

Лекция №3

«ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ»

План:

1. Особенности физико-химических свойств воды.
2. Растворы. Классификация.
3. Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость веществ.
4. Способы выражения концентрации растворов.
5. Коллигативные свойства растворов.
6. Электролитическая диссоциация. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила растворов, коэффициент активности и активность ионов.
7. Ионное произведение воды.
8. Методы определения pH растворов. Индикаторы.
9. Протолитическое равновесие.
10. Гидролиз солей.
11. Ионизация слабых электролитов.
12. Способы выражения концентраций в растворах.

Особенности физико-химических свойств воды

Содержание воды в организме изменяется с возрастом: у новорождённых – 75- 80%, взрослого человека - 60-65%, пожилого возраста – 55-60 %. $\frac{2}{3}$ от общего количества воды составляет внутриклеточная вода, $\frac{1}{3}$ - внеклеточная.

Вода поступает в организм двумя путями: 1) экзогенным или алиментарным (еда, питьё) – 1,5-2,0 литра в сутки; 2) эндогенным (вода, образующаяся при метаболических превращениях) – 0,35-0,4 л в сутки.

Вода в организме участвует в:

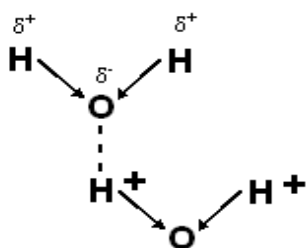
1. процессах метаболизма;

2. терморегуляции как теплоноситель и хладагент;
3. трансформации энергии (синтез и гидролиз макроэргических соединений);
4. процессе диссоциации электролитов, как полярный растворитель;
5. растворении минеральных и органических веществ, газов, жидкостей;
6. поддержании гомеостаза;
7. структурной организации мембран;
8. транспорте веществ.

Свойства воды объясняются строением её молекул и структурированностью.

Молекула воды имеет 2 ковалентные полярные связи – О-Н. Электронная плотность в них сдвинута в сторону более электроотрицательного кислорода, имеющего 2 неподелённые электронные пары. Вследствие этого, на обоих атомах водорода локализуется частичный положительный заряд – δ^+ , а на атомах кислорода – частичный отрицательный – δ^- . Т.о., молекулы H_2O – биполярные, что определяет взаимодействие между собой. Благодаря такому распределению зарядов, соседние молекулы H_2O могут притягиваться друг к другу за счёт сил электростатического взаимодействия между атомом кислорода одной молекулы H_2O и атомом водорода другой (рис. 3.1).

Рис. 3.1. Водородные связи между молекулами воды



Такой тип электростатического притяжения называют водородной связью. Молекулы воды находятся в непрерывном движении, поэтому водородные связи постоянно быстро разрушаются и вновь образуются. За счёт

водородных связей между молекулами воды образуются тетраэдры или кластеры. Молекулы воды, которые не образуют тетраэдры, могут входить и выходить из кластеров (рис. 3.2).

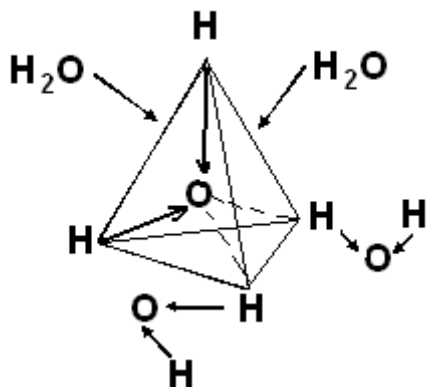


Рис. 3.2. Кластеры воды

Водородные связи слабее ковалентных. Однако, благодаря их многочисленности, они обеспечивают многие аномальные физические свойства воды:

1. высокую удельную теплоёмкость;
2. высокую температуру кипения;
3. высокую температуру кристаллизации;
4. высокую удельную теплоту испарения;

Вода, как полярный растворитель, имеет хорошую растворяющую и диссоциирующую способность.

В воде могут находиться вещества в диспергированном (раздробленном) состоянии, содержащие в своём составе одновременно гидрофобные и гидрофильные группы. Такие соединения называют амфифильными. Примерами могут служить калиевые и натриевые соли высших жирных кислот (ВЖК) – мыла. Ионизированная в воде карбоксильная группа ВЖК или её соли образует полярную головку, а углеводородный радикал – гидрофобный хвост (рис.3.3).

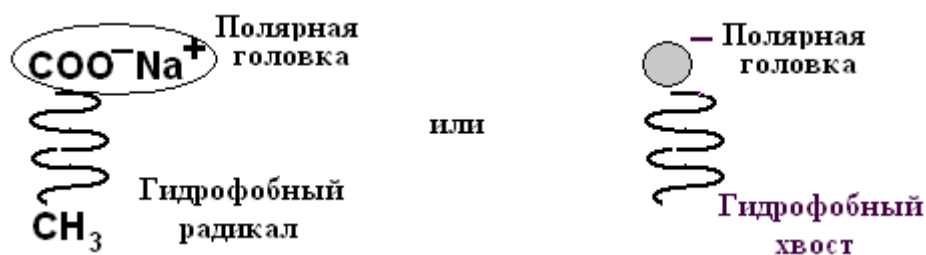


Рис. 3.3. Строение дифильных веществ

Соль ВЖК легко диспергируется в воде, образуя агрегаты, называемые мицеллами. В них гидрофобные хвосты жирной кислоты скрыты от водной фазы внутри мицеллы, а полярные головки обращены к H_2O , образуя с ней водородные связи (рис. 3.4). На этом свойстве основана способность дифильных соединений поддерживать в диспергированном в воде состоянии даже неполярные вещества. Именно так происходит эмульгирование пищевых жиров в двенадцатиперстной кишке под действием дифильных соединений, содержащихся в жёлчи – жёлчных кислот и фосфолипидов.

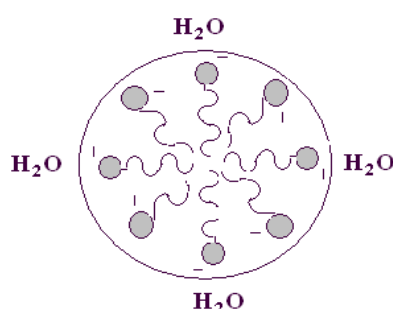


Рис. 3.4. Диспергирование в воде дифильных соединений

Водородные связи характерны не только для воды, они широко распространены в биологических системах. Водородные связи легко образуются между любым электроотрицательным атомом (F, O или N) и атомом H, ковалентно связанным с другим электроотрицательным атомом. Приведём несколько примеров возникновения водородных связей в биологических системах:

1. Между комплементарными азотистыми основаниями нуклеиновых кислот, стабилизируя их вторичную структуру. Водородные связи возможны между А и Т, а также между Г и Ц.

2. Водородные связи стабилизируют вторичную, третичную и четвертичную структуры белковых молекул.

Растворы. Классификация

Растворы – это однородные (гомогенные) системы переменного состава, состоящие из растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

По агрегатному состоянию различают:

- твердые - сплавы металлов
- жидкие - кислоты
- газообразные – воздух

По количеству растворенного вещества и растворителя:

- насыщенные – растворы, в которых при данной температуре вещество больше не растворяется;
- ненасыщенные – растворы, в которых вещества содержится меньше, чем насыщенном;
- пересыщенные – растворы, в которых при нагревании растворенное вещество больше не растворяется.

Для биологии, физиологии и медицины особый интерес представляют жидкие растворы, т.к. все важнейшие биологические жидкости (кровь, лимфа, моча, слюна, желудочный сок, пот и др.) являются водными растворами солей, кислот, белков, углеводов и липидов.

Растворимость. Факторы, влияющие на растворимость веществ

Растворимость веществ, т.е. способность растворяться в том или ином растворителе, различается; качественно по способности растворяться вещества можно разделить:

1. на хорошо растворимые (больше 1 г вещества в 100 г растворителя);
2. малорастворимые (0,1–1,0 г вещества в 100 г растворителя);
3. нерастворимые (меньше 0,1 г вещества в 100 г растворителя).

Факторы, влияющие на растворимость веществ.

1. *Природа растворяемого вещества и растворителя.* Подобное растворяется в подобном. Это означает, что энергия взаимодействия между частицами растворяемого вещества должна быть близка к энергии межмолекулярных сил в растворителе. Вода как полярный растворитель лучше растворяет ионные вещества или вещества молекулярного строения с полярными молекулами: кислоты, соли, щелочи, галогеноводороды, и др.; в то же время неполярные алканы, бензол в воде плохо растворимы. Напротив, хорошими растворителями неполярных веществ являются керосин, бензин, состоящие из неполярных молекул углеводородов; имеющий неполярные молекулы йод лучше растворим в бензоле, чем в воде. Растворимость веществ в воде возрастает, если они химически взаимодействуют с водой (SO_3 , P_2O_5 , Na_2O и др.) или образуют с ней водородные связи (спирты, аммиак, фтороводород, пероксид водорода).

2. *Давление.* При растворении твердых веществ в жидкостях (или жидкости в жидкости) объем существенно не изменяется, поэтому изменение давления на растворимость в этом случае практически не влияет. Растворение газа в жидкости всегда сопровождается уменьшением объема, поэтому в случае газов повышение давления увеличивает их растворимость в жидкостях, а понижение давления, наоборот, уменьшает.

3. *Температура (принцип Ле Шателье).*

Растворение газов - процесс чаще всего экзотермический, поскольку при растворении газов практически отсутствуют затраты энергии на разрыв связей между молекулами газа:



Согласно принципу Ле Шателье, понижение температуры сместит это равновесие вправо, а повышение - влево. Таким образом, при повышении температуры растворимость газов в воде понижается, а при понижении температуры - возрастает.

Повышение температуры на растворимость жидкостей влияет по-разному: иногда при нагревании жидкости смешиваются неограниченно,

а иногда расслаиваются. В большинстве же случаев при повышении температуры взаимная растворимость жидкостей возрастает, вплоть до неограниченного по массе смешивания.

В случае твердых веществ влияние температуры на растворимость может быть различным (рис. 3.5); в большинстве случаев с ростом

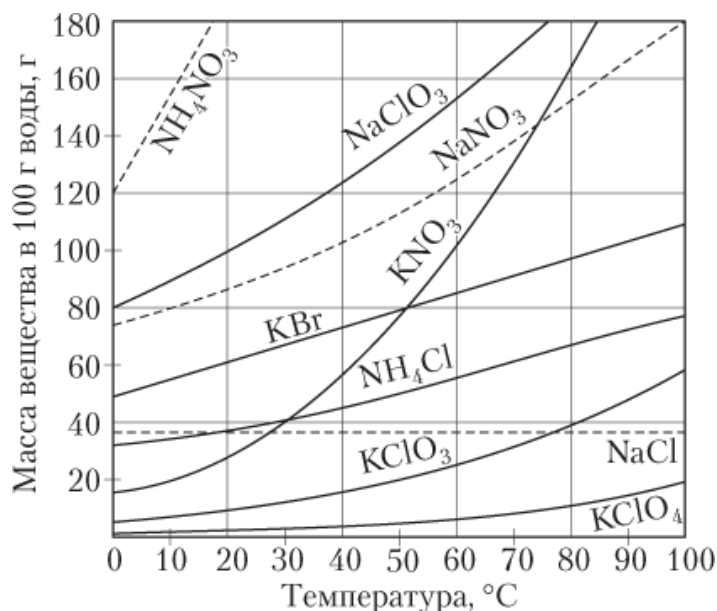


Рис. 3.5. Кривые растворимости некоторых солей в воде

температуры растворимость твердых веществ возрастает, однако растворимость Ca(OH)_2 , CaCO_3 , CaSO_4 уменьшается. Растворимость NaCl от температуры зависит слабо.

Способы выражения концентрации растворов

Содержание растворенного вещества в растворе может быть выражено несколькими способами:

Массовая доля растворенного вещества: отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega_{\text{р.в}} = \frac{m_{\text{р.в}}}{m_{\text{р}}}$$

где $\omega_{\text{р.в}}$ — массовая доля растворенного вещества, $m_{\text{р.в}}$ — масса растворенного вещества, $m_{\text{р}}$ — масса раствора. Это частный случай определения массовой доли.

Концентрация (молярная концентрация, молярность): отношение

количества растворенного вещества ν к объему раствора V :

$$C = \frac{\nu}{V}$$

Молярная концентрация имеет принятую в химии размерность [моль/л], которая часто обозначается M и называется молярностью. Например, концентрация раствора 5 моль/л может быть записана как 5 M и такой раствор называется пятимольным.

Моляльная доля растворенного вещества (Моляльность) [моль/кг] - безразмерная величина, равная отношению количества растворенного вещества к общему количеству веществ в растворе:

$$N(X) = \frac{\nu(X)}{\nu(X) + \nu(S)}$$

где $N(X)$ - молярная доля растворенного вещества X ; $\nu(X)$ - количество растворенного вещества X , моль;

$\nu(S)$ - количество вещества растворителя S , моль.

Коллигативные свойства растворов

Коллигативные свойства – это свойства растворов, зависящие только от числа растворённых частиц в единице массы растворителя и от абсолютной температуры, и не зависящие от их природы.

К коллигативным свойствам относятся:

1. диффузия;
2. осмотическое давление.
3. понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, по сравнению с насыщенным паром растворителя над чистым растворителем;
4. повышение температуры кипения раствора, по сравнению с чистым растворителем;
5. понижение температуры замерзания раствора, по сравнению с чистым растворителем;

1. **Диффузия** – это самопроизвольный процесс выравнивания

концентрации растворённого вещества в объёме.

Она обусловлена 2 факторами: 1) наличием рыхлой структуры и пустот в растворителе (например, в 1 л воды её молекулами занято только примерно 370 мл), 2) тепловым движением частиц раствора.

Диффузия прекращается, если концентрация во всех частях раствора становится одинаковой. Скорость диффузии зависит от:

1. абсолютной температуры;
2. градиента концентрации;
3. вязкости растворителя;
4. размера диффундирующих частиц.

Скорость диффузии возрастает при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости растворителя, размера и массы диффундирующих частиц. Поэтому растворы высокомолекулярных соединений (ВМС - белков, полисахаридов и др.) имеют очень низкий коэффициент диффузии.

Диффузия может быть выражена количественно. Её описывает **закон Фика**: количество растворенного вещества m , проходящее за время t через площадь поперечного сечения сосуда S , которая разделяет растворы с разными концентрациями C_1 и C_2 определяется уравнением:

$$m / t = - DS \times (C_2 - C_1) / x_2 - x_1,$$

где: m/t – скорость диффузии, D – коэффициент диффузии, равный количеству вещества, диффундирующего через 1 см^2 поверхности раздела за время t при градиенте концентраций, равном 1; S – площадь поперечного сечения сосуда; $(C_2 - C_1)$ – градиент концентраций; $(x_2 - x_1)$ – расстояние, пройденное диффундирующей частицей от дна сосуда из раствора с концентрацией C_1 в раствор с концентрацией C_2 (рис. 3.6).

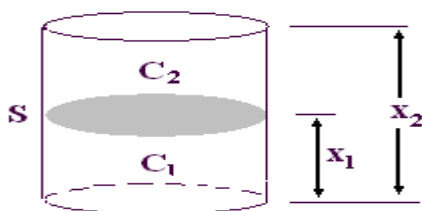


Рис. 3.6. Закон Фика

Для биологических мембран это уравнение имеет следующий вид:

$$m / t = - pS (C_2 - C_1),$$

где: p – коэффициент проницаемости мембраны, C_1 и C_2 – концентрации по обе стороны мембраны.

Диффузия играет важную роль в биологических системах. Благодаря диффузии осуществляется транспорт метаболитов внутри клеток и через мембрану. Так, например, в организме человека ежеминутно путём диффузии через стенки капилляров перемещается 1500 л жидкости.

2. Осмос – это односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в сторону раствора с большей концентрацией растворённого вещества.

Осмос вызывается **осмотическим давлением** – силой, отнесённой к единице площади поверхности мембраны. Осмотическое давление имеется у любого раствора. Оно обусловлено стремлением частиц растворителя путём диффузии распределиться в максимально большем объёме.

Закон Вант-Гоффа: Осмотическое давление растворов неэлектролитов пропорционально молярной концентрации (при постоянной температуре) и абсолютной температуре (при постоянной концентрации раствора):

$$P_{\text{осм}} = RCT,$$

где: R – универсальная газовая постоянная равная 8,31 Дж/(моль×К), C – молярная концентрация раствора, T – его абсолютная температура.

Для растворов электролитов вводится поправочный коэффициент i , показывающий во сколько раз истинная концентрация растворённых частиц, осмотическое давление, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, понижение давления насыщенного пара растворителя

больше, чем в эквивалентном растворе неэлектролита:

$$i = C_{\text{эл}}/C_{\text{неэл}} = P_{\text{осмэл}}/P_{\text{осмнеэл}} = \Delta t^{\circ}_{\text{з эл}}/\Delta t^{\circ}_{\text{з неэл}} = \Delta t^{\circ}_{\text{к эл}}/\Delta t^{\circ}_{\text{к неэл}}$$

Математическое выражение закона Вант-Гоффа для водных растворов электролитов имеет вид:

$$P_{\text{осм}}V = iCRT$$

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. **Упругость клеток (тургор)**, обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определенной формы органов, обусловлена осмотическим давлением.

Все биологические жидкости (лимфа, сыворотка и плазма крови) – растворы, поэтому они обладают коллигативными свойствами. Осмотическое давление в биологических жидкостях зависит как от растворённых в них минеральных веществ, так и от ВМС (белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов). **Осмотическое давление крови** человека постоянно и при 37°C составляет **7,4-7,8 атм. (0,74-0,78 МПа)**. Учитывая это, в медицинской практике во избежание осмотических конфликтов широко используют различные изотонические растворы.

Изотонический раствор – раствор какого-либо вещества в воде, осмотическое давление которого равно осмотическому давлению крови. Например, 0,85% раствор NaCl, 5% раствор глюкозы. В изотонических растворах эритроциты не изменяют свою форму, т.к. $P_{\text{осм}}$ изотонического раствора равно $P_{\text{осм}}$ эритроцита, поэтому потоки H_2O в эритроцит и из него уравновешены. Изотонические растворы используют в качестве кровезаменителей при небольших потерях крови или для внутривенного введения растворённых в них лекарственных веществ.

Существуют и неизотонические растворы: гипотонические и гипертонические. Раствор, осмотическое давление которого ниже изотонического, называется **гипотоническим**. Раствор, осмотическое давление которого выше изотонического, называется **гипертоническим**.

Введение в организм значительных объёмов **неизотонических растворов** может привести к осмотическим конфликтам. **Росм гипертонического раствора больше Росм эритроцитов.** В результате ток воды направлен из эритроцитов в окружающую среду (в сторону раствора с большей концентрацией). Наступает обезвоживание эритроцитов и, как следствие, их сморщивание (**плазмолиз**).

Росм гипотонического раствора меньше Росм эритроцита. В результате ток воды направлен в эритроцит из окружающей среды (в сторону раствора с большей концентрацией). Наступает набухание эритроцита и, как следствие, его разрыв (**гемолиз**). Тем не менее, **неизотонические растворы** применяют в медицине.

На пример:

1. при повышении внутриглазного давления (**глаукоме**) небольшое количество *гипертонического раствора* вводят внутривенно, чтобы «оттянуть» избыточное количество воды из передней камеры глаза и, тем самым, снизить внутриглазное давление;

2. повязки с *гипертоническим раствором* NaCl (10% водный раствор) используют для лечения **гнойных ран** – ток раневой жидкости направляется по марле наружу, в сторону гипертонического раствора, что способствует постоянному очищению раны от гноя, микроорганизмов и продуктов распада;

3. *гипертонические растворы* $MgSO_4$ и Na_2SO_4 используют в качестве **слабительных средств**, эти соли плохо всасываются в ЖКТ, что вызывает переход H_2O из слизистой в просвет кишечника; в результате, увеличивается объём кишечного содержимого, раздражаются рецепторы слизистой, усиливается перистальтика, и ускоряется эвакуация кишечного содержимого;

4. введение *гипотонических растворов* входят в программу лечения **гиперосмолярной комы** – тяжёлого осложнения сахарного диабета.

Часть осмотического давления, которое обусловлено только

растворёнными белками, называется **онкотическим давлением**. Оно составляет примерно 0,5% от общего осмотического давления и равно 0,04 атм или **30-40 см водного столба**.

Биологическое значение онкотического давления состоит в том, что оно поддерживает равновесие между кровью и внеклеточной жидкостью для постоянного обмена питательными веществами и конечными продуктами обмена.

Согласно гипотезе Старлинга, в крови, в артериальной и венозной частях капилляров, соотношение между гидростатическим давлением, обусловленным работой сердца (45 и 15 см водного столба соответственно), и онкотическим давлением (30 см водного столба) различно. Разница давлений одинакова и составляет 15 см водн. ст., но в артериальной области преобладает $P_{гидр}$, а в венозной области – $P_{онк}$.

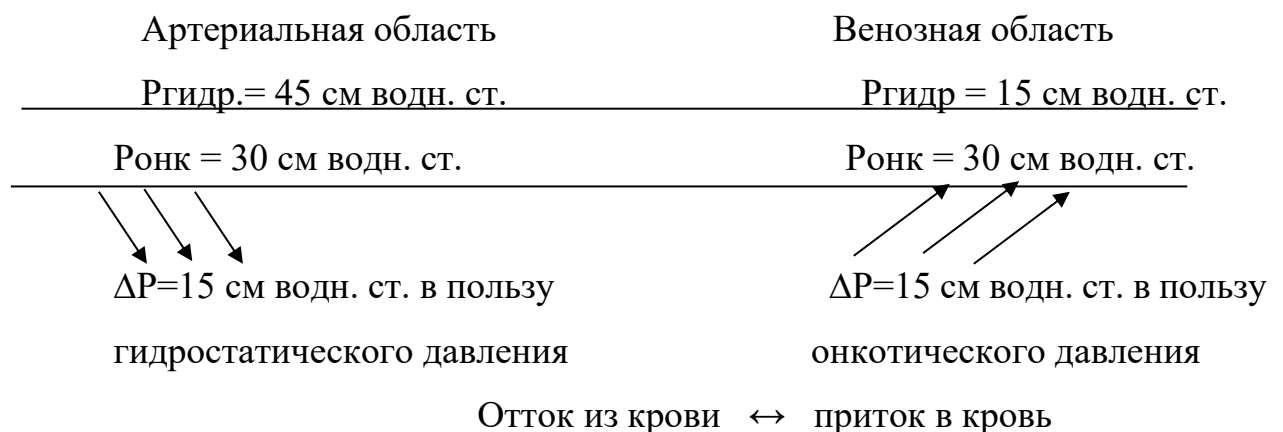


Рис.3.7. Гипотеза Старлинга в норме

Таким образом, в артериальной части, где преобладает $P_{гидр}$, это способствует выходу безбелковой части плазмы и с ней веществ из крови в межклеточную жидкость. Оттуда питательные вещества поступают в клетки. В венозной части более высокое $P_{онк}$ вызывает движение тока жидкости и с ней веществ по осмотическому градиенту из клеток окружающих тканей в кровь. Происходит выведение метаболитов и продуктов распада из клеток. В физиологических условиях отток безбелковой части плазмы равен притоку, т.к. разность давлений в артериальной и венозной части одинаковая.

При нарушении этого равновесия развивается отёк. **Отёк** – накопление

внесосудистой жидкости. Одна из причин отёка – гипопроотеинемия – уменьшение концентрации белков в плазме, ведущая к снижению онкотического давления. Она возникает вследствие длительного голодания («голодные отёки»), нарушения синтеза белков для плазмы в печени, потери с мочой при заболеваниях почек, обширных ожогах и т.п.

3. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, по сравнению с насыщенным паром растворителя над чистым растворителем. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью – величина постоянная. При растворении в жидкости нелетучего вещества давление насыщенного пара этой жидкости над ней понижается. Т.е., давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре. Разность между этими величинами называют понижением давления пара над раствором (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется относительным понижением давления пара над раствором.

Закон Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворённого вещества.

$$(P_0 - P) / P_0 = n / n + N,$$

где: P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем, P – давление насыщенного пара над раствором, n – число молей растворённого вещества, N – число молей растворителя в определенном объёме, $n + N$ – молярная (мольная) доля растворённого вещества.

Следствием закона Рауля являются два свойства растворов: температура замерзания растворов ниже, а температура кипения – выше, чем у чистых растворителей. Причём повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов неэлектролитов прямо пропорциональны их моляльной концентрации. В результате при атмосферном давлении, например, водные растворы кипят при температуре выше 100°C и замерзают при температуре ниже 0°C .

4. Повышение температуры кипения раствора, по сравнению с чистым растворителем. Известно, что раствор начинает кипеть тогда, когда давление его насыщенного пара равно внешнему давлению. Следовательно, раствор закипает при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

5. Понижение температуры замерзания раствора, по сравнению с чистым растворителем. Растворы замерзают при температуре ниже, чем чистый растворитель.

Протолитическая теория кислот и оснований. Протолитические реакции.

Понятия о кислотах и основаниях

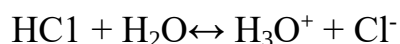
В протолитической теории кислот и оснований выделяется особая группа веществ - протолитов, взаимодействие между которыми осуществляется при передаче протона H^+ (от одного к другому).

Вещества, которые отдают протон, являются кислотами, а вещества, которые протон присоединяют - основаниями.

Ион водорода - протон - обладает уникальностью, то есть отличается от всех других ионов:

1. обладает малыми размерами (в 10000 раз меньше других);
2. обладает высокой подвижностью;
3. единственный ион, у которого отсутствуют электронные оболочки; он может внедряться в электронные оболочки других атомов, образуя водородную связь.

При растворении HCl в H_2O наблюдается протолитическое взаимодействие: $HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$ или



H_3O^+ - это ион гидроксония

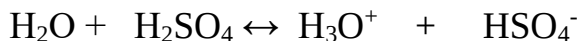
Согласно этой теории, все **кислоты** делятся на несколько групп:

1. нейтральные: H_2SO_4 , HCl , H_2O ;
2. анионные: HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}
3. катионные: NH_4^+ , H_3O^+ .

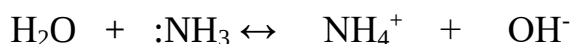
Основания:

1. нейтральные: H_2O , NH_3 ;
2. анионные: CN^- , CH_3COO^- .

Некоторые вещества обладают **амфотерностью**, например, вода:



основание кислота кислота основание



кислота основание кислота основание

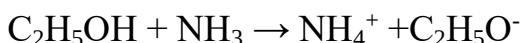
Для характеристики протолитических свойств растворителей используется понятие «сродства к протону» - это энергия, которая выделяется при присоединении протона к одной молекуле растворителя. В порядке уменьшения сродства к протону все растворители образуют ряд, например:

NH_3 ; H_2O ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; HCN ; CH_3COOH ; HNO_3 ; H_2SO_4 - уменьшение сродства к H^+ , усиление кислотных свойств. Таким образом, любой член этого ряда является кислотой ко всем предыдущим членам этого ряда, например:



основание кислота

Наибольшим сродством к протону обладает аммиак (NH_3) - он всегда будет основанием. Например, при растворении спирта в аммиаке:



кислота основание

Центральным понятием протолитической теории является **протолитическая реакция**. Это реакция переноса протона от кислоты к основанию. Первоначально было предложено так называть перенос протона от молекулы кислоты к молекуле растворителя. Прочие реакции переноса протона называли прототропными. В последнее время протолитическими называют любые реакции переноса протона.

После потери протона оставшаяся часть молекулы кислоты становится основанием. Вместе они составляют *сопряженную кислотно-основную пару*. Такие пары частиц записывают в виде дроби: HCl/Cl^- , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Амфолиты. Изoeлектрическая точка

Амфолиты - молекулы, в структуре которых присутствуют как кислотные, так и основные группы (например, амфотерные основания, аминокислоты, белки). Амфолиты способны присоединять или отщеплять протоны, превращаясь либо в положительно, либо в отрицательно заряженные ионы, причем суммарный электрический заряд амфолита равен нулю. Это рН, при котором заряд амфолита равен нулю, обозначается как **изoeлектрическая точка** молекулы. В изoeлектрической точке амфолит не перемещается в электрическом поле.

Амфолиты образуют растворы с хорошими буферными свойствами. Благодаря способности к выборочной ионизации они противодействуют изменению рН при добавлении кислоты или основания. В присутствии кислот они принимают на себя протоны, удаляя последние из раствора, и противодействуют повышению его кислотности. При добавлении оснований амфолиты высвобождают ионы водорода в раствор, препятствуя возрастанию рН, и тем сохраняя его равновесие.

Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза

Гидролизом называют реакции взаимодействия веществ с водой, приводящие к образованию слабодиссоциирующих веществ. Способность ионов солей подвергаться гидролизу, и его глубина зависят прежде всего от свойств ионов, образующих соль. В зависимости от природы иона вода выступает либо как кислота, либо как основание, а ионы соли при этом являются соответственно сопряженным основанием или сопряженной кислотой.

Различают три типа гидролиза:

- гидролиз по аниону – соли, содержащие катион сильного основания и анион слабой кислоты;
- гидролиз по катиону – соли, содержащие катион слабого основания и анион сильной кислоты;
- гидролиз по катиону и аниону- соли, содержащие катион слабого

основания и анион слабой кислоты.

Гидролиз многокислотных или многоосновных солей протекает по ступеням.

Для характеристики гидролиза различных солей вводятся две величины.

Константа гидролиза ($K_{\text{гидр}}$) равна в момент динамического равновесия отношению произведения концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций гидролизующихся ионов соли.

Степень гидролиза ($\alpha_{\text{гидр}}$) – отношение числа гидролизированных

молекул соли к числу растворенных

$$\alpha_{\text{гидр}} = \frac{N_{\text{гидролизированных}}}{N_{\text{растворенных}}}$$

Константы гидролиза соли растут по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса. Следовательно, возрастает и количество гидролизированных молекул. Степень гидролиза соли возрастает по мере уменьшения констант диссоциации кислот и оснований, образующихся в результате процесса.

Факторы, влияющие на степень гидролиза. На степень гидролиза влияет количество воды в системе и температура. Так повышение температуры и разбавление раствора повысит степень гидролиза.

Ионизация слабых кислот и оснований. Константа диссоциации слабых кислот и оснований. Закон разведения Оствальда

Слабые кислоты: H_2S , HF , CH_3COOH , HNO_2

Слабые основания: NH_4OH , $\text{Me}(\text{OH})_n$ ($\text{Me}=\text{?}$, кроме щелочных и щелочно-земельных).

Слабые кислоты и основания диссоциируют обратимо, равновесно, по ступеням, причём каждая последующая ступень протекает слабее предыдущей. Количественно диссоциацию слабых электролитов выражают с помощью α :

$$\alpha = \frac{\text{кол-во диссоциировавшего вещества}}{\text{исходное кол-во}}$$

α - степень электролитической диссоциации, K_d - константа

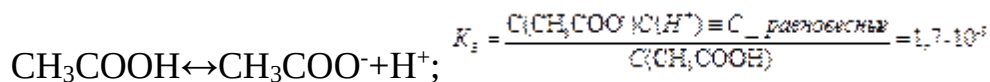
диссоциации (константа равновесия). Константа диссоциации - вид константы равновесия, которая показывает склонность к диссоциации.

$$\alpha \ll 1 \text{ и } K_d \ll 1$$

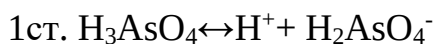
Диссоциация протекает с участием полярных молекул H_2O . Чем их больше, тем в большей степени протекает диссоциация.

Диссоциация слабой кислоты:

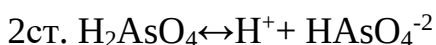
1. Диссоциация CH_3COOH происходит в 1 стадию:



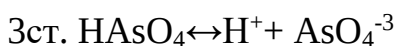
2. Диссоциация H_3AsO_4 протекает в 3 стадии:



$$K_{d1} = C(H_2AsO_4^-) \times C(H^+) / C(H_3AsO_4) = 6 \times 10^{-3}$$



$$K_{d2} = 1 \times 10^{-8}$$

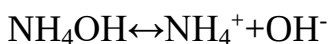


$$K_{d3} = 3 \times 10^{-12}$$

$$K_{d1} > K_{d2} > K_{d3}$$

$$\alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$$

Диссоциация слабых оснований протекает аналогично



$$K_d = 1,7 \times 10^{-5}$$

Слабые электролиты обладают резервной кислотностью или щелочностью.

Общая кислотность = активная кислотность + резервная кислотность

Общая щелочность = активная щелочность + резервная щелочность

Закон разведения Оствальда: степень электролитической диссоциации (α) слабых электролитов, увеличивается при разбавлении раствора.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_1}{C_0}}; \quad CH_3COOH \leftrightarrow \underset{\alpha C_0}{CH_3COO^-} + \underset{\alpha C_0}{H^+}$$

C_0 – исходные вещества; $\alpha \cdot C_0$ – продиссоциированные вещества

$C_0 - \alpha \cdot C_0$ – не диссоциированные вещества; $K_a = \frac{(C_0 \alpha)^2}{C_0 - C_0 \alpha} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \approx C_0 \alpha^2 \text{ (т.к. } \alpha \ll 1)$