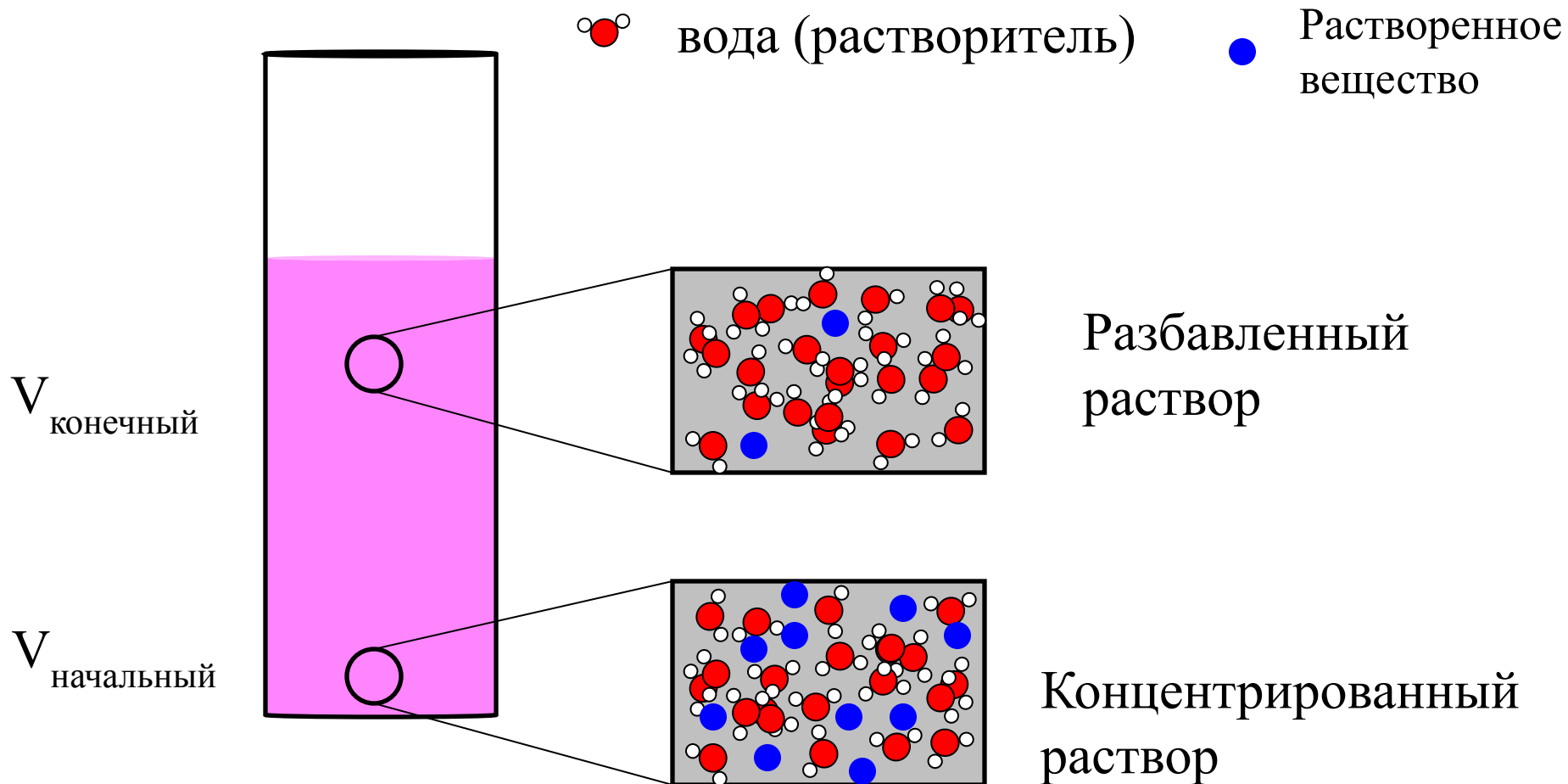


**Для слабых электролитов справедлив закон Оствальда: степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.**

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C(X)}} = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot V(X)} \quad V(X) = \frac{1}{C(X)}$$

где  $V(X)$  – разбавление раствора

# Закон разбавления Оствальда



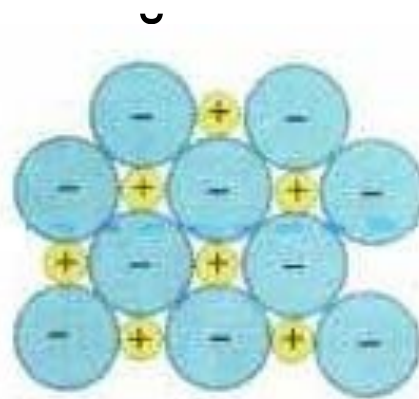
Добавление воды снижает концентрацию раствора и увеличивает степень диссоциации

## Межионное взаимодействие. Активность ионов

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 каждый ион окружен «атмосферой ионов противоположного знака»



растворе  
ионов

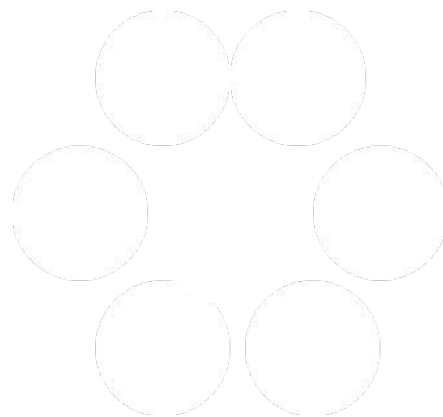
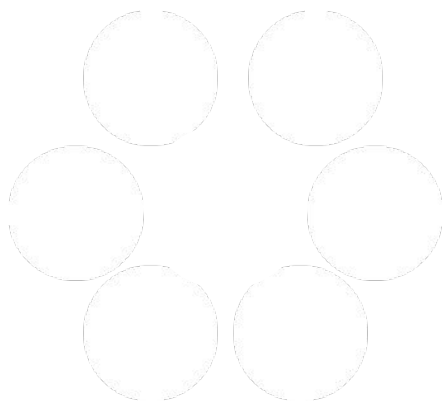
**Если через раствор такого электролита пропускать электрический ток, погрузив в него электроды, то центральный ион начинает двигаться к одному электроду, а ионная атмосфера к другому. В результате ионы тормозят движение друг друга и снижается величина электропроводности раствора.**

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

**Такое значение  $\alpha$  называют «кажущейся» степенью диссоциации.**

*Межионное взаимодействие. Активность ионов*

*Межионное взаимодействие. Активность ионов*

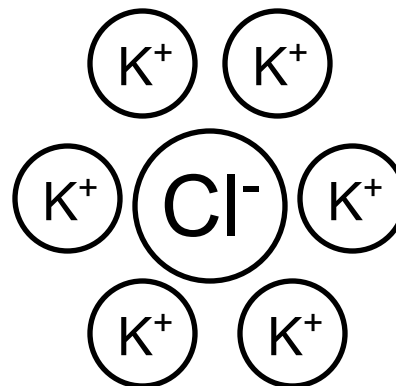
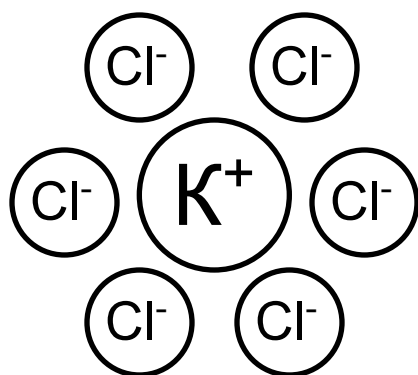


Межионное взаимодействие. Активность ионов

+ анод



- катод

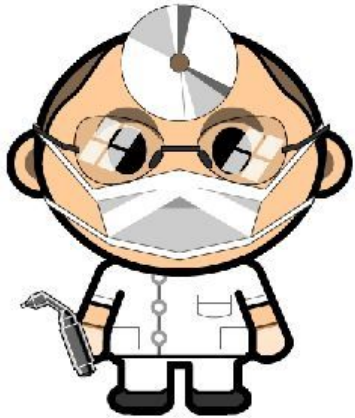


**Для оценки концентрационных эффектов в растворах сильных электролитов вводится величина *активности электролита* -  $a(X)$ .**

**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<sup>-3</sup>**

**$C(x)$ - концентрация электролита, моль·дм<sup>-3</sup>**

**$f(x)$ - 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<sup>-3</sup>).**

**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<sup>-1</sup>

$b(X)$  – моляльная концентрация ионов данного вида, показывает содержание количества (моль) ионов в 1000г (1кг) растворителя; моль·кг<sup>-1</sup>

$Z$  – заряд иона.

## Ионная сила раствора

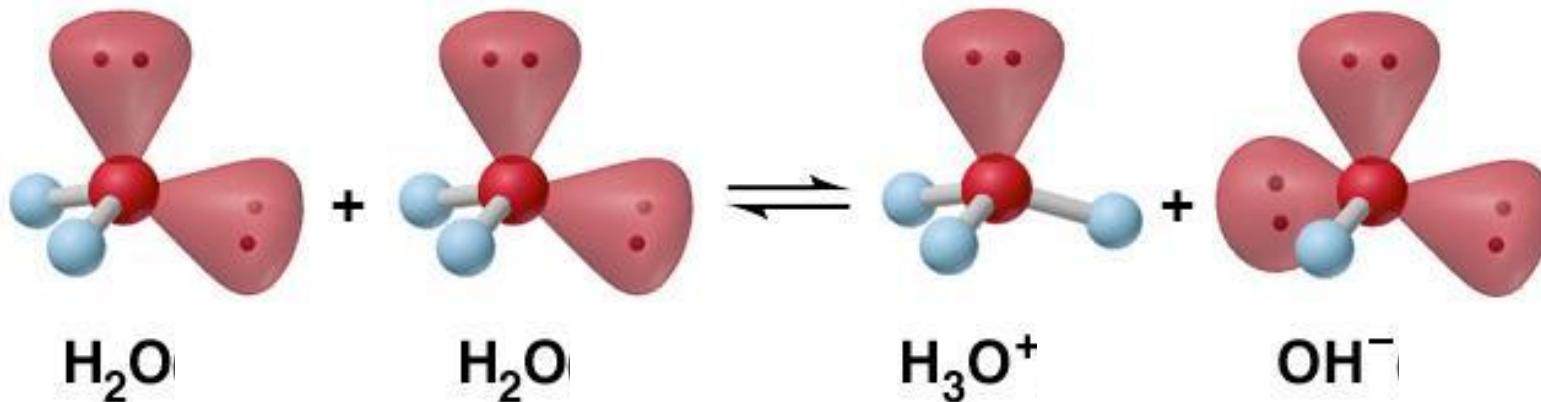
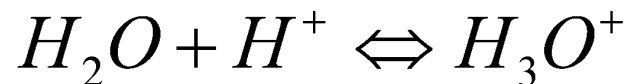
пр  
м  
ра



# 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°С,  
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<sup>-3</sup>**
- 2. Кислая среда:  $C(H^+) > 10^{-7}$  моль·дм<sup>-3</sup> ( $10^{-6}$  и т.д.)**
- 3. Щелочная среда:  $C(H^+) < 10^{-7}$  моль·дм<sup>-3</sup> ( $10^{-8}$  и т.**

*Ионное произведение воды.*

*Водородный показатель среды растворов*

**На практике используют величину водородного показателя среды рН (Зёренсен; 1909г)**

**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**

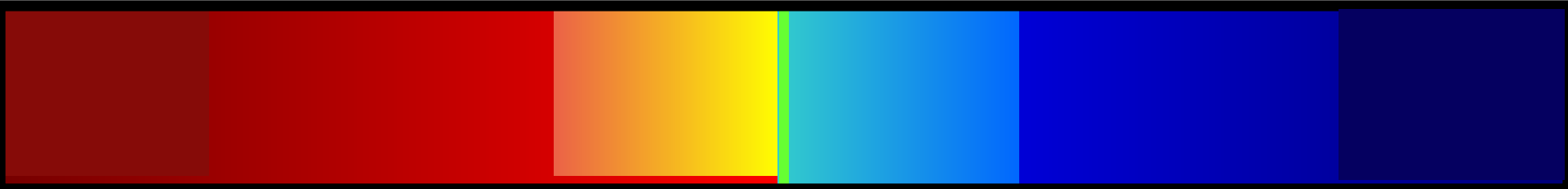
**3.Щелочную среду: рН > 7**

# 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  $\text{H}^+$  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  $\approx 1,5 - 2,5$**

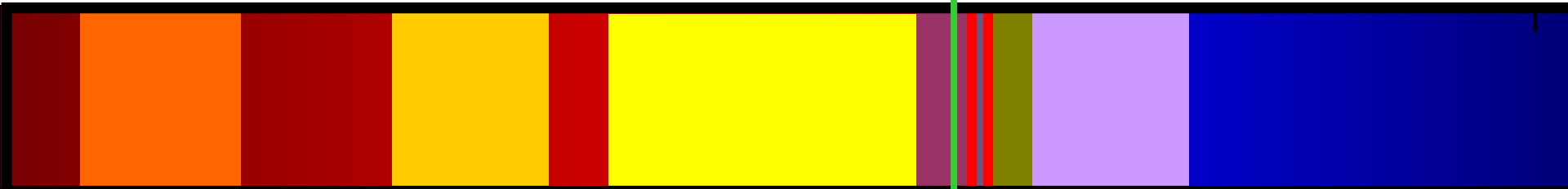
# рН

## 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 желчь

панкреатический сок

## *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!**