



УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Основные вопросы:

1. Растворы. Коллигативные свойства растворов.
2. Закон Рауля и его следствия. Осмос и осмотическое давление.
3. Теория растворов сильных электролитов.
4. Протолитическая теория кислот и оснований.
5. Буферные растворы и системы. Механизм действия и количественные характеристики буферных систем.

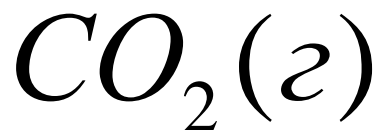
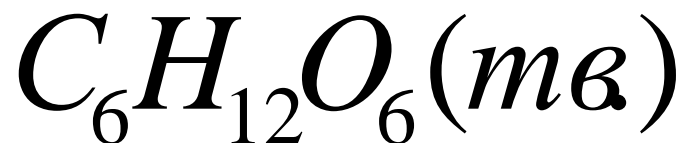
Растворы — это термодинамически устойчивые гомогенные системы, состоящие из растворителя, растворенного вещества и продуктов их взаимодействия.

Растворитель — это компонент раствора, который не изменяет свое агрегатное состояние при образовании раствора или взят в избытке.

Растворённое вещество — это компонент раствора, который изменяет свое агрегатное состояние при образовании раствора или взят в недостатке.

Вода - самый распространённый растворитель

Раств.
В-ВО



Вода – р-ль

3% спирта и 97% воды

Вода – р-ль

97% спирта и 3% воды

Спирт – р-ль

50% спирта и 50% воды

Право выбора

Биол.

жидкости:

кровь

лимфа

слюна

моча

пот и др.



Водные р-ры солей,
белков,
углеводов, липидов

В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей, органических веществ. Такое постоянство называется **концентрационным гомеостазом.**

Содержание и распределение воды в организме человека

~ 60 % от общей массы тела человека
составляет вода.

(На 70 кг веса приходится 45 л воды).



70%

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 мкмоль /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%)

```
graph TD; A[Внеклеточная жидкость (30%)] --> B[Внутрисосудистая (7%); формирует плазму крови]; A --> C[Межклеточная тканевая (23%)]
```

Внутрисосудистая
(7%); формирует
плазму крови

Межклеточная
тканевая (23%)

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

В биохимических процессах

1. Вода- универсальный растворитель

Молекула воды полярна; $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ D}$

Существование межмолекулярных водородных связей определяет **аномальные физические свойства воды:**

1. Высокая теплоемкость –

главный фактор в поддержании температуры теплокровных животных (+36 - +37) град.

Вода – хороший «термостат» для белков и нуклеиновых кислот, структура и функции которых зависят от температуры.

2. Высокая т-ра кипения (100°C)

3. Высокая теплота испарения воды с кожных покровов предохраняет организм от перегрева

4. Высокое поверхностное натяжение

5. Низкая вязкость

6. Более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом, защищает организмы от влияния низких т-р

7. Высокая диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 80$ (уникальный р-ль для в-в с ионной и полярной связью)

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.

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

Биохимические процессы в организме протекают в водных р-рах или при ее (воды) участии, как реагента или продукта р-ции.

Термодинамика процесса растворения

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

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

Энергетическая характеристика растворения

1. Рассмотрим растворение в воде твердого вещества с ионной связью.

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

Разрушение к.р. –
эндотермический процесс

Образование хим. связей –
экзотермический процесс

1. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| > |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,
то $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$, эндо-процесс, р-р
охлаждается (KNO_3 , NH_4NO_3)

2. Если $|\Delta H_{\text{ф. п.}}| < |\Delta H_{\text{гидр.}}|$,
то $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$, экзо-процесс, р-р
нагревается (NaOH)

Т.о. при растворении тв./ж.

$$0 < \Delta H_{\text{раств.}} < 0$$

Энтропийная характеристика растворения

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

Увел. число частиц

Уменьш. число
частиц в ед.
объёма

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

2. Растворение в воде газообразного вещества.

$$\Delta S_{\text{раств. газов}} < 0,$$

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

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

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

$$\Delta H_{\text{раств. газов}} < 0$$

Реальные и идеальные растворы

Идеальные - Нет взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества.

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

$$\Delta S_{\text{р-ния}} > 0$$

Вывод – единственной причиной образования идеального раствора является **рост энтропии**

Идеальных растворов в природе нет !!!

Идеальн.
р-ры



Сильно
разбавл. р-ры

Свойства р-ров

зависят от природы растворенных в-в:
вязкость, плотность,
электропроводность
и др.

не зависят от природы растворенных в-в, а
зависят от числа частиц
в ед. объема
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВ-ВА

зависят от T , P ,
природы р-ля.

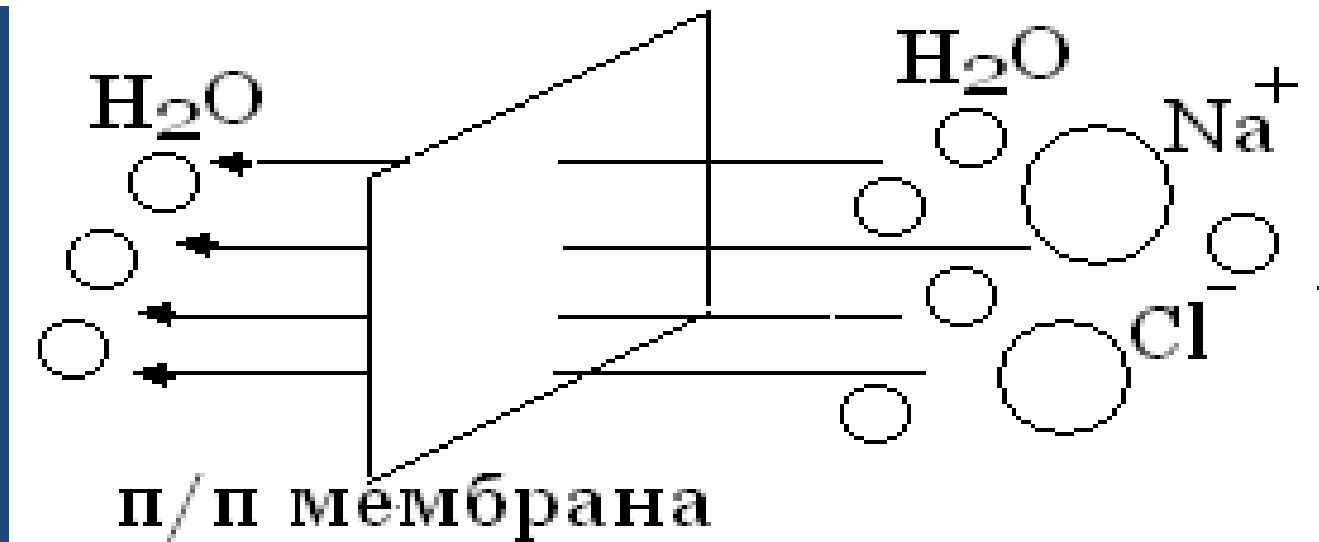
Коллигативные свойства растворов

- ∅ осмотическое давление
- ∅ понижение давления насыщенного пара р-ля над р-ом по сравнению с давлением насыщенного пара р-ля над чистым р-лем.
- ∅ повышение т-ры кипения раствора по сравнению с т-рой кипения чистого р-ля
- ∅ понижение т-ры кристаллизации р-ра по сравнению с т-рой замерзания чистого р-ля.

Коллигативные свойства разбавленных р-ров неэлектролитов

Диффузия – это самопроизвольный процесс проникновения молекул растворителя и растворенного вещества в противоположных направлениях.

Полупроницаемая мембрана – это мембрана, способная пропускать через поры строго определенные частицы раствора. Все мембраны клеток (животных и растительных клеток) полупроницаемы для воды, но не проницаемы для ионов и низкомолекулярных веществ.



Самопроизвольный процесс односторонней диффузии определенных частиц раствора через полупроницаемую мембрану называется **ОСМОСОМ**. Движущая сила осмоса - градиент концентрации

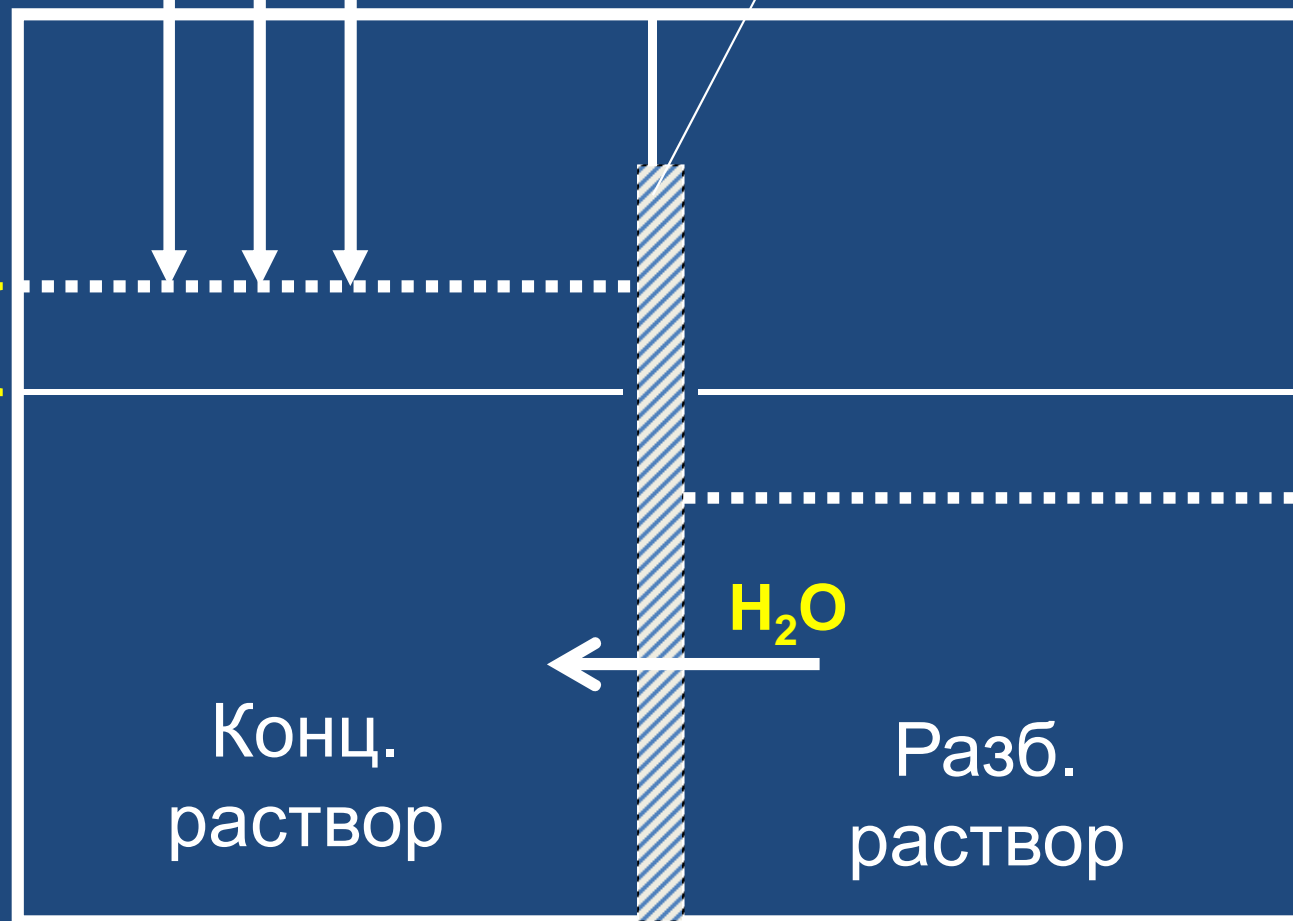
Min сила, которую нужно приложить на ед. площади пов-сти п/п мембраны, чтобы предотвратить осмос, называется

ОСМОТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

давление

п/п мембрана

Уровень
жидкости
повысится



Конц.
раствор

Разб.
раствор

$P_{осм.} = C_M RT$ – уравнение Вант-Гоффа
(1886 г; эксперим.)

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

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

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

Т.к. $1\text{м}^3 = 1000 \text{ л}$; $1\text{Па} = 10^{-3} \text{ кПа}$, то
если $C_M = \text{моль/л} \Rightarrow P_{осм.} = \text{кПа}$.

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 р-ра равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное в-во, если бы оно, находясь в газообразном состоянии, занимало бы объем равный объему р-ра.

Пример: 1 М р-р $C_6H_{12}O_6$. Чему равно $P_{осм.}$?

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

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

Осмоз и осмотические явления в биологических системах

Осмоз и $P_{осм.}$ определяют:

**✓ распределение воды между
внутриклеточной жидкостью и
внеклеточной**

**✓ распределение воды между
сосудистым руслом и
внесосудистым
пространством.**

В клинической практике $P_{осм}$ биол. жидк. измеряют
в единицах **осмолярности** и **осмоляльности**

Осмолярность – суммарное количество
осмотически активных частиц (орг. и
неорг. в-в) в 1л р-ра, моль/л

Осмоляльность - ... в 1кг растворителя,
моль/кг р-ля (определяется криометрией)

$P_{\text{осм}}$ крови = **740-780** кПа

Осмоляльность плазмы крови
равна **292** ммоль/кг (**0,3** моль/кг)

Она обусловлена:

§ низкомолекулярными веществами-
электролитами: соли Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,
 Ca^{2+}

§ низкомолекулярными веществами
неэлектролитами:
глюкоза, мочеви́на.

§ ВМС – белки.

Форменные элементы крови на $P_{\text{осм}}$ не влияют.

**Приблизительные величины вкладов
компонентов
плазмы крови в поддержании ее осмоляльности**

		КОМПОНЕНТЫ		Осмоляльность моль/кг	% от общей	
НМС	I	Na⁺ и анионы	Эл- ты	270	92	
		K⁺ и анионы		7		
		Ca²⁺ и анионы		3		
		Mg²⁺ и анионы		1		
	II	Мочевина	Не эл.	5	8	
		Глюкоза		5		
ВМС	III	белок		~1		
		всего		~292		

Вывод:

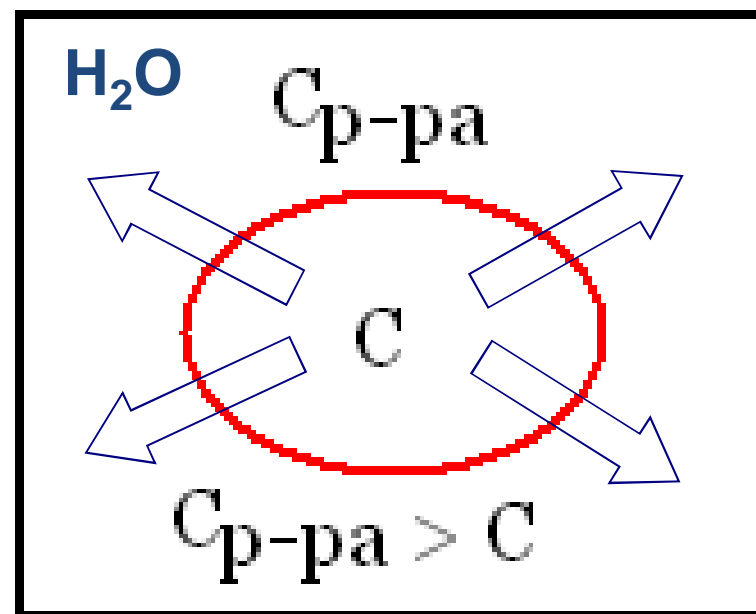
Na^+ и связанные с ним анионы - основной ион внеклеточной жидкости.

K^+ и связанные с ним анионы - основной ион внутриклеточной жидкости.

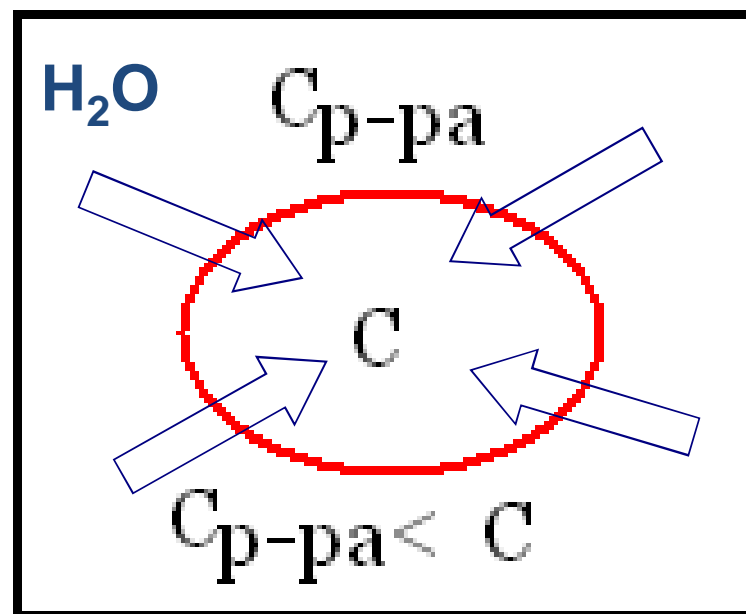
$P_{\text{осм.}}$ **внутри и вне клетки одинаково**, т.е. осмоляльность внутриклеточной жидкости равна осмоляльности плазмы крови ~ 292 ммоль /кг H_2O . Такое состояние – **ИЗООСМИЯ**.

Нарушение изоосмии вызывает патологию

Эритроциты в условиях нарушения изотоничности среды



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



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

$P_{\text{осм}} \text{ р-ра} = P_{\text{осм}} \text{ крови}$ - **изотонический р-р**
Р-ры, изотоничные плазме крови:

0,85-0,9 % (0,15M) NaCl;

5% (0,3M) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Физиологический р-р:

1. р-р Рингера- Локка (на 1 л р-ра):
глюкоза 1,0 г; NaCl 9,0 г; KCl 0,2 г.
2. солевой инфузин и др.

Физиол. р-р близок плазме крови не только по $P_{\text{осм}}$,
но и по солевому составу, рН, по буферным св-вам.

Вывод: распределение воды между клетками и внеклеточной жидкостью зависит от соотношения между осмотическим давлением внутри- и внеклеточной жидкостей.

Распределение жидкости между сосудистым пространством и межтканевой жидкостью.

Стенки капилляров

Проницаемы для воды и НМС;
[НМС] в сосуд. русле=[НМС] в межкл. пр-ве
НМС не влияет на $P_{осм}$ на стенках сосудов

Непроницаемы для ВМС (белков);
[белка] в плазме крови ~7-8%,
а в межклет. жидк. практ. нет;
Наличие градиента конц. белка приводит
к току воды из межкл. жидк. внутрь сосудов

Онкотическое давление – та часть осмотического давления плазмы крови, которая обусловлена **белками** и проявляется на стенках капилляров.

Оно сост. ~ 0,5% от общего и равно ~ 0,04 атм

Норма: ток воды внутрь сосудов уравновеш. противоположным током воды, обусл. гидростатическим давлением крови, которое создаётся работой сердца.

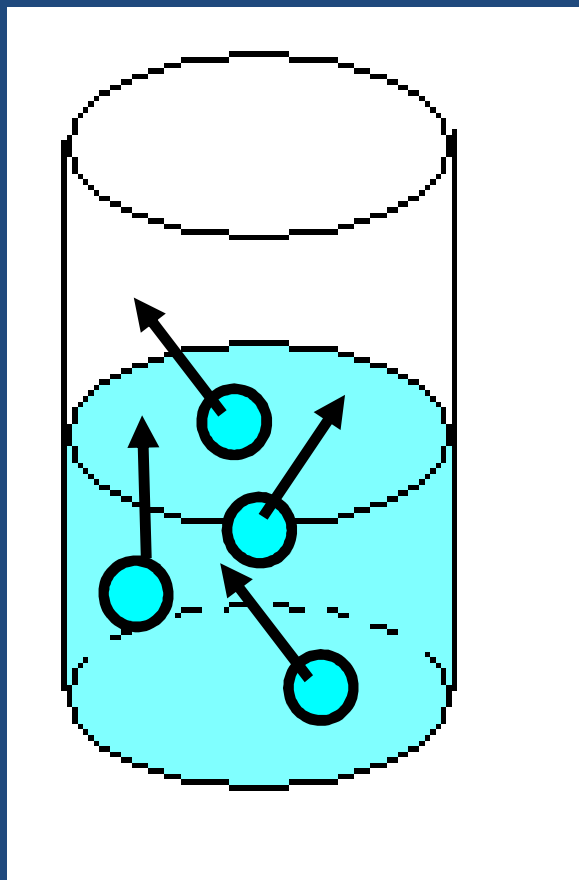
Патология: равенство нарушается;
вода перераспределяется;

• **гипергидратация:** $\bar{\pi}$ конц. белка в крови;
онкотич. давл. $\bar{\pi}$; накопление жидкости в
межклеточном пр-ве; онкотические отёки (при
голодании; некот. забол. почек)

• **дегидратация:** обезвоживание организма при
кровопотерях, рвоте, при лихорадке, пневмонии,
применении мочегонных препаратов и др.

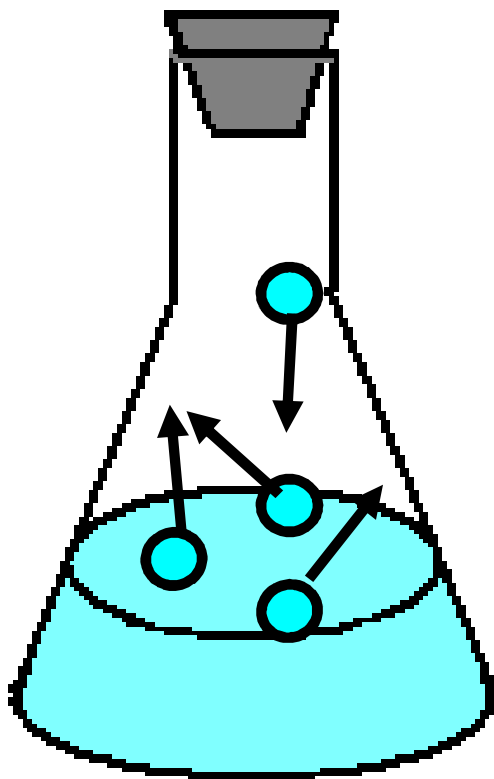
Вывод: *Распределение жидкости между сосудистым
руслom и межтканевой жидкостью зависит от
соотношения между гидростатическим и
онкотическим давлением плазмы крови.*

Давление насыщенного пара растворителя



Испарение — процесс перехода части молекул р-ля из жидкой фазы в парообр.; преодол. сил межмолекул. вз-ия; процесс эндотерм.; при $\uparrow T$ скорость испарения \uparrow .

Конденсация — процесс перехода части молекул р-ля из парообразной фазы в жидкую;



$V_{\text{испарения}} = V_{\text{конденсации}}$
в сост. равновесия

Пар, находящийся в сост. равновесия с жидкостью, наз-ся **насыщенным**

P_0 — давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем.

Добавим $C_6H_{12}O_6$ \longrightarrow конц. р-ля \downarrow ; мольная доля
растворителя $C_{р-ля}$ \downarrow

P - давление насыщ. пара р-ля над р-ром

$$P < P_0$$

Из-н Рауля:

$$P = P_0 C_{р-ля}$$

давление насыщ. пара
р-ля над р-ром
пропорционально мольной
доле растворителя

$P_0 - P = \Delta P$ - абсолютное понижение давления
насыщ. пара р-ля над р-ром

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

$$\chi_{\text{р-ля}} = \frac{n_{\text{р-ля}}}{n_{\text{р-ля}} + n_{\text{в}}}; \quad C_{\text{р-ля}} + C_{\text{в}} = 1, \quad C_{\text{р-ля}} = 1 - C_{\text{в}}$$

$$P = P_0(1 - C_{\text{в}}) = P_0 - P_0 C_{\text{в}};$$

$$P_0 - P = P_0 C_{\text{в}};$$

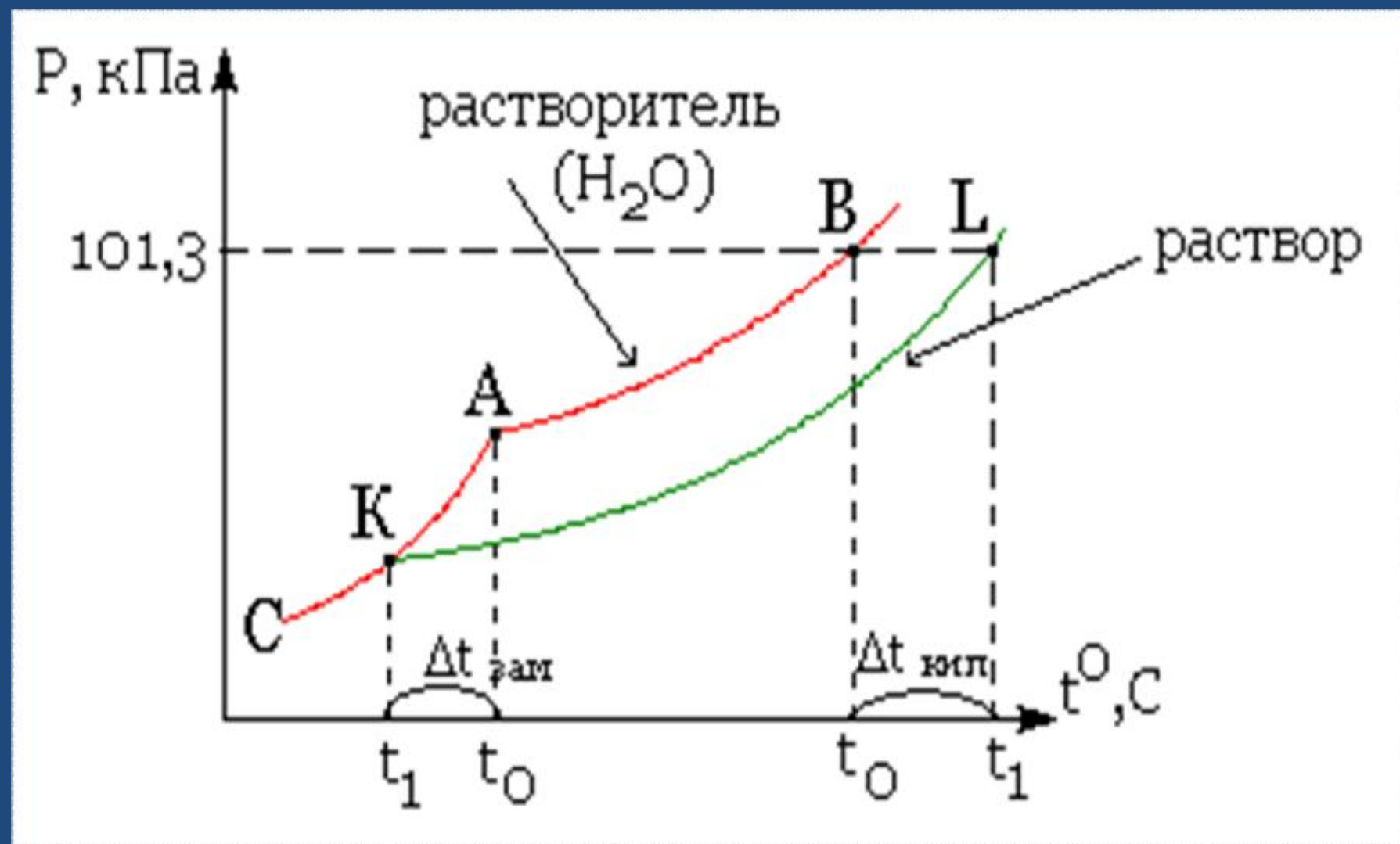
$$\Delta P = P_0 C_{\text{в}}$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi_{\text{в}}$$

абсолютное понижение давления насыщ. пара р-ля над р-ом пропорционально мольной доле вещества.

II закон Рауля (1882)

Диаграммы состояния воды и водных растворов



II закон Рауля (1882) : Повышение $t_{\text{кип.}}$ и понижение $t_{\text{зам.}}$ растворов пропорционально моляльности растворенного в-ва.

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

C_m - моляльность раствора,

E - эбуллиоскопическая постоянная,

K - криоскопическая постоянная,

Для H_2O : $E = 0,53$ кг \times град / моль,

$K = 1,86$ кг \times град / моль.

Криометрия, эбуллиометрия

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m = K \cdot \frac{n_B}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кг}}} = K \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кг}}}$$

$$M_B = \frac{K \cdot m_B}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кг}}}$$

Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

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

$$\emptyset {}_D P = P_0 \times C_B$$

$$\emptyset {}_D T_{кин.} = E \times C_m$$

$$\emptyset {}_D T_{зам.} = K \times C_m$$

Для р-ров
неэлектролитов

Для р-ров электролитов

Р-р NaCl $C_m = 1$ моль/кг

$$Dt_{\text{зам. (расч.)}} = K \times C_m = 1,86 \times 1 = 1,86$$

$$Dt_{\text{зам. (оп.)}} = 3,36$$

$$\frac{3,36}{1,86} = 1,8$$

Вант-Гофф ввел **ИЗОТОНИЧЕСКИЙ**
коэффициент – i ($i > 1$), 1887 г.

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

$$\varnothing_D P = i \times P_0 \times C_B$$

$$\varnothing_D T_{кип.} = i \times E \times C_m$$

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

$$i \times C_m$$

ОСМОЛЯРНСТЬ

$$i \times C_m$$

ОСМОЛЬЛЪНОСТЬ

Физич. смысл i : показывает во сколько раз число частиц в р-ре эл-та больше числа частиц в р-ре неэл-та



α - степень диссоциации практ. $i = 1,05$

Связь между α и i ?



n – число ионов, на которые
распадается молекула
электролита

N – общее число раств-ных молекул слаб. эл-та

$N \times \alpha$ - число распавшихся молекул

$N \times \alpha \times n$ – общее число ионов (кат. и анионов)

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

$(N \times \alpha \times n + (N - N \times \alpha))$ – общее число частиц
в р-ре

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

$$= \frac{Na n + N(1 - a)}{N} = a n + 1 - a$$

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

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

α -количественная характеристика процесса
диссоциации слабых электролитов; $a = f(c)$



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

C - исходная молярная концентрация к-ты, моль/л;

$C \times \alpha$ - число продиссоциировавших молекул;

$(C - C \times \alpha)$ – число непродиссоциировавших молекул;

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C \times \alpha$$



$$K_{\text{д}} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C^2 \cdot \alpha^2}{C \cdot (1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

для слабых эл-тов $\alpha \ll 1$ и $(1 - \alpha) \approx 1$, тогда

$$K_{\text{д}} = C \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C}}$$

3-н разведения Оствальда (1888 г.)

Теория электролитической диссоциации (ТЭД) эл-тов Аррениуса - это теория слабых эл-тов.

α
 K_d } Важн. хар-ки слабого эл-та;
взаимосвязь уст. з-н Оствальда.

Факторы, влияющие на α :

1. природа в-ва

- ∅ растворителя (дип. момент, диэлектр. проницаемость)
- ∅ характер хим. связи в молекуле растворенного в-ва.

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

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

4. наличие одноименных ионов (пр. Ле-Шателье):



а) HCl, - H^+ , х.р. \neg , a^-

б) CH_3COONa , - CH_3COO^- , х.р. \neg , a^-

в) NaOH, OH^- , х.р. \oplus , a^-

$$a = f(C, T)$$

K_d зависит:

∅ от природы электролита

∅ от температуры: $T \uparrow$, $K_d \uparrow$

$K_d \neq f(C)$, поэтому можно сравнивать силу эл-тов. Чем больше K_d , тем сильнее эл-т.

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

НСЮ

$3,0 \cdot 10^{-8}$

СН₃СООН

$1,8 \cdot 10^{-5}$

HF

$6,8 \cdot 10^{-4}$

→
Увеличение силы кислот

Теория сильных электролитов (1923 г, Дебай, Хюккель)

1. **Сильные эл-ты** в водных р-рах диссоциируют полностью, т.е. для них $\alpha = 1$ или **100 %**.
Понятия α и K_d к сильным эл-там неприменимы.
2. В растворах **ионы** за счет сильного ион-дипольного вз-ия с молекулами H_2O **окружены гидратными оболочками**.
3. Сильное ион-ионное вз-ие создает **ионные атмосферы** (каждый гидратированный ион окружен гидратированными ионами противоположного заряда).

В растворах сильных электролитов вместо концентрации пользуются активностью a (условная эффективная концентрация), моль/л.

$$a = f_a \cdot C \rightarrow \text{аналитическая концентрация, моль/л}$$

f_a коэффициент активности (безразмерная величина).

Коэффициент активности f_a характеризует отклонение некоторых свойств реального раствора сильного электролита от свойств раствора при бесконечном разведении при отсутствии межмолекулярных взаимодействий.

Для реальных р-ров $f_a < 1$. ($f_a \approx a$ кажущаяся).

В сильно разбавленных р-рах $f_a \approx 1$; $a \approx C$

f_a ЗАВИСИТ ОТ :

1. концентрации раствора

§ $C \uparrow, fa \downarrow$

§ $C \rightarrow 0, fa \rightarrow 1$

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. природы растворителя (μ, ϵ)

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

Другой количественной характеристикой сильных электролитов является ионная сила раствора (I).

$$I = 1/2 \sum C_{mi} \cdot Z_i^2$$

C_{mi} – молярность данного иона, моль/кг,
 Z_i^2 заряд каждого иона.

Ионная сила раствора – это мера напряженности электрического поля в растворе, создаваемом всеми ионами в растворе, учитывает электростатическое взаимодействие всех ионов

Ионная сила 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.

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

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

$\text{Na}^+ \qquad \qquad \qquad \text{Cl}^-$

Между ионной силой раствора **I** и коэффициентом активности **f_a** существует взаимосвязь.

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

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

Для растворов электролитов с одинаково заряженными ионами (MgSO_4):

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

Чем больше ионная сила раствора и величина заряда ионов, тем меньше коэффициент активности.

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:

Ø нейтральные $\text{HCl} \textcircled{R} \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Ø анионные $\text{HCO}_3^- \ll \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Ø катионные $\text{NH}_4^+ \ll \text{H}^+ + \text{NH}_3$

Основания:

✓ нейтральные $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \ll \text{NH}_4^+$

✓ анионные $\text{Cl}^- + \text{H}^+ \textcircled{R} \text{HCl}$

✓ катионные $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2 + \text{H}^+ \textcircled{R}$

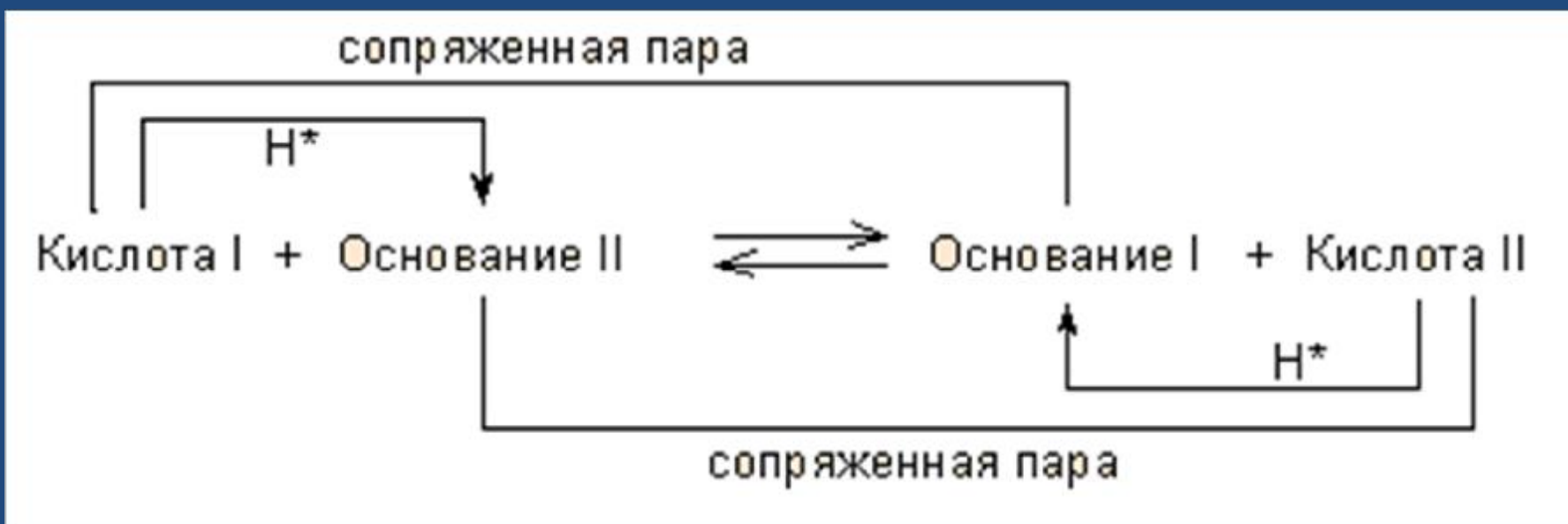
$\textcircled{R} \text{H}_2\text{N} - \text{NH}_3^+$; $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{H}^+ \ll \text{H}_3\text{N}^+ - \text{NH}_3^+$

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.

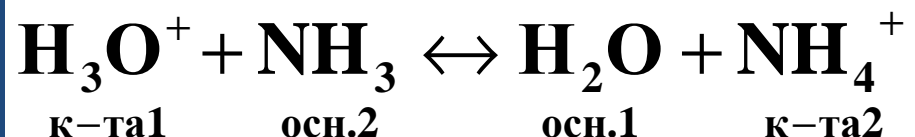
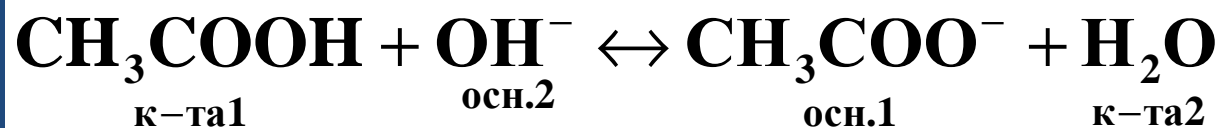
Кислота	«	протон	+	основание
H_3O^+	«	H^+	+	H_2O
H_2O	«	H^+	+	OH^-
NH_4^+	«	H^+	+	NH_3
CH_3COOH	«	H^+	+	CH_3COO^-
HCl	«	H^+	+	Cl^-
H_2PO_4^-	«	H^+	+	HPO_4^{2-}

3. Протолитические р-ции сопровождаются **переносом протонов** от кислоты к основанию и представляют собой две одновременно протекающие полуреакции:

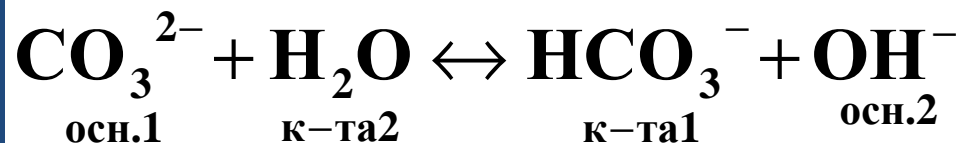


Типы протолитических реакций

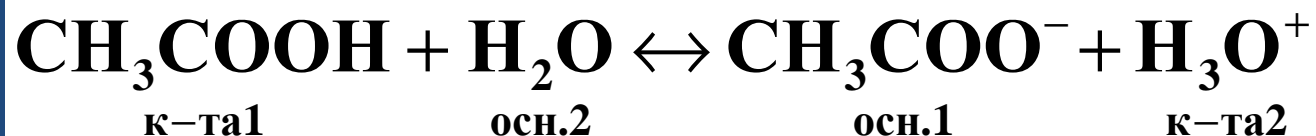
1. нейтрализация



2. гидролиз

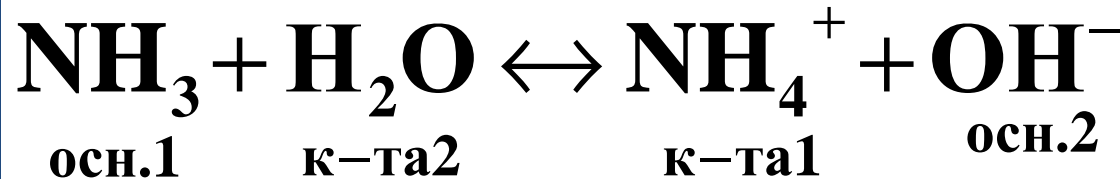
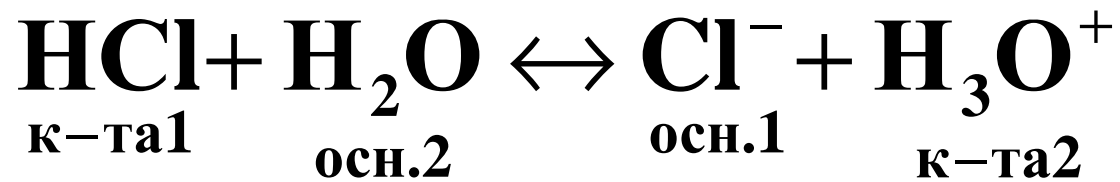


3. электролитическая диссоциация



4. Кислотно-основные св-ва в-во проявляет в конкретной хим. р-ции. В зависимости от партнера в-ва могут быть **амфолитами**.

Характеристика воды как амфолита



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

Классификация растворителей

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

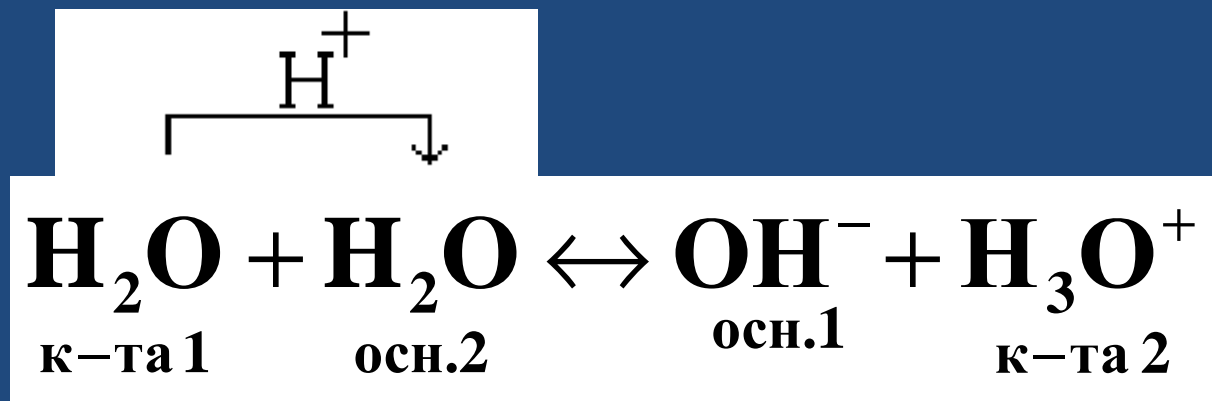
2. протолитические :

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

✓ прототфильные - присоединяют H^+
(NH_3 жидкий)

✓ амфипротонные (H_2O)

Диссоциация воды. Ионное произведение воды.



автопротолиз



$$K_{\text{д const}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \times 10^{-9}$, 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 $P = 1 \text{ атм.}$)

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

Ионное произведение воды

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

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

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

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

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 = \text{p}K_w$$

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

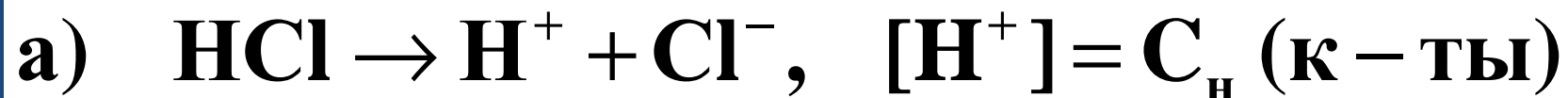
10⁻¹²

**Сильно
щелочная**

pH > 7

Расчет pH растворов

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



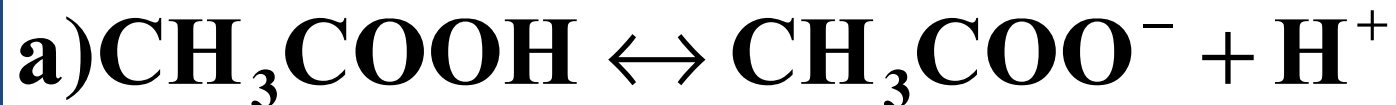
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C_{\text{H}} \text{ (к-ты)}$$



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

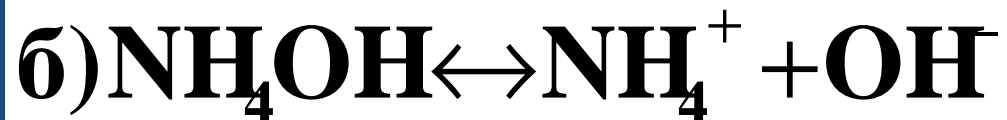
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

II. Слабых кислот и оснований



$$[\text{H}^+] = C_{\text{H}} (\text{к - ты}) \cdot \alpha ;$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}} (\text{к - ты}) \cdot \alpha$$



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

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

Если α неизвестно:

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

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$$

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ;$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к-ты}}}$$

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

$$\text{p}K = -\lg K_{\text{д}}$$

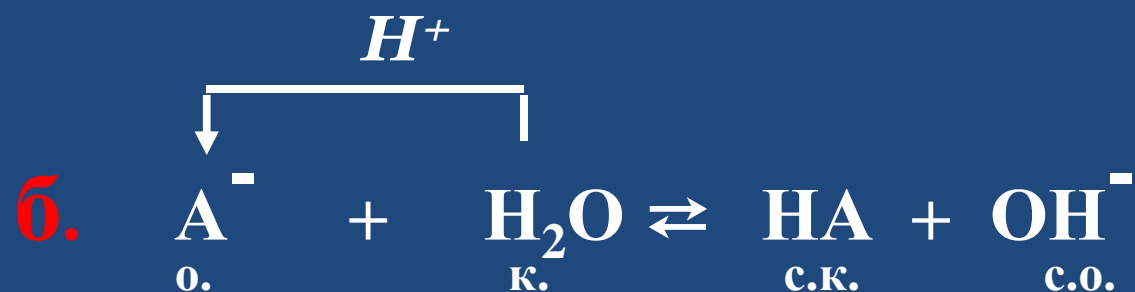
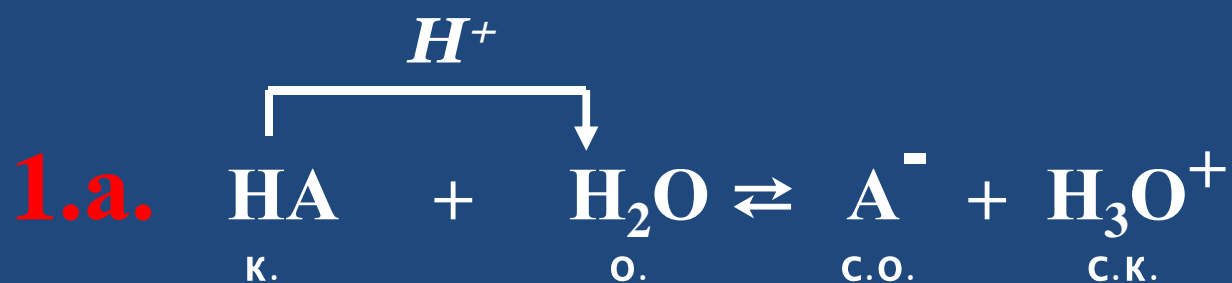
В справочнике

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

Чем $< \text{p}K$ тем сильнее
слабый электролит

Количественная оценка силы кислот и оснований

Согласно протонной теории силу кислот и оснований устанавливают относительно H_2O .



а.

$$K_{\text{x.p.}} = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}; \quad K_{\text{x.p.}} \cdot [H_2O] = K_a$$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

**– КОНСТАНТА
КИСЛОТНОСТИ**

б.

$$K_{\text{x.p.}} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]}; \quad K_{\text{x.p.}} \cdot [H_2O] = K_b$$

$$K_b = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

**– КОНСТАНТА
ОСНОВНОСТИ**

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}$$

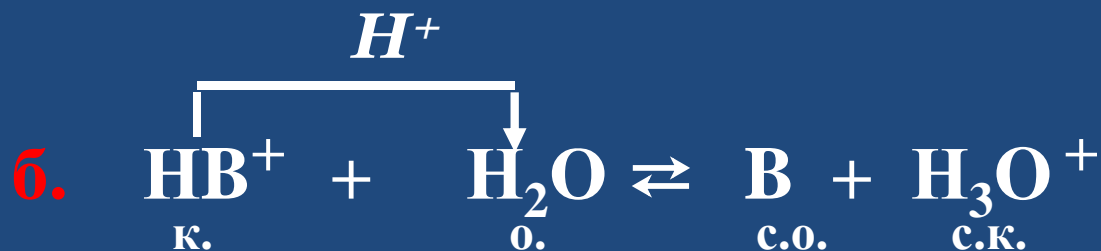
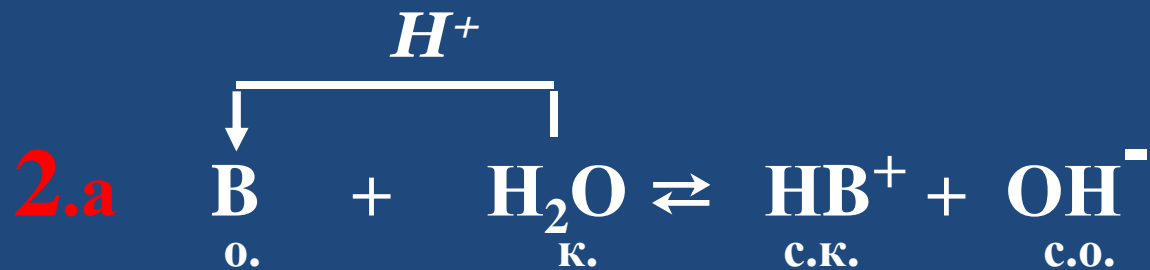
$$-\lg K_a = \text{p}K_a; \quad -\lg K_b = \text{p}K_b$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14.$$

Т.о. HA / A^-

а. Чем $> K_a$, $< \text{p}K_a$ тем сильнее кислота HA

б. Чем $> K_b$, $< \text{p}K_b$ тем сильнее с.о.нование A^-



$$K_b = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

$$K_a = \frac{[B] \cdot [H_3O^+]}{[HB^+]}$$

Т.о. В / HB⁺

а. Чем $> K_b$, $< pK_b$ тем сильнее основание В

б. Чем $> K_a$, $< pK_a$ тем сильнее с.кислота HB⁺

Таблица. Значения pK_a pK_b для важнейших КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ пар

pK_a	кислота	основание	pK_b
1,78	$SO_2 \cdot H_2O$	HSO_3^-	12,22
2,14	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	11,86
3,18	HF	F^-	10,82
3,29	HNO_2	NO_2^-	10,71
3,75	HCOOH	$HCOO^-$	10,25
4,76	CH_3COOH	CH_3COO^-	9,24
6,37	H_2CO_3	HCO_3^-	7,63
7,21	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6,79
9,24	NH_4^+	$NH_3 \cdot H_2O$	4,76
10,33	HCO_3^-	CO_3^{2-}	3,67
11,62	H_2O_2	HO_2^-	2,38
12,34	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,66

Кислотность биологических жидкостей

Биол. жидк. содержат к-ты:

- соляную
- угольную
- пировиноградную
- молочную и др.

Общая кислотность – соответствует общей конц. сильных и слабых к-т; опр-ся м. кислотно-основного титрования.

Активная кислотность - равна конц. (активности) свободных ионов H^+ , возник. при диссоциации сильных и слабых эл-тов; опр-ся калорим. методом по рН раствора.

Потенциальная кислотность - равна конц. непродиссоциировавших молекул слабых к-т и рассчит-ся по разности общей и активной кислотностей

Значения рН важнейших биологических жидкостей

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

Почему допустимы оптимальные значения отклонений рН ?

§ ионы H^+ катализируют многие биохим. процессы;

§ активность ферментов и гормонов проявляется в определенных, довольно узких интервалах pH.

Примеры:

Пепсин желудочного сока активен при $pH = 1,5 - 2,0$;

Тканевые катапсины:

при $pH \gg 7$ катализируют синтез белков,
при $pH < 7$ расщепляют их.



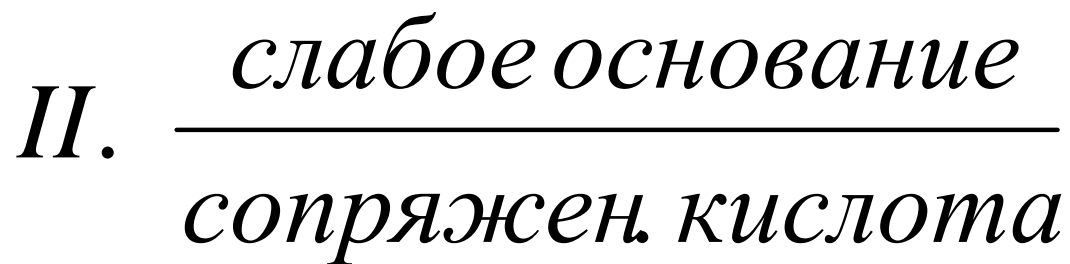
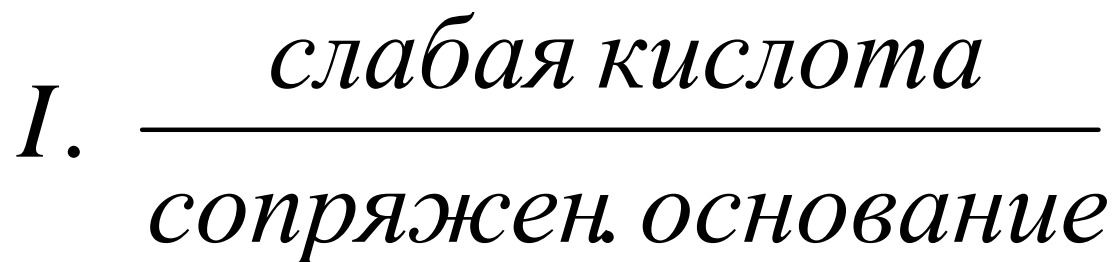
В результате процессов метаболизма в организме человека ежедневно образуется к-во к-ты, эквивалентное $\gg 2,5$ л HCl (конц.)

Защитные мех-мы поддержания постоянства pH:

- ✓ физиологические – это процессы метаболизма, дыхания и мочевыделения
- ✓ физико-химические мех-мы регуляции кислотно-основного равновесия в организме с помощью **буферных систем организма.**

Буферные системы (БС)

БС – это с-мы, которые сохраняют постоянство значения рН при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований, а также при разведении.



Классификация БС

I. кислотные:

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



Слабая кислота



Сопряженное
основание

α гидрокарбонатная :



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



Слабое основание



Сопряженная кислота

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



Слабая кислота



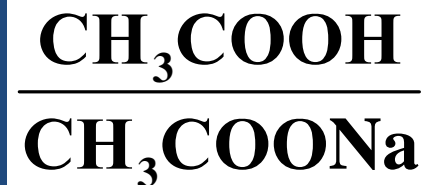
Сопряженное основание

IV. Белковые :



Расчет pH БС

1. кислотный буфер:



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к-ты}}$$

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

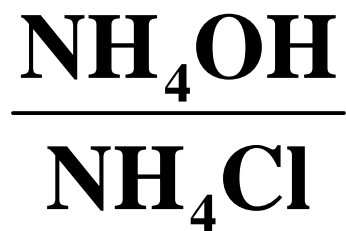
$$-\lg [H^+] = -\lg K_d - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}};$$

$$-\lg K_d = pK_{\text{к-ты}}$$

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

ур-ие Гендерсона-Гассельбаха

2. основной буфер:



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

БС устойчиво поддерживает pH р-ра в пределах:

$\text{pK} \pm 1$ для кислотных БС;

$14 - (\text{pK} \pm 1)$ для основных БС.

Пример: pH плазмы крови = 7,4 ;

$\text{pK CH}_3\text{COOH} = 4,75, \quad \text{pK H}_2\text{PO}_4^- = 6,8$

pH БС зависит:

От величины pK (т.е. от K_d),

а следовательно и от T , т.к. $K_d = f(T)$

От соотношения концентраций
компонентов;

pH БС не зависит от разбавления,
т.к. K_d остаётся **const**

$$K_d \neq f(C)$$

Механизм действия БС

x моль



буфер

а) ~ OH^- ® H_2O

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

$C_{\text{соли}}^-$, $C_{\text{кислоты}}^-$; pH -

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}} + x}{C_{\text{к-ты}} - x}$$

pH - (изменяется, но незначительно!)



X МОЛЬ

буфер

б) $\sim \text{H}^+$ (R) в слабую CH_3COOH

$C_{\text{кислоты}}^-$, $C_{\text{соли}}^-$;
 pH^- (незначительно!)

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}} - X}{C_{\text{к-ты}} + X}$$

Вывод: В БС кислотный компонент нейтрализует щелочь, а основной компонент нейтрализует сильную кислоту, поэтому pH БС практически не изменяется.

Буферная емкость (БЕ)

БЕ – это к-во экв-тов ионов H^+ или OH^- , которые надо добавить к 1 л буферного р-ра, чтобы изменить его рН на единицу

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

$$n_{\text{э}}(H^+) = C_n(\text{к-ты}) \cdot V(\text{к-ты})(\text{л})$$

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

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

БЕ зависит:

□ от абсолютных значений концентраций компонентов
(влияет разбавление).

При разбавлении р-ра БЕ уменьшается!

□ от соотношения концентраций компонентов

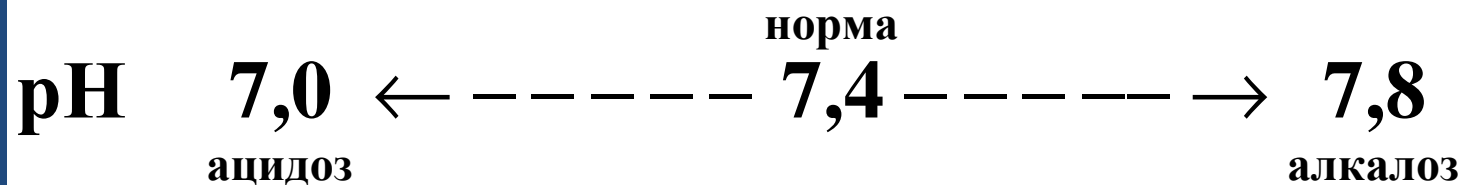
*Буф. р-ры с более высокими и равными
концентрациями компонентов характеризуются
такой устойчивостью рН*

При соотношении конц. компонентов =1 БЕ max.

Буферные системы крови

БС нейтрализуют значит. часть кислот и оснований, поступ. в кровь.

Пределы изменения **pH** крови совместимые с
ЖИЗНЬЮ



1. гидрокарбонатный буфер -



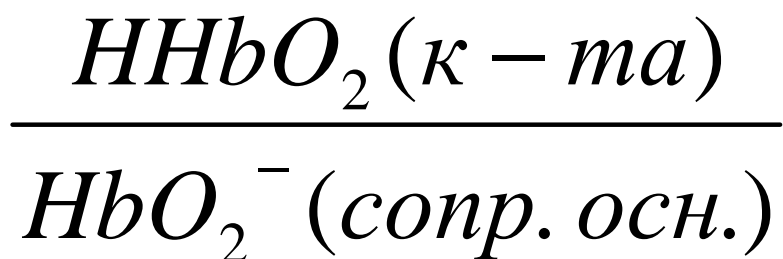
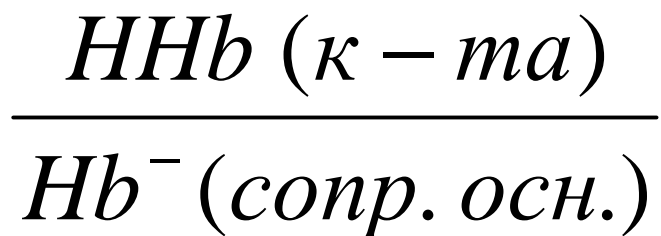
2. Белковый буфер -



3. Фосфатный буфер -



4. Гемоглобиновая буферная система



Гемоглобиновый буфер Оксигемоглобиновый буфер



БС вносят различный вклад в БЕ крови.

Плазма рН=7,4

Гидрокарбонатная.....	35 %	} 45%
Фосфатная.....	3 %	
Белковая.....	7 %	

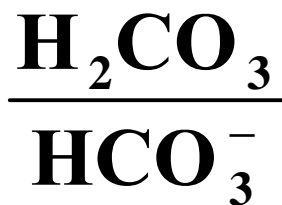
Эритроциты рН=7,25

Гемоглобиновая.....	35 %	} 55 %
Гидрокарбонатная.....	18 %	
Фосфатная.....	2 %	

Гидрокарбонатная БС главная – 53 % БЕ крови

Гемогл. БС эффективно функционирует в сочетании
с гидрокарбонатной

ГИДРОКАРБОНАТНАЯ БС



$\text{NaHCO}_3 \rightarrow$ в плазме;

$\text{KHCO}_3 \rightarrow$ в эритроцитах.

Непосредственно измерить концентрацию угольной кислоты $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ в крови практически невозможно. Поэтому в уравнение Гендерсона-Гассельбаха вместо $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ вводят концентрацию углекислого газа $[\text{CO}_2]$, которую можно рассчитать.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

В норме в крови:

1. Парциальное давление $p(\text{CO}_2)=5,3$ кПа;
константа растворимости CO_2 (const Генри) = 0,23 =>
 $[\text{CO}_2] = p(\text{CO}_2) \cdot K_{\text{р-ти}}(\text{CO}_2) = 5,3 \cdot 0,23 = 1,219$
 $[\text{CO}_2] = 1,2$ ммоль/л
2. $[\text{HCO}_3^-] = 24$ ммоль/л
3. Соотношение $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] = 24/1,2 = 20/1$
4. $pK = -\lg K_{\text{д1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,1$

По уравнению Гендерсона-Гассельбаха

$$pH = 6,1 + \lg 20/1 = 6,1 + 1,3 = 7,4$$

Таким образом, активная реакция плазмы артериальной крови у здоровых людей соответствует $pH=7,40$.

Поскольку $[\text{HCO}_3^-] > [\text{CO}_2]$, то БЭ крови значительно больше для кислот, чем для оснований. Это имеет большое биологическое значение, т.к. в процессе обмена веществ кислот образуется больше, чем оснований.

$[\text{HCO}_3^-]$ – это щелочной резерв крови!

Патология

1. Если **$[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] < 20$** ,
то рН (крови) $< 7 \Rightarrow$ ацидоз

Газовый ацидоз – при $\uparrow \text{C}(\text{CO}_2)$ во вдыхаемом воздухе, заболевании органов дыхания (пневмония), угнетение дыхательного центра (анестетики, седативные препараты).

Не газовый ацидоз – накопление нелетучих продуктов обмена при ожогах и воспалительных процессах.

2. Если $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2] > 20$,
то **pH (крови) > 7** => алкалоз

Газовый алкалоз – при $\downarrow \text{C}(\text{CO}_2)$ во вдыхаемом воздухе; при гипервентиляции легких (частое, глубокое дыхание, $\uparrow \text{C}(\text{O}_2)$, астма).

Не газовый алкалоз – потеря больших количеств HCl при рвоте, выведение больших количеств H^+ при приеме диуретиков, длительный прием минеральных вод с большим содержанием щелочей.

Основные клинические проявления при ацидозе и алкалозе

Ацидоз: Угнетение ЦНС,
при рН ниже 7 угнетение достигает такой степени,
при которой теряется ориентация ; человек впадает
в коматозное состояние;
Учащение дыхания с целью выведения углекислого
газа, как приспособительная реакция

Алкалоз: перевозбуждение нервной системы, которое
сопровождается тетоническими (судорожными)
сокращениями;
может наступить гибель от тетонического
сокращения дыхательной мускулатуры

Коррекция

Ø При ацидозе применяют трисамин, связывающий избыточные протоны:

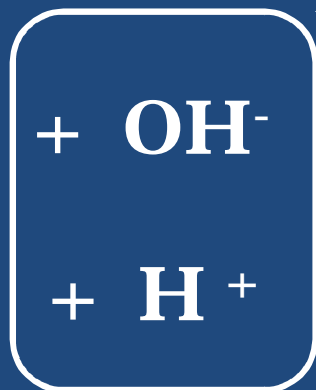
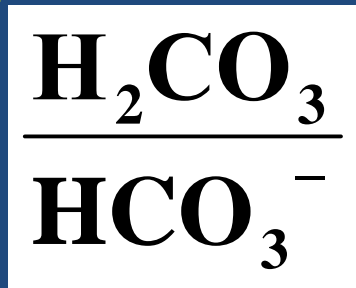


Ø При алкалозе применяют р-р аскорбиновой кислоты.

Гемоглобиновая БС

эффективно функционирует в сочетании
с гидрокарбонатной БС

Плазма
крови



← из тканей



карбоангидраза

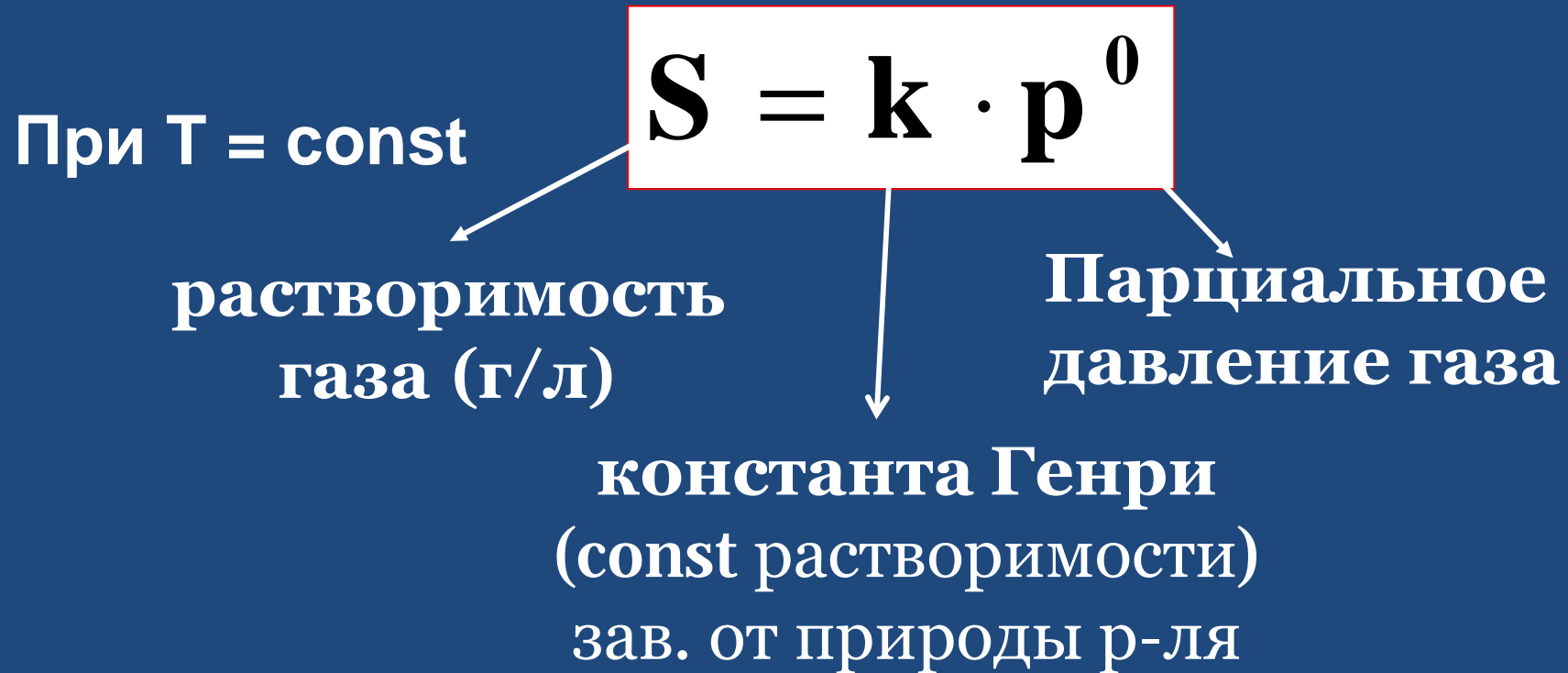


эритроцит

Растворимость газов

Газ + жидкость « нас. р-р газа

V с-мы $\bar{\quad}$; P- \longrightarrow



Закон Сеченова

Растворимость газа
в чистой воде

Эмпирич. **const** зав.
от природы газа; эл-та и T

$$\lg \frac{S_0}{S} = k \cdot C \rightarrow \text{Конц. р-ра}$$

Растворимость газа в р-ре эл-та

Вывод: $S < S_0$

Растворимость O₂
в плазме крови

<

Растворимость O₂
в чистой воде

На глубине - P
растворимость \longrightarrow
O₂ в крови -

Используют газовые смеси, сод. меньше O₂, чем в воздухе.

На глубине 40 м в 27 раз меньше O₂, чем в воздухе

Кессонная болезнь

– мгновенное выделение газов из плазмы крови за счёт резкого \bar растворимости из-за \bar P.
Пузырьки выд-ся газа могут вызвать закупорку сосудов.

Горная болезнь – разряженная атмосфера и связанное с этим \bar содержания O₂ в крови из-за \bar растворимости

