

Ачинович Ольга Владимировна

Учение о растворах

Растворы – это...

Растворитель – это...

Растворенное вещество -

Пример: Вода – это растворитель, если растворить твердое вещество (глюкозу) или газ (CO_2).

- А если спирт и вода?

- Если 3 % раствор спирта, то растворитель вода, если 90 % раствор спирта, то растворитель спирт, если 50 % раствор спирта, то есть право выбора растворителя. Самым распространенным растворителем на Земле является вода.

Концентрационный гомеостаз

Содержание и распределение воды в организме человека

~ 60 % от общей массы тела человека
составляет вода. (На 70 кг приходится
45 л воды).

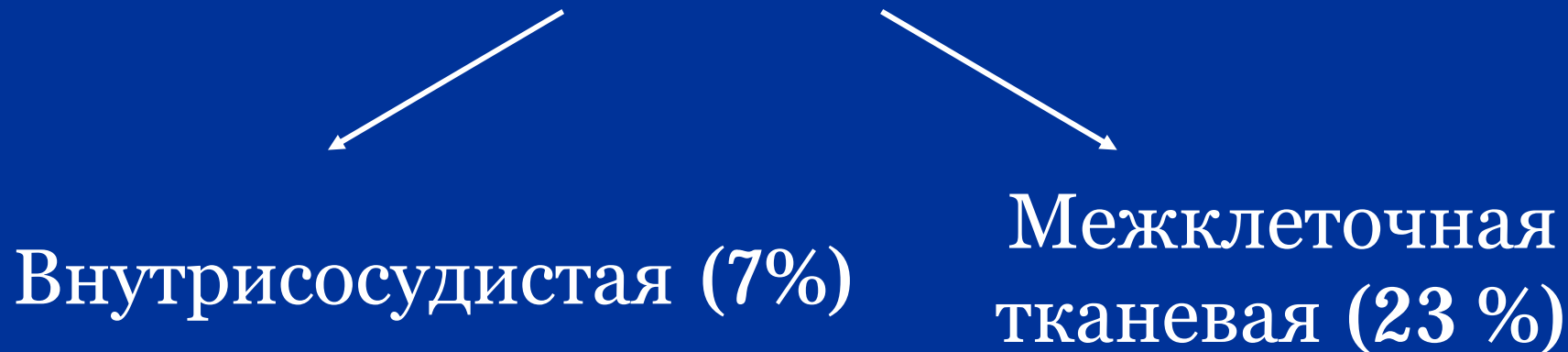
70% всей воды организма
внутриклеточная

30% -
внеклеточная

Их состав сильно отличается :

<i>Вещество</i>	<i>Внутриклеточная жидкость</i>	<i>Внеклеточная жидкость</i>
Na^+	10 ммоль/л	140 ммоль/л
K^+	140 ммоль /л	4 ммоль /л
Ca^{2+}	0,1 ммоль /л	2,5 ммоль /л
Mg^{2+}	30 ммоль /л	1,5 ммоль /л
Cl^-	4 ммоль /л	100 ммоль /л
HCO_3^-	10 ммоль /л	27 ммоль /л
PO_4^{3-}	60 ммоль /л	2 ммоль /л
Глюкоза	0 ÷ 1 ммоль /л	5,5 ммоль /л
Белок	16 г /дл	2 г /дл

Внеклеточная жидкость (30%)



Их состав почти одинаков, разница лишь в содержании белков. (больше белка во внутрисосудистой жидкости)

В биохимических процессах вода
выступает как :

1. Растворитель
2. Реагент
3. Продукт реакции

1. Вода- универсальный растворитель

Существование межмолекулярных водородных связей определяет аномальные физические свойства воды:

1. Высокая теплоемкость -...

2. Высокая температура кипения

3. Большая теплота испарения (...)

4. Высокое поверхностное натяжение

5. Низкая вязкость

6. Более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом (...)

Высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = 80$) ...

2. Вода – реагент в биохимических реакциях

- КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ (автопротолиз воды)



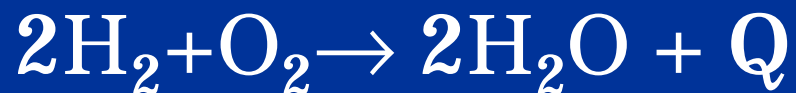
- ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ (окисление воды при фотосинтезе:



- гидратации (белков и нуклеиновых кислот)
- гидролиза (гидролиз АТФ)

3. Вода- продукт биохимических реакций.

57 ккал/моль



Вывод: H_2O – универсальный растворитель, наличие аномальных свойств ее играет важную физиологическую и биологическую роль.

Биохимические процессы в организме протекают в водных растворах или при ее (воды) участии как реагента или продукта реакции.

**«Вода! У тебя нет ни
вкуса, ни цвета, ни
запаха, тебя не опишешь,
тобой наслаждаешься, не
понимая, что ты такое. Ты
не просто необходима для
жизни, ты и есть жизнь.»**

Антуан де Сент-Экзюпери

Термодинамика процесса растворения

Растворение – процесс самопроизвольный,
поэтому $\Delta G_{\text{растворения}} < 0$.

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \Delta S_{\text{растворения}}$$

Энергетическая характеристика растворения

1. Рассмотрим растворение **твёрдого вещества с ионной связью в воде.**

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \underbrace{\Delta H_{\text{фаз. перехода}}}_{> 0} + \underbrace{\Delta H_{\text{гидратации}}}_{< 0}$$

Разрушение к.р. –
эндотермический процесс

Образование хим. связи
–экзотермический
процесс

1. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,

то $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$, эндо-процесс,
раствор охлаждается (KNO_3 , NH_4NO_3)

2. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,

то $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$, экзо-процесс,
раствор нагревается (NaOH)

Т.о. при растворении тв./ж.

$$0 < \Delta H_{\text{растворения}} < 0$$

Энтропийная характеристика растворения

$$\Delta S_{\text{растворения}} = \underbrace{\Delta S_{\text{фаз. перехода}}}_{>> 0} + \underbrace{\Delta S_{\text{гидратации}}}_{< 0},$$

т.к. уменьшается
число частиц в
единице объёма

Т.о., $|\Delta S_{\text{ф. п.}}| > |\Delta S_{\text{гидр.}}|$, ПОЭТОМУ
 $\Delta S_{\text{растворения}} \text{ ТВ. ВЕЩ-В} > 0$

2. Рассмотрим растворение газообразного вещества в воде.

Обычно $\Delta S_{\text{растворения}} \text{ газов} < 0$,

$$\Delta G_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{растворения}} - T \Delta S_{\text{растворения}}$$

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta G_{\text{растворения}} + T \Delta S_{\text{растворения}}$$

$$\Delta G_{\text{раств.}} < 0 \text{ и } \Delta S_{\text{раств.}} < 0 ;$$

$$\Delta H_{\text{растворения}} \text{ газов} < 0$$

Реальные и идеальные растворы

Идеальные -...

$$\Delta H_{\text{р-ния}} = 0, \quad \Delta G_{\text{р-ния}} = -T \Delta S_{\text{р-ния}}$$

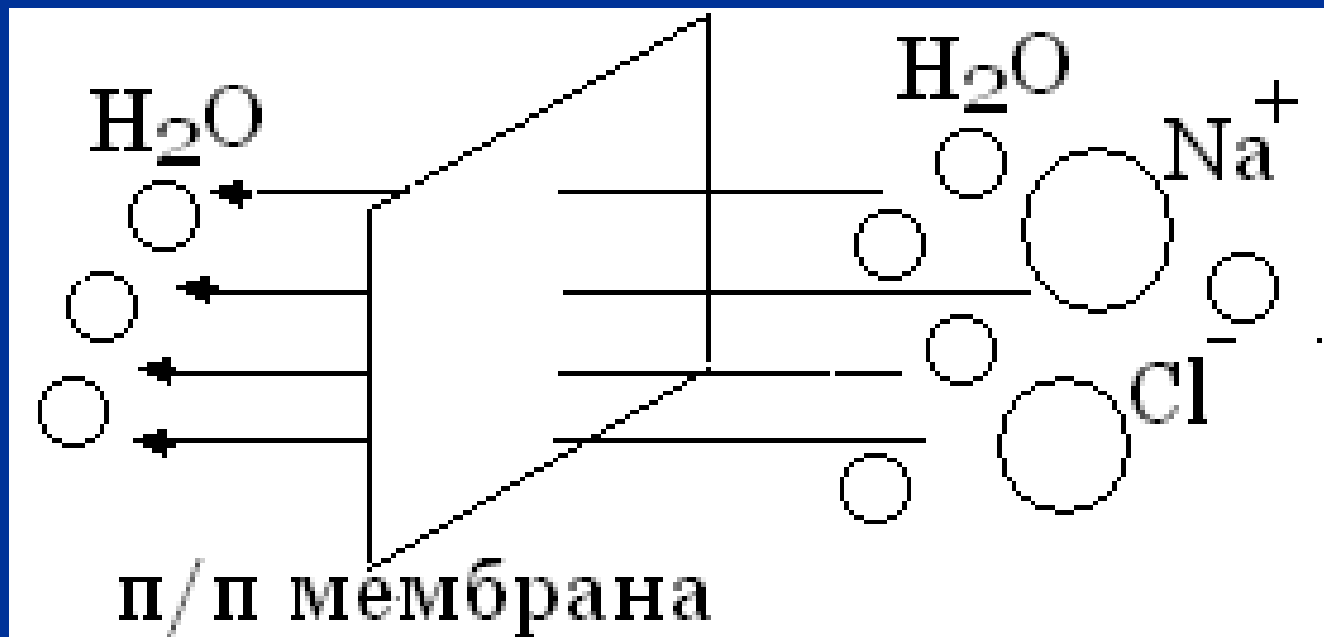
$$\Delta S_{\text{р-ния}} > 0$$

Коллигативные свойства растворов

1. осмотическое давление
2. понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем.
3. повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя
4. понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Коллигативные свойства разбавленных растворов не электролитов

Диффузия -...



Осмос

давление

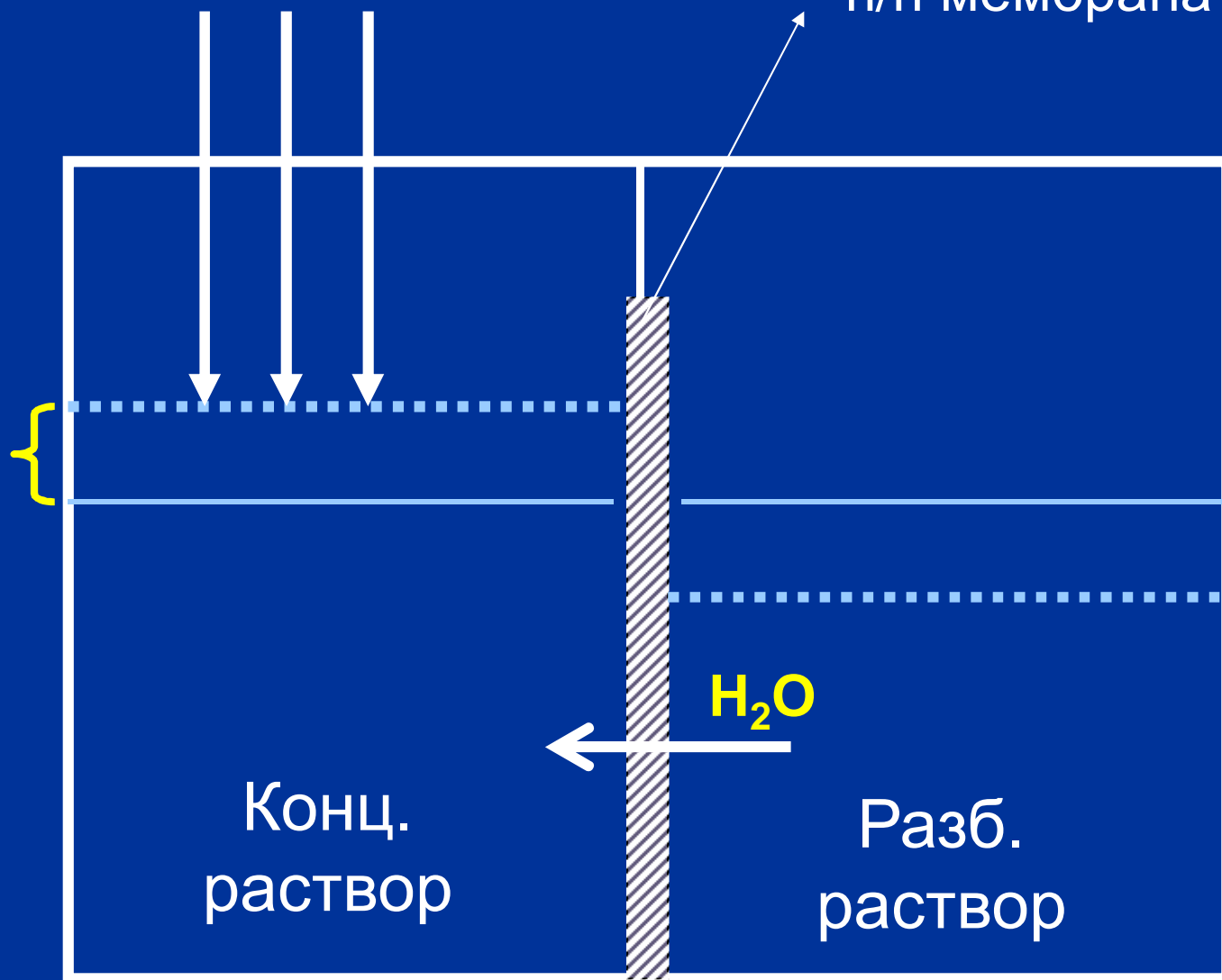
п/п мембрана

Уровень
жидкости
повысится

Конц.
раствор

Разб.
раствор

H_2O



В 1886 г. Вант-Гофф экспериментально установил, что

$P_{осм.} = C_M RT$ – уравнение Вант-Гоффа.

$$C_M = \frac{n_v}{V_{p-ra}} = \frac{m_v}{M \cdot V_{p-ra}} \quad [\text{моль/л}]$$

если $C_M = \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$, $T = \text{К}$, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$,

то $P_{осм.} = \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \text{К} = \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^3} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = \text{Па (Паскаль)}$

$1 \text{ м}^3 = 1000 \text{ л}$; $1 \text{ Па} = 10^{-3} \text{ кПа}$

$C_M = \text{моль/л}$, $P_{осм.} = \text{кПа}$.

если $R = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм.}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, $C_M = \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $T = \text{К}$,

то $P_{\text{осм.}} = \text{атм.}$

$$P_{\text{осм.}} = \frac{n_v}{V_{p-pa}} \cdot RT$$

$$P_{\text{осм.}} \cdot V_{p-pa} = n_v \cdot RT$$

$$PV_{\text{газа}} = nRT$$

уравнение Менделеева-Клапейрона.

Закон Вант-Гоффа: «Осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии занимало бы объем равный объему раствора.»
Пример: 1 М раствор $C_6H_{12}O_6$. Чему равно $P_{осм}$?

$$P_{осм.} = \frac{n_v}{V_{p-ра}} \cdot RT = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 273}{1} = 22,4 \text{ атм.}$$

$$P_{осм.} = \frac{m_v}{M_v \cdot V_{p-ра}} RT \quad \text{чем } \uparrow M, \text{ тем } \downarrow P_{осм.}$$

(белки)

Осмоз и осмотические явления в биологических системах

1. распределение воды между внутриклеточной жидкостью и внеклеточной
2. распределение воды между сосудистым руслом и внесосудистым пространством.

Осмолярность - ... моль/л

Осмоляльность - ... моль/ кг **р-ля**

(определяется криометрией)

Для плазмы крови осмоляльность = 292 ммоль / кг. Она обусловлена:

1. низкомолекулярными веществами-электролитами: соли Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .
2. низкомолекулярными веществами не электролитами: глюкоза, мочеви́на.
3. ВМС – белки.

Приблизительные величины вкладов компонентов плазмы крови в поддержании ее осмоляльности

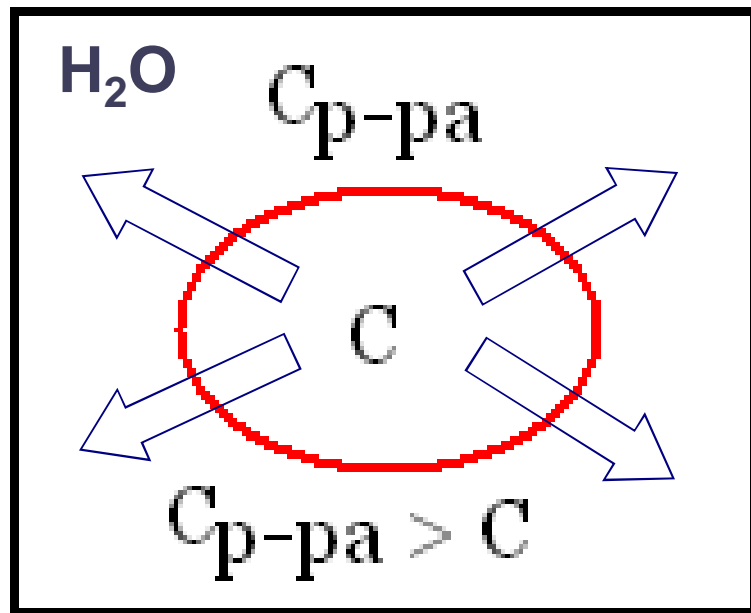
		КОМПОНЕНТЫ		Осмоляльность ммоль/кг	% от общей
НМС	I	Na ⁺ и анионы	Эл- ты	270	92
		K ⁺ и анионы		7	
		Ca ²⁺ и анионы		3	
		Mg ²⁺ и анионы		1	
	II	Мочевина	Не эл.	5	
		Глюкоза		5	
ВМС	III	белок		~1	
		всего		~292	

форменные элементы крови на $P_{осм.}$ не влияют.

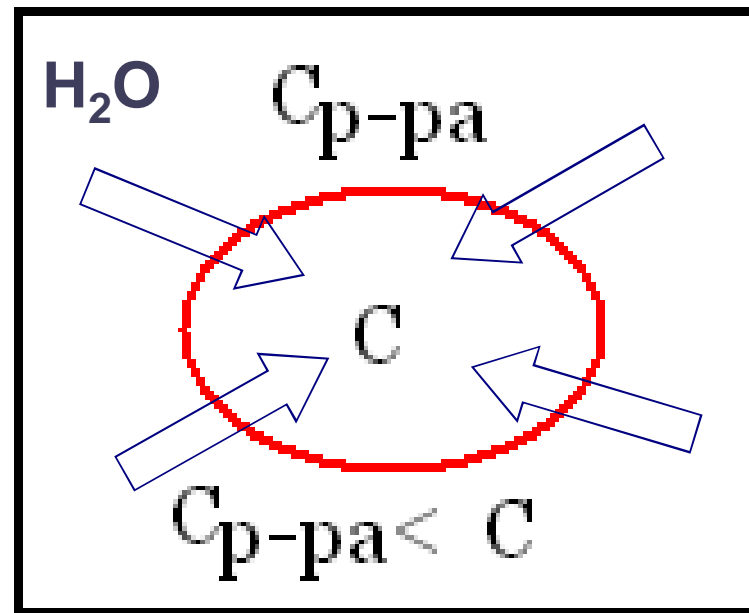
Вывод: ...

$P_{осм.}$ внутри и вне клетки одинаково, т.е. осмоляльность внутриклеточной жидкости равна осмоляльности плазмы крови ~ 292 ммоль /кг H_2O . Такое состояние – изоосмия.

Эритроциты в условиях нарушения изотоничности среды



$P_{осм\ p-ра} > P_{осм\ крови}$,
гипертонический раствор
Сморщивание клеток
(кренация) - плазмолиз



$P_{осм\ p-ра} < P_{осм\ крови}$,
гипотонический раствор
Разрыв протоплазмы,
лизис клеток - гемолиз

Если раствор имеет $P_{осм}$ одинаковое с клеткой, то это изотонический раствор. При кровопотерях вводят растворы изотоничные плазме крови. Это 0,85-0,9 % (0,15М) NaCl ; 5% (0,3М) C₆H₁₂O₆

Физиологический раствор:

1. р-р Рингера- Локка - в 1л: глюкоза 1,0 г , NaCl 9,0 г , KCl 0,2 г
2. солевой инфузин и др.

Вывод...

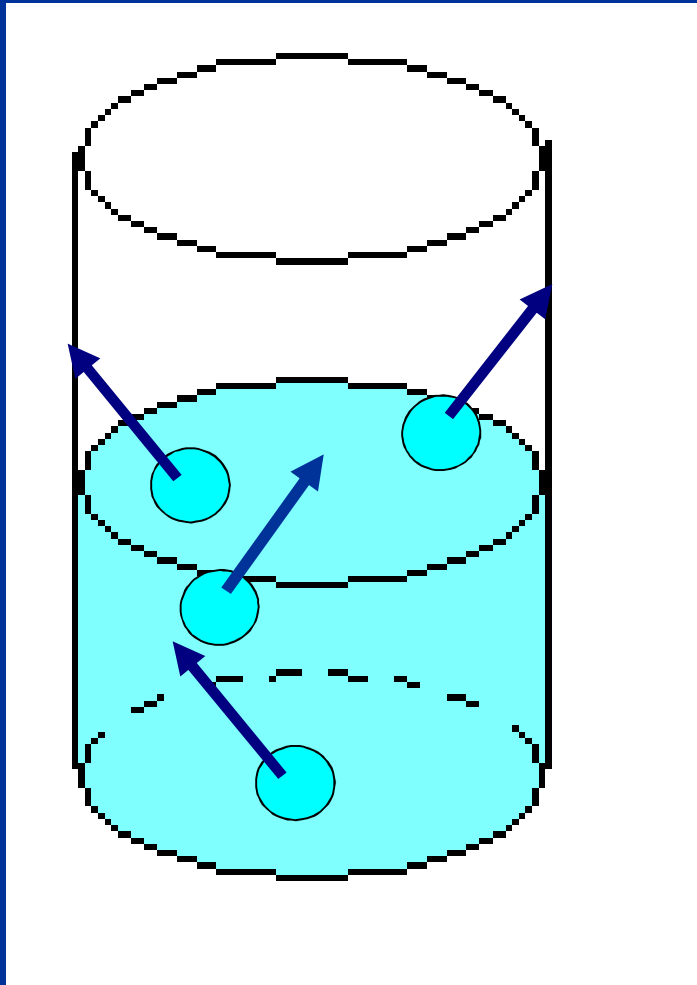
Распределение воды между
сосудистым пространством и
межтканевой жидкостью.

Онкотическое давление

0,5 %

Вывод...

II. Давление насыщенного пара растворителя



испарение

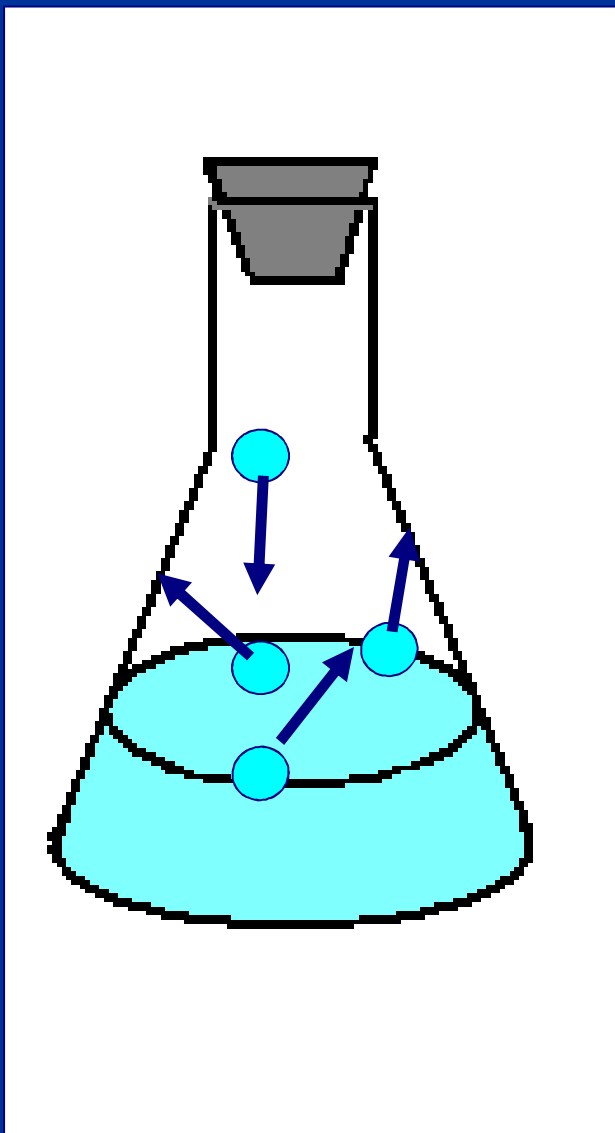
конденсация

$$V_{\text{испарения}} = V_{\text{конденсации}}$$

Насыщенный пар

P_0 – давление насыщенного пара растворителя

Закон Рауля: «Давление насыщенного пара над раствором (P) равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем (P_0) умноженным на мольную долю растворителя (N_s).»



$$P = P_0 N_s$$

$P_0 - P = \Delta P$; ΔP - абсолютное понижение давления насыщенного пара р-ля над р-ом

$\frac{P_0 - P}{P_0} \Rightarrow$ относительное понижение давления нас. пара над раствором.

$$N_s = \frac{n_s}{n_s + n_i} \quad N_s + N_i = 1, \quad N_s = 1 - N_i$$

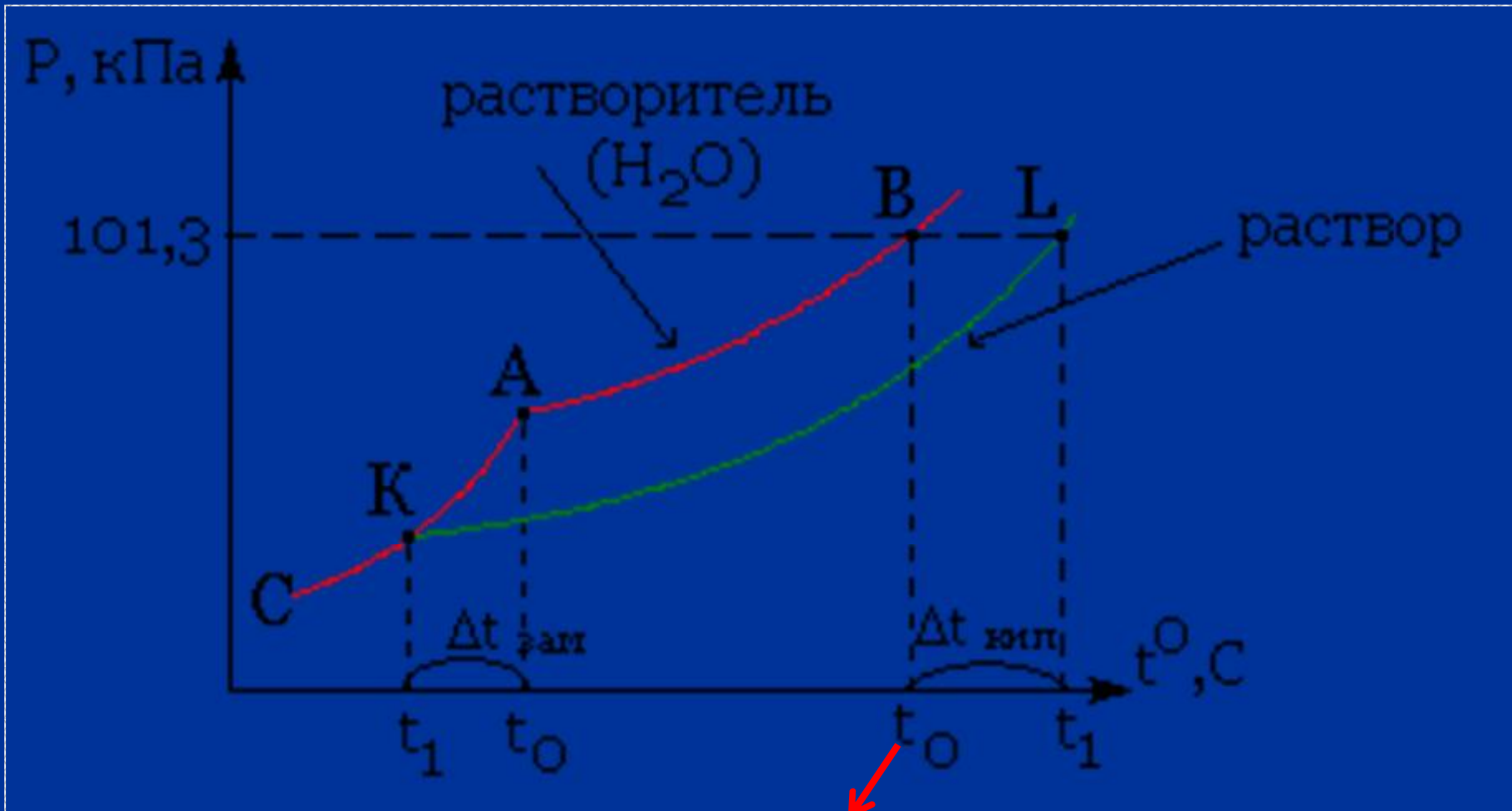
$$P = P_0(1 - N_i) = P_0 - P_0 N_i;$$

$$P_0 - P = P_0 N_i;$$

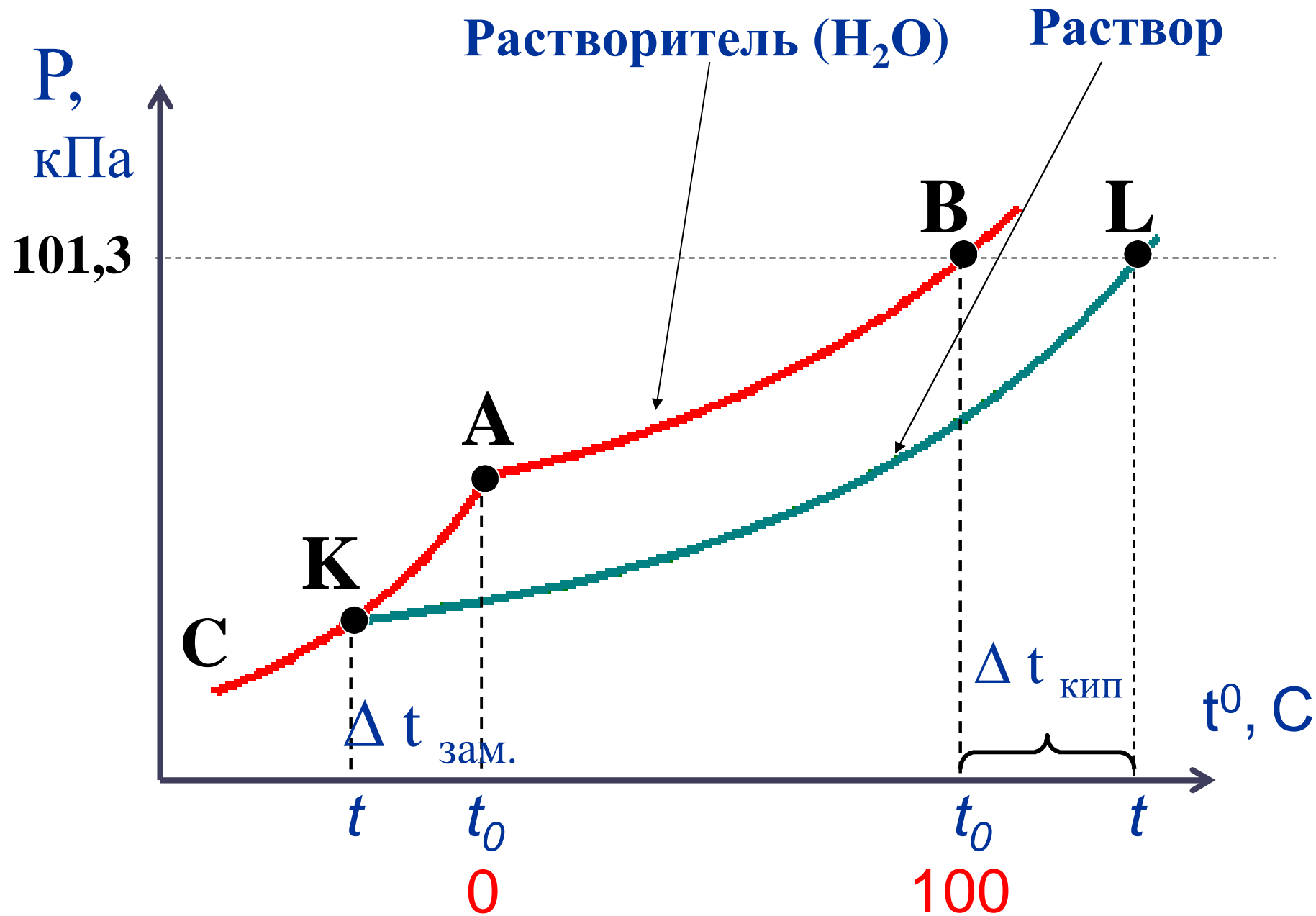
$$\Delta P = P_0 N_i$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = N_i$$

Температура кипения и температура замерзания растворителя и раствора



100° C



II закон Рауля (1882) : «Повышение $t_{\text{кип.}}$ и понижение $t_{\text{зам.}}$ растворов пропорционально моляльности растворенного вещества.»

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot C_m, \quad \Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot C_m$$

E - эбулиоскопическая постоянная,

K - криоскопическая постоянная,

C_m - моляльность раствора.

Для H_2O : $E = 0,53$ кг·град / моль,

$K = 1,86$ кг·град / моль.

Криометрия, эбулиометрия

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m = K \cdot \frac{n_{\text{в}}}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кз}}} = K \cdot \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кз}}}$$

$$M_{\text{в}} = \frac{K \cdot m_{\text{в}}}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кз}}}$$

Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

1. $P_{осм} = C_m \times R \times T$

2. $P = P_0 \times N_s$

3. $D T_{куп.} = E \times C_m$

4. $D T_{зам.} = K \times C_m$

Только для р-ров
неэлектролитов

В 1887 г. Вант-Гофф ввел
изотонический коэффициент – i ($i > 1$)

$$P_{осм} = i \times C_m \times R \times T$$

$$P = i \times P_0 \times N_s$$

$$D T_{кун.} = i \times E \times C_m$$

$$D T_{зам.} = i \times K \times C_m$$

Физический смысл i - ...



практ. $i = 1,05$

Степень диссоциации α

Какова связь между α и i ?



Пусть N – общее число растворенных молекул слаб. эл-та

$N \cdot \alpha$ - число распавшихся молекул

$N \cdot \alpha \cdot n$ – общее число ионов (кат. и ан.)

$(N - N \cdot \alpha)$ - число не распавшихся молекул

$(N \cdot \alpha \cdot n + (N - N \cdot \alpha))$ – общее число частиц в растворе

$$i = \frac{\text{число всех частиц в растворе}}{\text{число исходных частиц}} = \frac{N \cdot n \cdot a + (N - Na)}{N} =$$
$$= \frac{N \cdot n \cdot a + N(1 - a)}{N} = n \cdot a + 1 - a$$

$$i = a(n - 1) + 1$$

$$a = \frac{i - 1}{n - 1}$$



$$K_{дис.} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

C- исходная молярная концентрация кислоты, моль/л;

α - степень диссоциации;

C· α - число продиссоциировавших молекул;

(C- C· α) – число не продиссоциировавших (оставшихся) молекул;

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = C \cdot \alpha$$



$$K_{\text{дис.}} = \frac{Ca \cdot Ca}{C - Ca} = \frac{C^2 \cdot a^2}{C \cdot (1 - a)} = \frac{C \cdot a^2}{1 - a}$$

для слабых электролитов $\alpha \rightarrow 0$ и $(1 - \alpha) \rightarrow 1$, тогда

$$K_{\text{д}} = C \cdot a^2$$

$$a = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$$

закон разведения Оствальда (1888 г.)

Теория электролитической диссоциации (ТЭД) электролитов Аррениуса -это теория растворов слабых электролитов.

Факторы, влияющие на α :

1. природа вещества

а) растворителя (дипольный момент, диэлектрическая проницаемость)

б) характер хим. связи в молекуле растворенного вещества.

2. концентрация вещества ($c \uparrow C, \alpha \downarrow$)

3. температура ($c \uparrow T, \alpha \uparrow$)

4. наличие одноименных ионов – принцип Ле-Шателье:



- а) HCl, H^+ , х.р.←, $\alpha \downarrow$
- б) CH_3COONa , х.р.←, $\alpha \downarrow$
- в) NaOH, OH^- , х.р.→, $\alpha \uparrow$

Т.о., $a = f(C, T)$

$K_{\text{дис.}}$ зависит:

1. от природы электролита

2. от температуры: $T \uparrow$, $K_{\text{дис.}} \uparrow$

Т.к. $K_{\text{дис.}} \neq f(C)$, то ее сравнивают для разных электролитов. Чем больше $K_{\text{дис.}}$, тем сильнее электролит.

Теория растворов сильных электролитов (1923 г, Дебай, Хюккель)

1. Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют полностью, т.е. для них $\alpha = 1$ или 100 % , молекул электролита нет. Поэтому, ни α , ни K_d к сильным электролитам неприменимы.
2. В растворах за счет сильного ион-дипольного взаимодействия с молекулами H_2O образуются гидратные оболочки иона.
3. Сильное ион-ионное взаимодействие создает ионные атмосферы (каждый гидратированный ион окружен гидратированными ионами противоположного заряда).

АКТИВНОСТЬ (a) – ЭТО ...

$$a = f_a \cdot C$$

Аналитическая
концентрация

Коэффициент активности- ...

$$a = C, \quad \text{при} \quad f_a = 1$$

Для реальных растворов $f_a < 1$.

В сильно разбавленных растворах $f_a \approx 1$.

f_a ЗАВИСИТ ОТ :

1. концентрации раствора

а) $C \uparrow, fa \downarrow$

б) $C \rightarrow 0, fa \rightarrow 1$.

2. природы иона (заряд и радиус): $Z \uparrow, fa \downarrow$;

$r \uparrow, fa \uparrow$, если $Z = \text{const}$;

3. температуры: $T \uparrow, fa \uparrow$

4. природа растворителя (μ, ϵ)

5. ионной силы раствора (I): $I \uparrow, fa \downarrow$

Ионная сила раствора (I) - ...

$$I = \frac{1}{2} \sum C m_i \cdot Z_i^2$$

для разбавленных
растворов $Cm \sim Cm$

I биологических жидкостей, например плазмы крови $\sim 0,15$ моль/кг. Изотонический раствор 0,85% (0,15 М) р-р NaCl, $I = 0,15$ моль/кг.

$$C_m (\text{NaCl}) = 0,15 \text{ моль/кг}$$

$$I = \frac{1}{2} (0,15 \cdot 1^2 + 0,15 \cdot 1^2) = 0,15 \text{ моль/кг}$$

$Na^+ \qquad \qquad \qquad Cl^-$

Для разбавленных растворов, в которых $I \leq 0,01$:

$$-1g f_a = 0,5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}$$

Предельный з-н Дебая-Хюккеля

Для растворов электролитов одинаковозарядных
($MgSO_4$):

$$-1g f_a = 0,5 Z^2 \sqrt{I}$$

Пример:

Определить f_a 0,001 М р-ра K_2SO_4 .

$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,001 \cdot 1 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,003$$

K^+ SO_4^{2-}

$$\lg f_a = -0,5 \cdot 2 \cdot 1 \cdot \sqrt{0,003} = -0,055$$

$$f_a = 10^{-0,055} = 0,88$$

Протонная теория кислот и оснований. Теория Бренстеда – Лоури (1923 г.)

Основные положения :

1. Кислота - всякая частица (молекула, ион) отдающая протон, т.е. донор протонов.

Основание – частица, присоединяющая протон, т.е. акцептор протонов.

Классификация кислот и оснований

Кислоты:



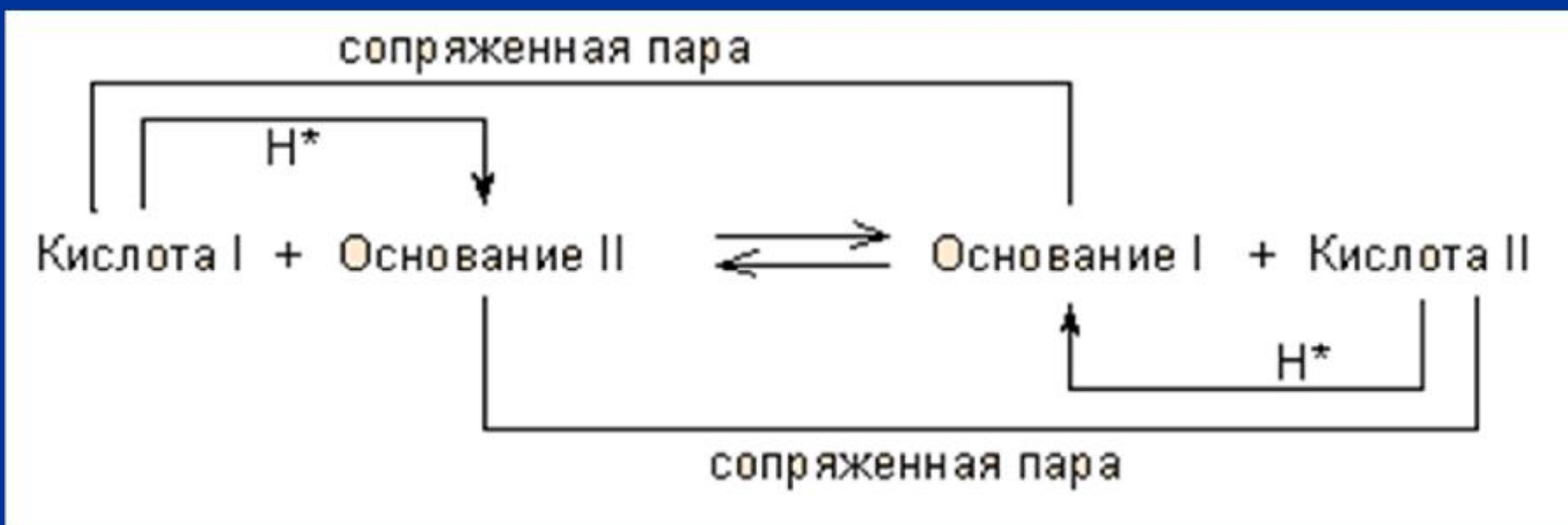
Основания:



2. Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары: кислота, отдавшая протон, превращается в сопряженное ей основание, а основание, приняв протон превращается в сопряженную ему кислоту.

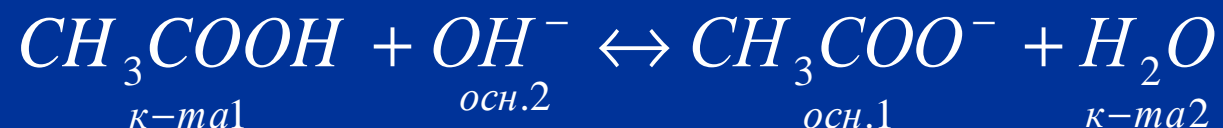
Кислота	«	протон	+	основание
H_3O^+	\leftrightarrow	H^+	+	H_2O
H_2O	\leftrightarrow	H^+	+	OH^-
NH_4^+	\leftrightarrow	H^+	+	NH_3
CH_3COOH	\leftrightarrow	H^+	+	CH_3COO^-
HCl	\leftrightarrow	H^+	+	Cl^-
H_2PO_4^-	\leftrightarrow	H^+	+	HPO_4^{2-}

3. Протолитические реакции сопровождаются переносом протонов от кислоты к основанию и представляют собой две одновременно протекающие полуреакции:

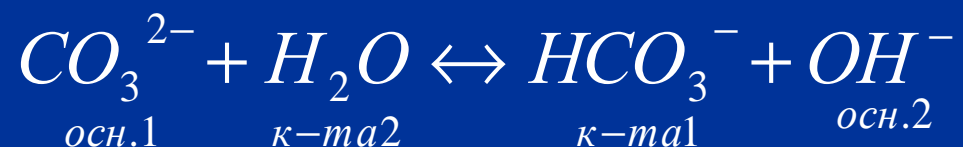


Типы протолитических реакций

1. нейтрализация



2. гидролиз

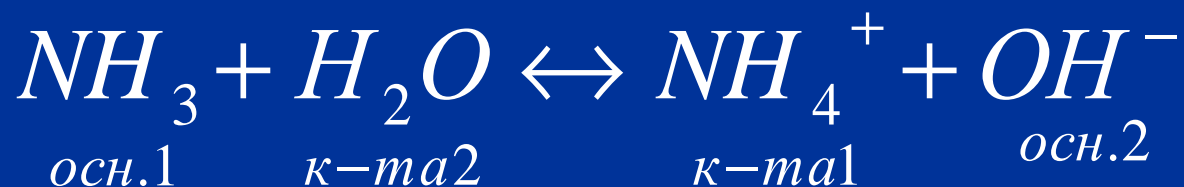
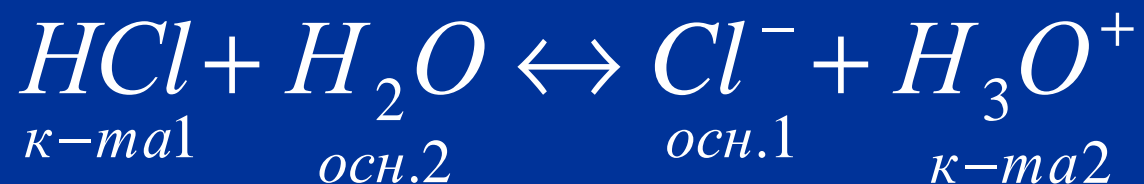


3. электролитическая диссоциация



4. Кислотно-основные свойства вещества проявляет в конкретной химической реакции. В зависимости от партнера могут быть вещества амфолиты.

Характеристика воды как амфолита

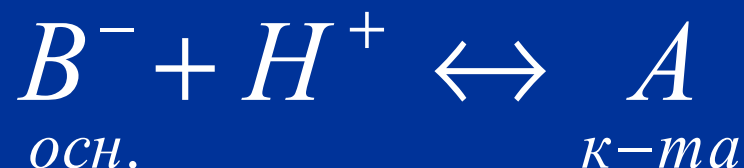


5. Протон в водных растворах гидратирован, существует в виде иона –гидроксония H_3O^+

Сила кислот и оснований



$$K_{\text{д.к-ты}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{B^-}}{a_A} = K_A \quad \text{const кислотности}$$



$$K_{\text{д.осн.}} = \frac{a_A}{a_{H^+} \cdot a_{B^-}} = K_B \quad \text{const основности}$$

$$K_a = \frac{1}{K_b}, \quad \text{т.е.} \quad K_a \cdot K_b = 1$$

Условно считают, что соединение является кислотой или основанием если его K_a или $K_b > 10^{-20}$ в данном растворителе.

Пример: $\text{CH}_4 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CH}_5^+$ в жестких условиях, но $K_b(\text{CH}_4) > 10^{-20}$, поэтому метан основанием не считают.

Классификация растворителей

1. апротонные (нет H^+) : CS_2 , CCl_4 и др.

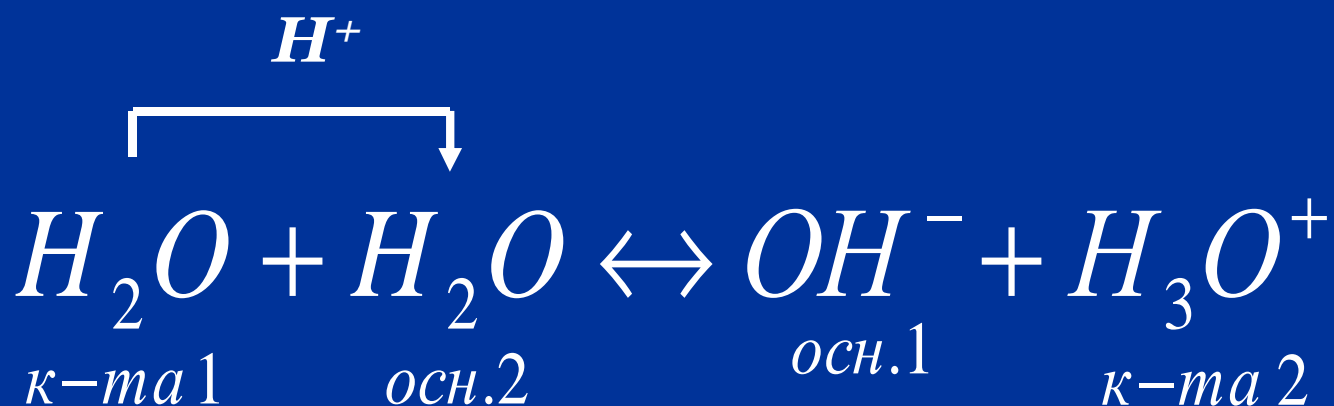
2. протолитические :

а) протогенные – отдают H^+ (H_2SO_4 ,
 CH_3COOH)

б) протофильные - присоединяют H^+
(NH_3 жидкий)

в) амфипротонные (H_2O)

Диссоциация воды. Нонное произведение воды.



$$K_{\delta} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (25^{\circ} C)$$

const

$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-9}$, это значит, что из
50 000 000 молекул распадается - 1

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л}$$

($t = 25^\circ \text{C}$ и $P = 1 \text{ атм.}$)

$$K_\delta \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{const}$$

Ионное произведение воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

При 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$

При 37°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-13,6}$

$K_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$, если $t \uparrow$, то $K_{\text{H}_2\text{O}} \uparrow$

В чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль / л

(нейтральная среда)

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль / л

(кислая среда)

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль / л

(щелочная среда)

Водородный показатель (pH)

1909 г. Серенсен

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg a_{H^+}$$

$$pOH = -\lg [OH^-]; \quad pOH = -\lg a_{OH^-}$$

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

$$pH + pOH = 14$$

Шкала pH (25°C)

pH: 1 2 3

[H⁺]: 10⁻²

Сильно
кислая

pH < 7

4 5 6 7 8 9 10

слабо
кислая

10⁻⁷

слабо
щелочная

Нейтральная

pH = 7

11 12 13 14

10⁻¹²

Сильно
щелочная

pH > 7

Расчет рН растворов

I. Сильных кислот и оснований $f_a \approx 1$



$$pH = -\lg [H^+] = -\lg C_H \text{ (к-ты)}$$



$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg C_H \text{ (щел.)}$$

$$pH = 14 - pOH$$

II. Слабых кислот и оснований



$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}} (\kappa - \text{мы}) \cdot a ;$$

$$pH = -\lg C_{\text{H}} (\kappa - \text{мы}) \cdot a$$



$$[\text{OH}^-] = C_{\text{H}} (\text{осн.}) \cdot a$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg C_{\text{H}} (\text{осн.}) \cdot a)$$

Если α неизвестно:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$$

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к-ты}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{д}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}};$$

$pK = -\lg K_{\text{д}}$
В справочнике

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}$$

Кислотность биологических жидкостей

Общая кислотность -...

Активная кислотность-...

Потенциальная кислотность-...

Значения рН важнейших биологических жидкостей

жидкость	рН
1. желудочный сок	$1,85 \pm 0,15$
2. моча	5,0 - 8,0
3. слюна	$6,6 \pm 0,3$
4. желчь	$6,9 \pm 0,4$
5. плазма крови (артериальная)	$7,4 \pm 0,05$
6. слезная жидкость	$7,7 \pm 0,1$
7. сок поджелудочной железы	$8,8 \pm 0,2$

Буферные системы - ...

I. $\frac{\text{слабая кислота}}{\text{сопряжен. основание}}$

II. $\frac{\text{слабое основание}}{\text{сопряжен. кислота}}$

Классификация буферных систем

I. кислотные:

а) ацетатная: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$

CH_3COOH ← Слабая кислота

CH_3COO^- ← Сопряженное
основание

б) гидрокарбонатная : $\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{HCO}_3^-}$

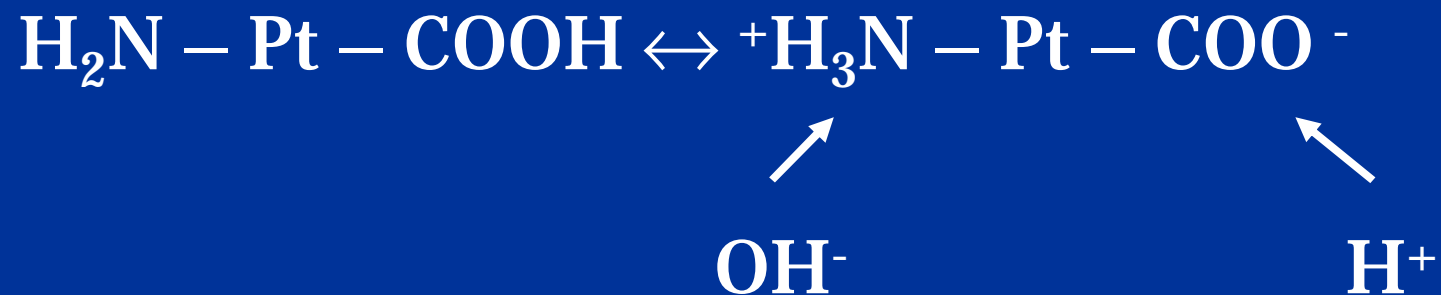
II. Основные: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$



III. Солевые: $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$



IV. Белковые :



Расчет pH буферных систем

1. кислотный буфер: $\frac{CH_3COOH}{CH_3COONa}$



$$K_{\alpha} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]};$$

$$[CH_3COO^-] = C_{\text{соли}}, \quad [CH_3COOH] = C_{\text{к-ты}}$$

$$K_{\delta} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [H^{+}]}{C_{\text{к-ты}}}; \quad [H^{+}] = K_{\delta} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$-\lg [H^{+}] = -\lg K_{\delta} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}};$$

$$-\lg K_{\delta} = pK_{\text{к-ты}}$$

$$pH = pK_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

уравнение Гендерсона - Гассельбал(ь)ха

2. основной буфер: $\frac{NH_4OH}{NH_4Cl}$

$$pOH = pK_{осн} + \lg \frac{C_{соли}}{C_{осн.}}; \quad pH = 14 - pOH$$

Буферная система устойчиво поддерживает pH раствора в пределах:

$pH = pK \pm 1$ для кислот;

$pH = 14 - (pK \pm 1)$ для оснований

Пример: pH плазмы крови = 7,4 ;

$pK(CH_3COOH) = 4,75$, $pK(H_2PO_4^-) = 6,8$

рН буферной системы зависит:

- от величины рК (т.е. от K_d), а следовательно и от T , т.к. $K_d = f(T)$
- от соотношения концентраций компонентов;

рН буферной системы не зависит от разбавления!

Механизм действия буферных систем



буфер



\sim сильное основание $\text{NaOH} \rightarrow$ слабое CH_3COO^-

$\text{pH} \uparrow$ (изменяется, но незначительно!)



$\text{pH} \downarrow$ (незначительно!)

Вывод: ...

Буферная емкость

$$BE_{\text{по кислоте}} = \frac{n_{\text{э}}(H^+)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_{\text{э}}(H^+) = C_{\text{н}}(\text{к-тыл}) \cdot V(\text{к-тыл})(\text{л})$$

$$BE_{\text{по щелочи}} = \frac{n_{\text{э}}(OH^-)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_{\text{э}}(OH^-) = C_{\text{н}}(\text{осн.}) \cdot V(\text{осн.})(\text{л})$$

BE зависит:

- от абсолютных значений концентрации компонентов (влияет разбавление).

При разбавлении раствора BE уменьшается!

- от соотношения концентраций компонентов

Максимальная устойчивость рН для тех буферов, у которых концентрации компонентов равны.

Буферные системы крови

Пределы изменения рН крови совместимые с
ЖИЗНЬЮ

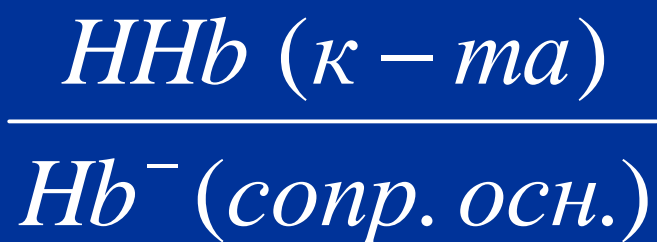


1. гидрокарбонатный буфер - $\frac{H_2CO_3}{HCO_3^-}$

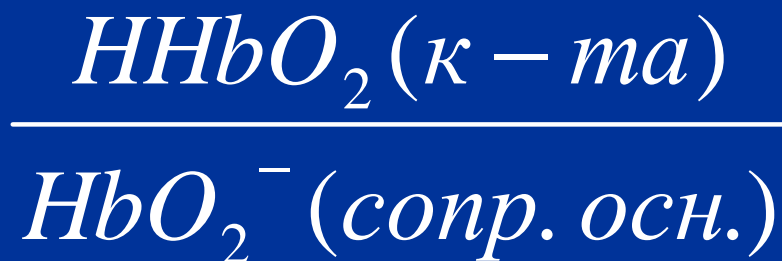
2. Белковый буфер- $\frac{PtCOOH}{PtCOO^-}$

3. Фосфатный буфер - $\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$;

4. Гемоглобиновая буферная система



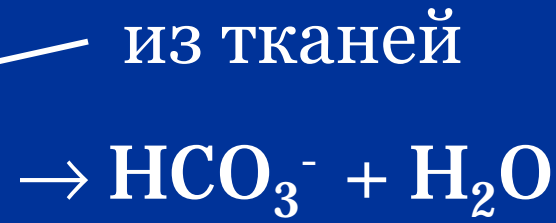
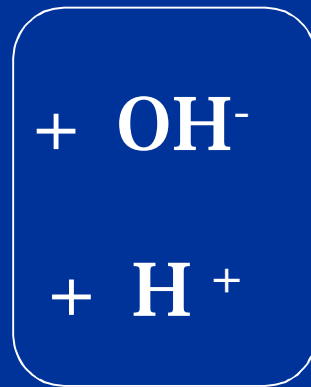
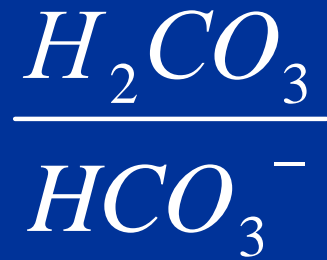
Гемоглобиновый буфер



Оксигемоглобиновый буфер



Плазма
крови



карбонгидраза



эритроцит

Растворимость газов

Газ + жидкость « нас. р-р газа

$$S = k \cdot p^0$$

растворимость
газа (г/л)

Парциальное давление
газа -...

константа Генри (const
растворимости)

Закон Сеченова

Растворимость газа в
чистой воде

Эмпирич.
const

$$\lg \frac{S_0}{S} = k \cdot C$$

Концентра
ция р-ра

Растворимость газа в р-ре
электролита

