



Учреждение образования
«Белорусская государственная
ордена Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Кафедра биологии растений и химии

ХИМИЯ

Теоретический раздел

Лекция

Растворы электролитов. Буферные растворы

Слабые электролиты.

Равновесие в растворах слабых электролитов.



РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

1. Равновесие в растворах слабых электролитов

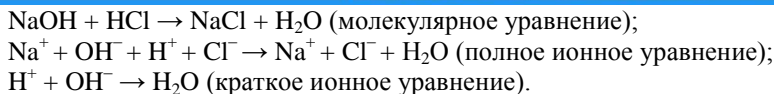
Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией.

Электролиты делятся на сильные и слабые. Способность к диссоциации электролита выражается степенью диссоциации α :

α = число диссоциированных молекул/общее число растворенных молекул.

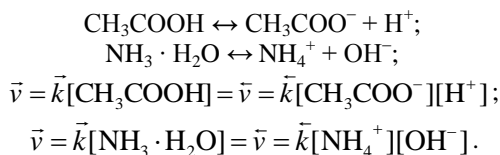
Величина α может быть выражена в долях единицы или процентах. Значением величины степени диссоциации характеризуется сила электролита. Чем больше значение α , тем более сильным является электролит. Электролит считается сильным, если значение α его в 0,1 н. растворе больше 30 %, средней силы – от 30 до 3 % и слабым, если α меньше 3 %. К сильным электролитам относятся кислоты HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄ и другие; основания NaOH, KOH, Ba(OH)₂ и другие и почти все соли. Слабые электролиты – все органические кислоты и основания, кислоты H₂S, H₂CO₃, H₂SO₃, HCN и другие, большинство оснований (NH₃·H₂O, Cu(OH)₂, Fe(OH)₃ и др.).

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



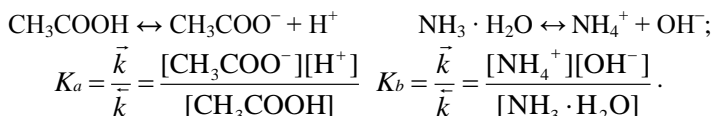
Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Электролитическая диссоциация слабых электролитов – процесс обратимый в связи с тем, что в их растворах одновременно имеются и недиссоциированные молекулы и ионы. Следовательно, в растворах слабых электролитов всегда имеет место химическое равновесие, выражающееся в равенстве скоростей реакции диссоциации и ассоциации:



Для характеристики силы слабого электролита можно пользоваться значениями $p K_a = -\lg K_a$. Скорости диссоциации и ассоциации в водных растворах очень велики, поэтому электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов устанавливается очень быстро ($\tau < 0,001$ с).

Используя закон действующих масс, электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов можно количественно выразить величиной *константы диссоциации*. В случае слабых кислот эта величина обозначается K_a (acid), в случае слабых оснований – K_b (base):



Значение константы диссоциации как константы истинного равновесия не зависит от концентрации слабого электролита в растворе, но зависит от следующих факторов:

- природы вещества;
- природы растворителя (с увеличением ϵ константа диссоциации возрастает);
- температуры (при повышении температуры константа диссоциации увеличивается).

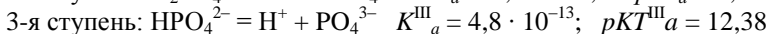
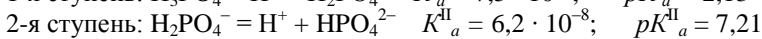
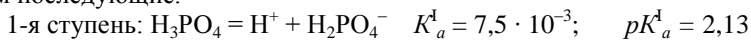
Константы диссоциации некоторых слабых электролитов



Кислоты	K_a	pK_{sa}
Азотистая HNO_2	$4,00 \cdot 10^{-4}$	3,40
Уксусная CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Синильная HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Основания	K_b	pK_b
Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Метиламин CH_3NH_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,34
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37

Значения констант диссоциации слабых электролитов на много меньше единицы, поэтому вместо констант диссоциации принято использовать показатели этих величин pK_a или pK_b : $pK_a = -\lg K_a$ и $pK_b = -\lg K_b$. Чем меньше значение pK_a электролита (в этом случае значение его константы диссоциации больше), тем больше это вещество распадается на ионы и тем сильнее электролит.

Электролитическая диссоциация многоосновных кислот (H_3PO_4 , H_2CO_3) и многокислотных оснований ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) протекает ступенчато. При этом первая ступень протекает в значительно большей степени, чем последующие.



В соответствии со сказанным ступенчатая равновесная диссоциация всегда характеризуется значениями констант диссоциации, уменьшающимися в следующей последовательности:

$$K^I > K^{II} > K^{III} > \dots > K^n$$

Если к водному раствору слабого электролита добавить сильный электролит, содержащий общий ион, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесная система будет уменьшать это воздействие, смещая равновесие в сторону недиссоциированной формы, т. е. понижать степень диссоциации. Так, при добавлении к водному раствору слабой кислоты, например уксусной, какой-либо сильной кислоты в системе создается избыток катионов H^+ , который способствует ассоциации ионов H^+ и CH_3COO^- и препятствует диссоциации CH_3COOH . Аналогичное действие вызовет добавление в систему соли ацетата натрия (вследствие создания избытка иона ацетата). Таким образом, добавление одноименного иона уменьшает степень диссоциации слабого электролита, но при этом значение его константы диссоциации сохраняется. При добавлении в равновесную систему противоиона,



Учреждение образования
«Белорусская государственная
ордена Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»

т. е. иона, который прочно связывает один из ионов электролита в новое соединение, электролитическая диссоциация слабого электролита усилится, а концентрация его недиссоциированных молекул в растворе уменьшится. Для катиона H^+ противоионом является анион OH^- (и наоборот), так как при их взаимодействии образуется H_2O . Для анионов кислот противоионами являются катионы металлов, которые с этими анионами образуют малорастворимые соли. Влияние общего иона и противоиона на процесс электролитической диссоциации электролитов носит общий характер, и это можно использовать для любых обратимых систем.

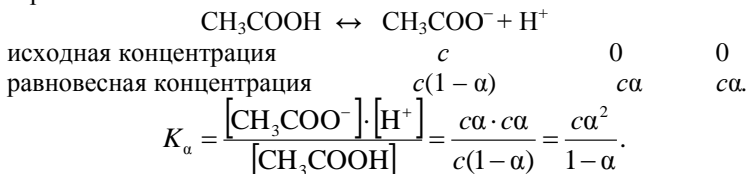
2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации

В отличие от сильных электролитов, которые в растворе диссоциированы практически полностью, диссоциация молекул слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие: $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$.

Применяя закон действия масс, можно записать: $K = C_{K^+} \cdot C_A / C_{KA}$.

Константа равновесия K называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше K , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации.

Процесс электролитической диссоциации слабых электролитов характеризуется степенью диссоциации (α) и константой диссоциации (K_a или K_b), а также равновесными концентрациями неионизованного электролита и его ионов:



Полученное уравнение называется *законом разбавления Оствальда* (1888). Для растворов слабых электролитов при $\alpha < 0,01$, т. е. $(1 - \alpha) \approx 1$, приведенное выше уравнение приобретает следующий вид:

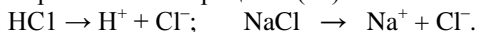
$$K_a = c \cdot \alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{K_a / c}$$



Это соотношение показывает, что степень диссоциации слабого электролита при разбавлении раствора увеличивается обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

3. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора

В водных растворах сильные электролиты (например, HCl , NaCl , KOH) полностью диссоциированы, причем гидратированные ионы, образующиеся при их диссоциации, обычно не ассоциируются в молекулы. Поэтому в уравнении электролитической диссоциации сильных электролитов знак обратимости (\leftrightarrow) следует заменить знаком односторонней направленности процесса (\rightarrow):



Процесс электролитической диссоциации сильного электролита в отличие от диссоциации слабого электролита нельзя охарактеризовать константой диссоциации, так как этот процесс практически необратим, что приводит к зависимости значения константы диссоциации от концентрации раствора. Вследствие полной диссоциации число ионов в растворе сильных электролитов всегда значительно больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. В концентрированных растворах сильных электролитов ионы расположены близко друг к другу и поэтому сильно взаимодействуют между собой. Значительное межйонное взаимодействие приводит к тому, что ионы в растворах не вполне свободны, а их движение затруднено. Снижение подвижности ионов уменьшает степень их участия в процессах, протекающих в растворе, создавая эффект уменьшения их концентрации. Количественно влияние межйонного взаимодействия на поведение иона X_i в растворе сильного электролита характеризуется его активностью $a(X_i)$ и коэффициентом активности $\gamma(X_i)$.

Активность иона $a(X_i)$ – эффективная концентрация иона X_i , соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов.

Коэффициент активности иона $\gamma(X_i)$ показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита.

Активность иона связана с его молярной концентрацией следующим уравнением: $a(X_i) = \gamma(X_i) c(X_i)$.



В бесконечно разбавленных растворах ($c < 10^{-4}$ моль/дм³), где концентрации ионов малы и межмолекулярное взаимодействие практически отсутствует, $\gamma(X_i) \approx 1$ и активности ионов очень близки их молярным концентрациям: $a(X_i) = c(X_i)$.

Значение коэффициента активности иона зависит от: 1) концентрации этого иона; 2) температуры; 3) концентрации других ионов.

1. При переходе от бесконечно разбавленных растворов, где $\gamma(X_i) \approx 1$, к более концентрированным $\gamma(X_i)$ вначале уменьшается ($\gamma(X_i) < 1$) из-за увеличения межмолекулярного взаимодействия, а при концентрации раствора, близкой к 1 моль/дм³ и выше, значение $\gamma(X_i)$ начинает возрастать и может даже превысить 1, т. е. активность иона в растворе становится больше его истинной концентрации. Это объясняется тем, что в растворах с высокой концентрацией ионов не хватает воды для полной их гидратации, что резко увеличивает подвижность ионов, так как они конкурируют между собой за молекулы воды.

2. С повышением температуры $\gamma(X_i)$ увеличивается, так как возрастает подвижность иона не только за счет увеличения скорости движения всех частиц в растворе, но и в результате частичного разрушения гидратного слоя вокруг него.

3. На величину $\gamma(X_i)$ влияет общая концентрация всех ионов в растворе. В связи с этим Г. Льюис (1907) ввел понятие ионной силы раствора электролита.

Ионная сила раствора – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации (c_i) каждого иона на квадрат его заряда (z_i):

$$I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2 .$$

Определим взаимосвязь между ионной силой раствора электролита и его концентрацией в зависимости от числа и заряда ионов в молекуле электролита. Так, для электролита с однозарядными ионами, например NaCl ($c_+ = c_- = c_{\text{соли}}$)

$$I = 1/2 (c_+ \cdot 1^2 + c_- \cdot 1^2) = c_{\text{соли}} .$$

Для электролита, содержащего двух- и трехзарядные ионы, например

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (c_+ = 2c_{\text{соли}}, c_- = 3c_{\text{соли}}), I = 1/2 (c_+ \cdot 3^2 + c_- \cdot 2^2) = 15c_{\text{соли}} .$$

Следовательно, ионная сила раствора сильно возрастает при наличии в нем многозарядных ионов.



В очень разбавленных растворах зависимость между коэффициентом активности иона γ_i , зарядом этого иона z_i и ионной силой I описывается уравнением Дебая – Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -1/2z_i^2 \sqrt{I}.$$

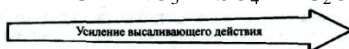
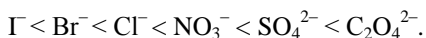
Из этого соотношения следует, что с увеличением ионной силы раствора коэффициент активности данного иона уменьшается. На практике значения коэффициентов активности ионов в растворах данной концентрации берут из справочных таблиц.

В биологических системах широко распространены межйонные взаимодействия, которые сильно зависят от ионной силы растворов, что прежде всего сказывается на значениях констант диссоциации ионогенных групп биологических субстратов, так как они определяются активностями ионов, а не их концентрациями. Незначительное увеличение ионной силы раствора вызывает изменение степени ионизованности белков или нуклеиновых кислот, вследствие чего меняется их конформация, а следовательно, и биологические функции. Поэтому при использовании растворов электролитов в биологических экспериментах крайне необходимо, чтобы их ионная сила была равна ионной силе соответствующей биологической системы.

Таким образом, ионная сила биологических систем, обусловленная содержанием в них сильных электролитов, влияет не только на химическую активность ионов, но и на биологическую функцию белков и нуклеиновых кислот, содержащихся в этих системах, что имеет большое значение. При значительном увеличении ионной силы раствора в нем уменьшается количество свободной воды, не участвующей в гидратации ионов. Другими словами, уменьшается активность воды, участвующей в процессе гидратации растворенных частиц. Это обстоятельство чрезвычайно важно для биологических систем, так как оно приводит к дегидратации природных полиэлектролитов (белков и нуклеиновых кислот), в результате чего вначале изменяется их конформация, а затем происходит даже их высаливание, т. е. выделение белков и нуклеиновых кислот из этих растворов. Влияние ионной силы раствора на растворимость полиэлектролитов имеет большое значение при проведении биохимического эксперимента. Добавление к биологическим жидкостям солей позволяет не только выделить белки и нуклеиновые кислоты, но и фракционировать их по молекулярной массе. При постепенном увеличении ионной силы раствора из него вначале выделяются полиэлектролиты с большей молекулярной массой и меньшей гидрофильностью. Для выделения полиэлектролитов с



меньшей молекулярной массой и с большей гидрофильностью требуется создать в растворе более высокую ионную силу. При выделении природных полимеров из биологических сред наибольшее высаливающее действие проявляют анионы солей, так как структура их гидратной оболочки ближе к структуре гидратной оболочки белков и нуклеиновых кислот, чем катионов. Чем больше заряд аниона и меньше его размер, тем сильнее он гидратируется и тем выше его дегидратирующая способность по отношению к полиэлектролитам. По высаливающему действию анионы могут быть расположены в следующий ряд:



На практике для выделения белков обычно используют сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743. .
2. Барковский, Е. В. Аналитическая химия: Учеб. пособие/ Е. В. Барковский. – Мн.: Высш. шк., 2004. – 351 с.
3. Барковский, Е. В. Введение в химию биогенных элементов и химический анализ: Учеб. пос./ Е. В. Барковский, С. В. Ткачев и др. – М.: Высш. шк., 1997. –126 с.
4. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие/ З. Е. Гольбрайх.–М.:ООО «Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов обучающихся на агрономических специальностях/ И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2004. –672 с.
7. Князев Д. А. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Д. А. Князев, С. Н. Смарыгин. – М.: Высш. шк., 1990. – 430 с.
8. Руководство к изучению курса “Общая и неорганическая химия”: Пособие для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И.Е. Шимановича. – 3-е изд. – Минск: РИВШ, 2008. – 112 с.
9. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак.–Минск: ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
10. Угай Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов/ Я. А. Угай. 4-е изд. – М.: Высш. шк., 2004. – 440 с.
11. Химия: учебно-методический комплекс: Учебно-методическое пособие / О. В. Поддубная, И.В. Ковалева и др. – Горки: БГСХА, 2011. – 452 с. ISBN 978-985-467-359-2
12. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов/ Р. А. Хмельницкий. – М.: Высш. шк., 1988.
13. Цитович, Н. К. Курс аналитической химии: Учебник для вузов/ Н. К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1987. – 403 с.
14. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.
15. Щербина, А.Э. Органическая химия. Задачи и упражнения: Учеб. пособие / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич, И.В. Сенько. – Минск : Новое знание, 2007. – 304 с.

Дополнительная

1. Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология: Учеб. пособие/ Н.А. Белясова. – Минск: Книжный дом, 2004. – 416 с.
2. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
3. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 354 с.
4. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: Учеб. пособие. – Минск.: Аверсев, 2004. – 397 с.
5. Практикум по общей и биоорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / под ред. В. А. Попкова. – 3-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2008. – 240 с.
6. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: Учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб: Химиздат, 2001. – 784 с.
7. Степин, Б. Д. Неорганическая химия: Учебник для вузов/ Б. Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Справочники:

1. Краткий химический справочник. – М.: Химия, 1977.
2. Кольман, Я. Наглядная биохимия: Пер. с нем/ Я.Кольман, К.Г. Рем. – М.: Мир, 2000. – 469 с.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2008, – 480 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна
Шагитова Марина Николаевна