

Ачинович Ольга Владимировна

Учение о растворах

Растворы – это...

Растворитель – это...

Растворенное вещество –

Пример: Вода – это растворитель, если растворить твердое вещество (глюкозу) или газ ( $\text{CO}_2$ ).

- 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

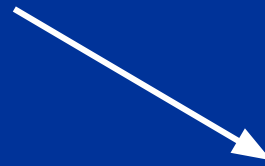
Их состав сильно отличается :

<b>Вещество</b>	<b>Внутриклеточная жидкость</b>	<b>Внеклеточная жидкость</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	10 ммоль/л	140 ммоль/л
<b>K<sup>+</sup></b>	140 ммоль /л	4 ммоль /л
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0,1 ммоль /л	2,5 ммоль /л
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	30 ммоль /л	1,5 ммоль /л
<b>Cl<sup>-</sup></b>	4 ммоль /л	100 ммоль /л
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	10 ммоль /л	27 ммоль /л
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	60 ммоль /л	2 ммоль /л
<b>Глюкоза</b>	0 ÷ 1 ммоль /л	5,5 ммоль /л
<b>Белок</b>	16 г /дл	2 г /дл

# Внеклеточная жидкость (30%)



Внутрисосудистая (7%)



Межклеточная  
тканевая (23 %)

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:**  $\text{H}_2\text{O}$  – 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.**



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

то  $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$ , эндо-процесс,  
раствор охлаждается ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )

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

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

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 -...

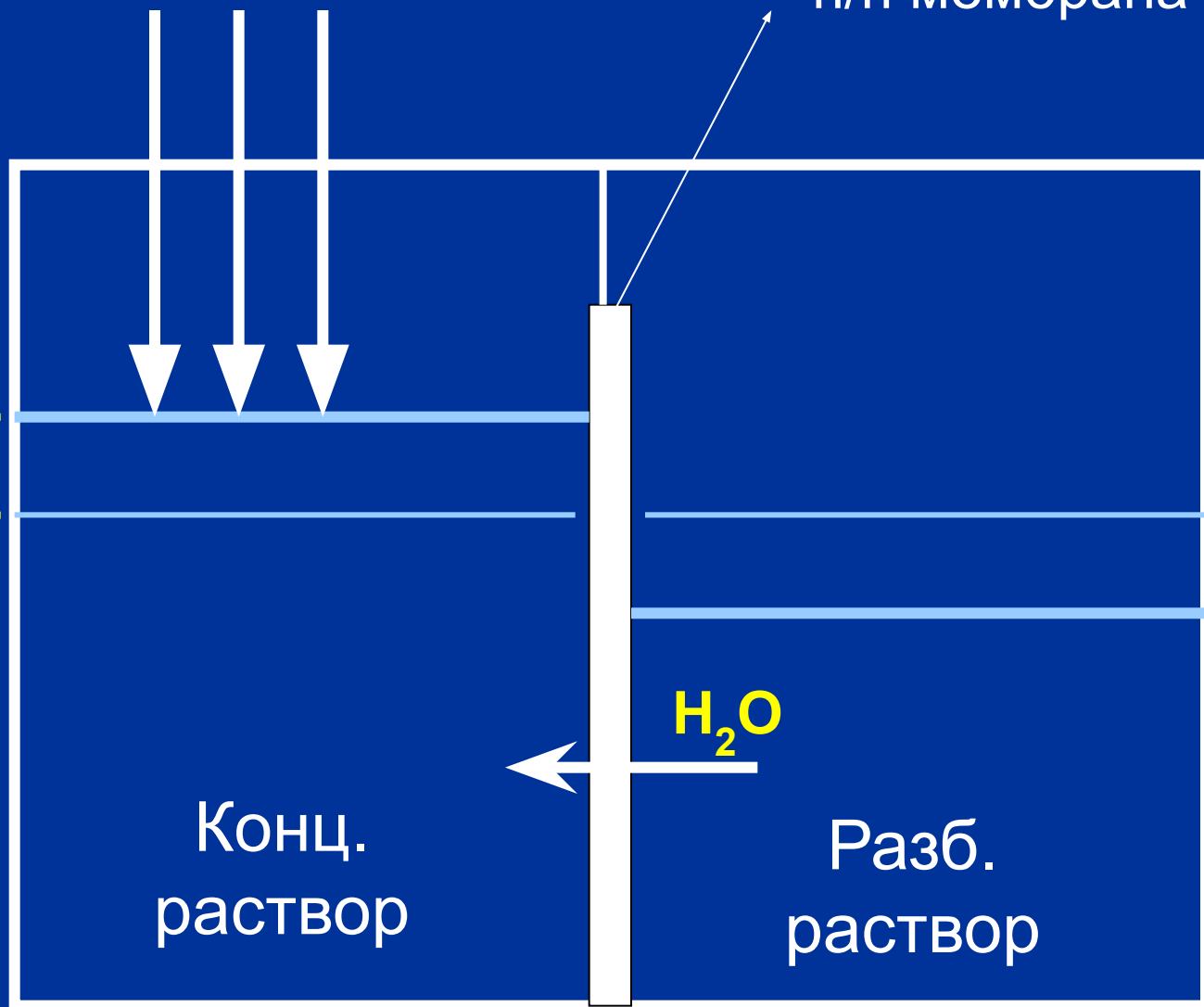


Осмоз

давление

п/п мембрана

Уровень  
жидкости  
повысится



Конц.  
раствор

Разб.  
раствор

В 1886 г. Вант-Гофф экспериментально установил, что

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

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

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

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

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

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

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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  .
2. низкомолекулярными веществами не электролитами: глюкоза, мочеви́на.
3. ВМС – белки.

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

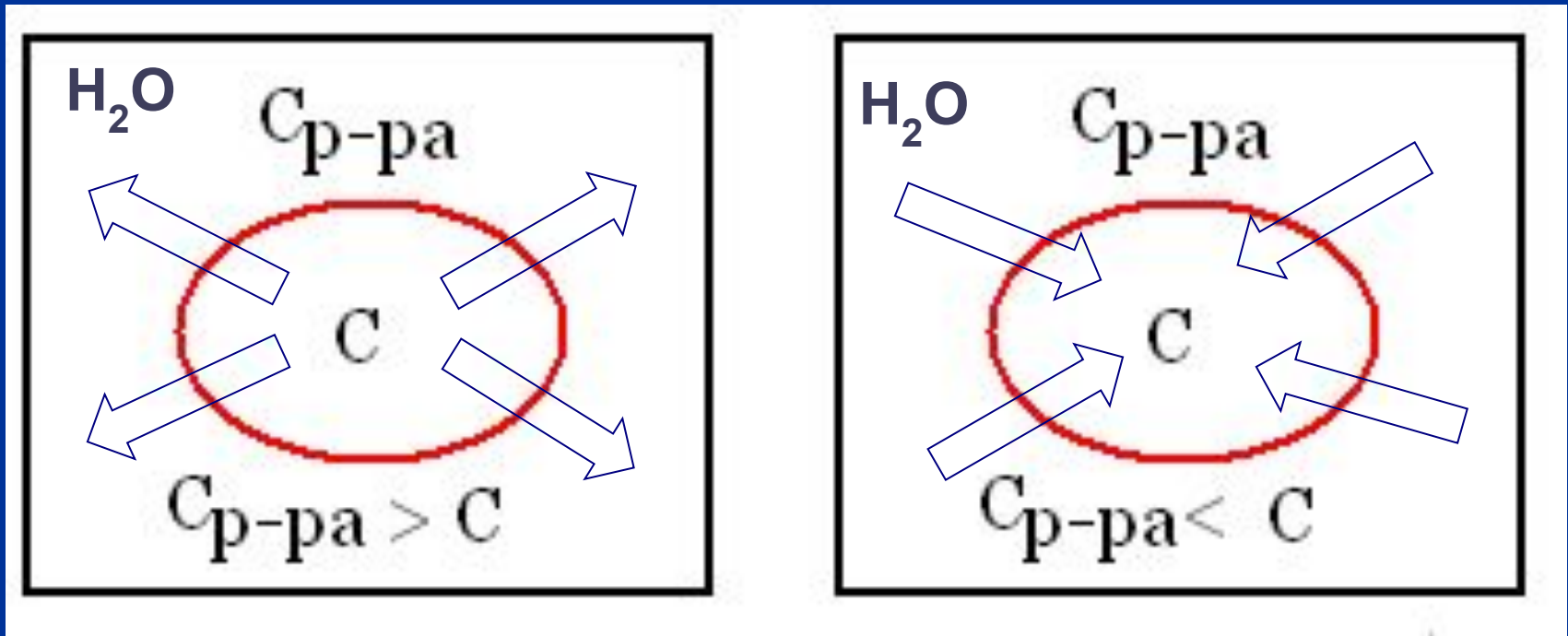
		КОМПОНЕНТЫ		Осмоляльность ммоль/кг	% от общей	
НМС	I	Na <sup>+</sup> и анионы	Эл- ты	270	92	
		K <sup>+</sup> и анионы		7		
		Ca <sup>2+</sup> и анионы		3		
		Mg <sup>2+</sup> и анионы		1		
	II	Мочевина	Не эл.	5	8	
		Глюкоза		5		
ВМС	III	белок		~1		
		всего		~292		

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

Вывод: ...

$P_{\text{осм.}}$  внутри и вне клетки одинаково,  
т.е. осмоляльность внутриклеточной  
жидкости равна осмоляльности  
плазмы крови  $\sim 292$  ммоль /кг  $\text{H}_2\text{O}$ .  
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  $P_{\text{осм}}$  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)  $C_6H_{12}O_6$

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...**

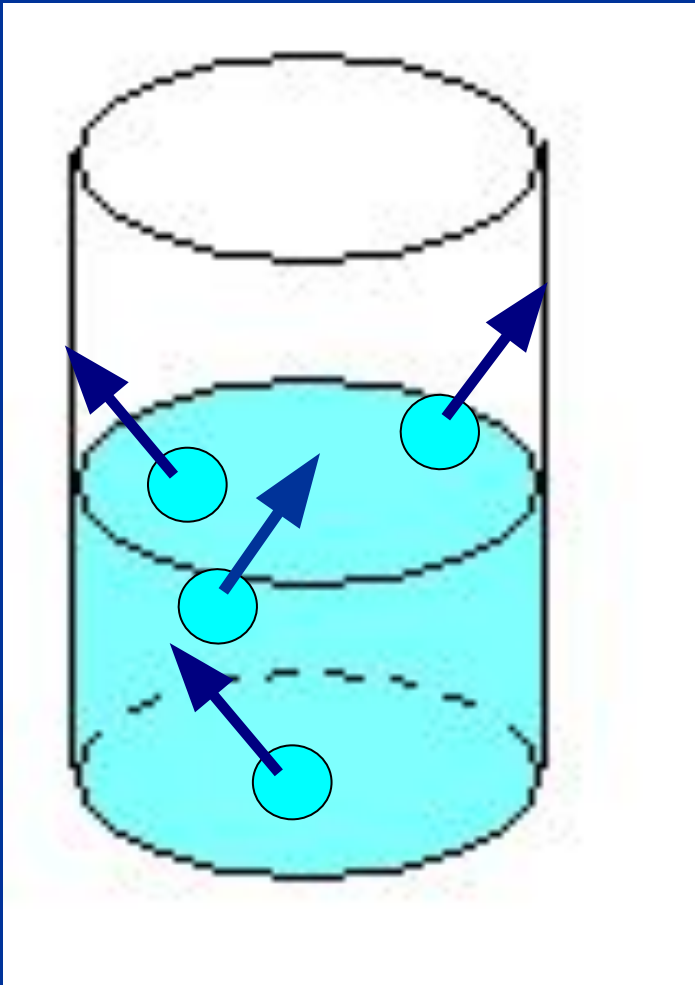
Распределение воды между  
сосудистым пространством и  
межтканевой жидкостью.

Онкотическое давление

0,5 %

Вывод...

## II. Давление насыщенного пара растворителя



испарение



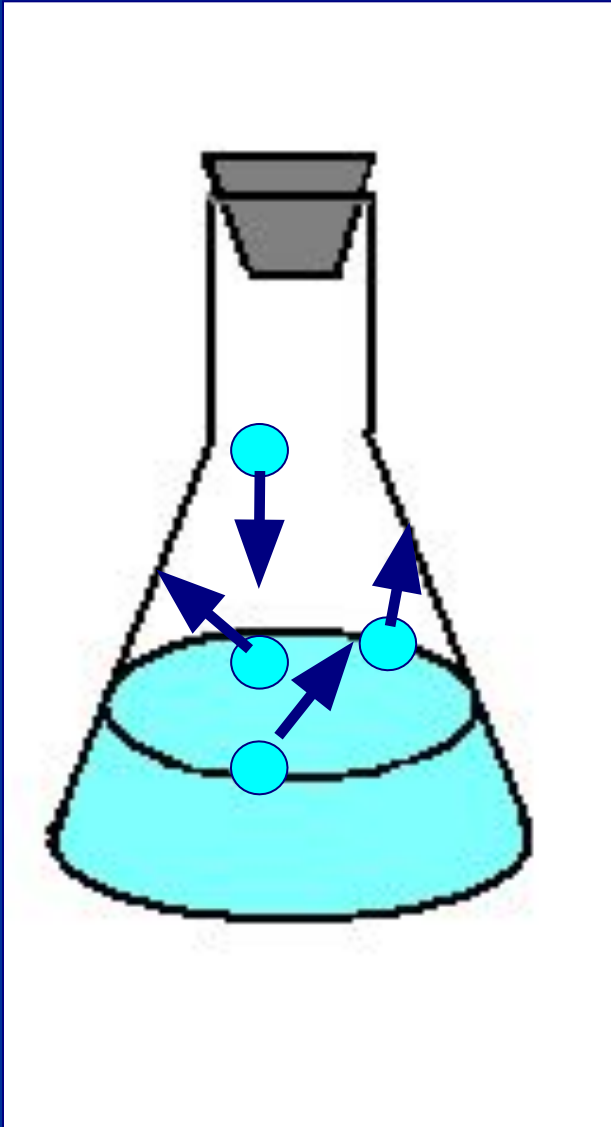
# конденсация

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

## 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 ( $N_s$ ).»



$$P = P_o N_s$$

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

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

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

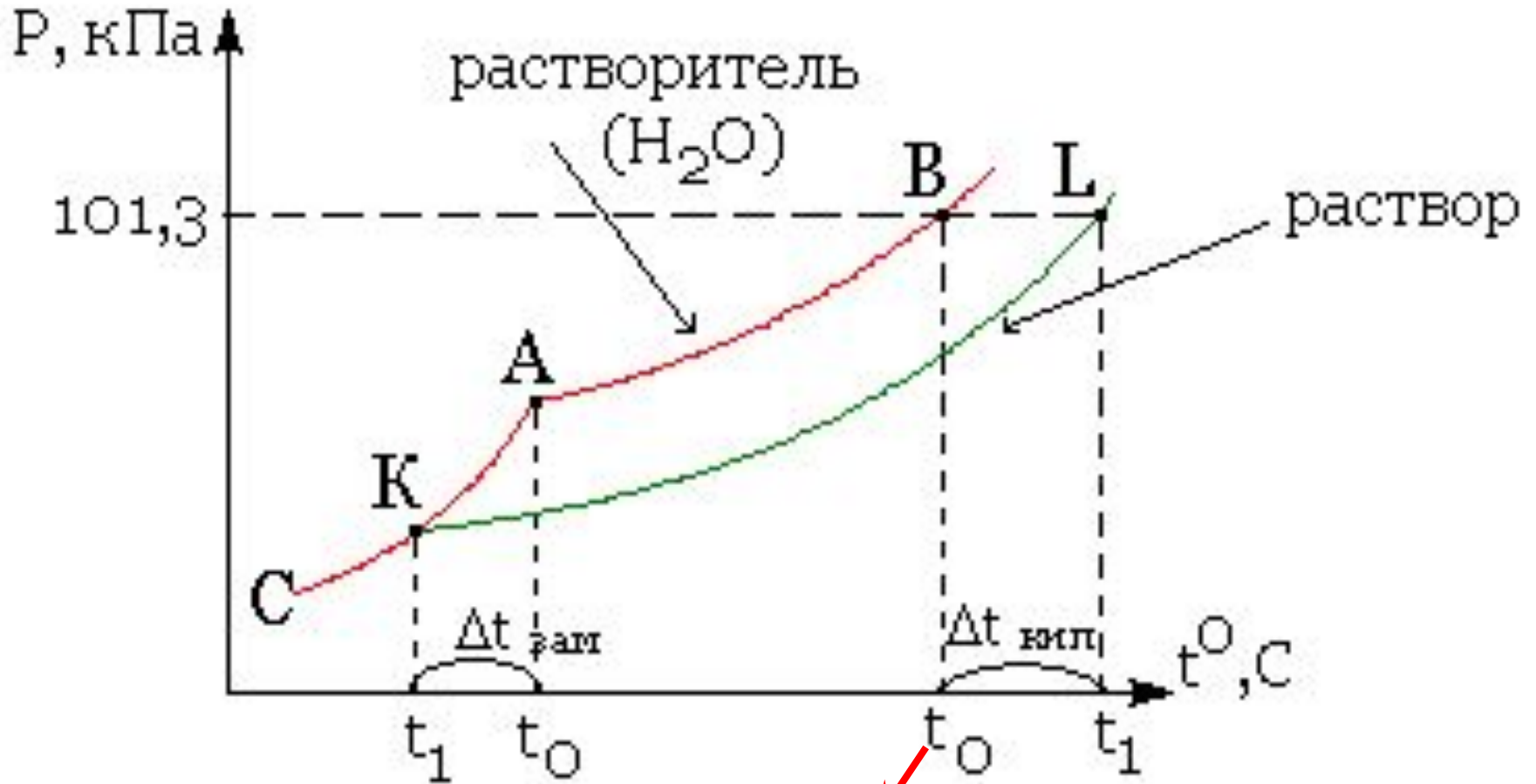
$$P = P_o(1 - N_i) = P_o - P_o N_i;$$

$$P_o - P = P_o N_i;$$

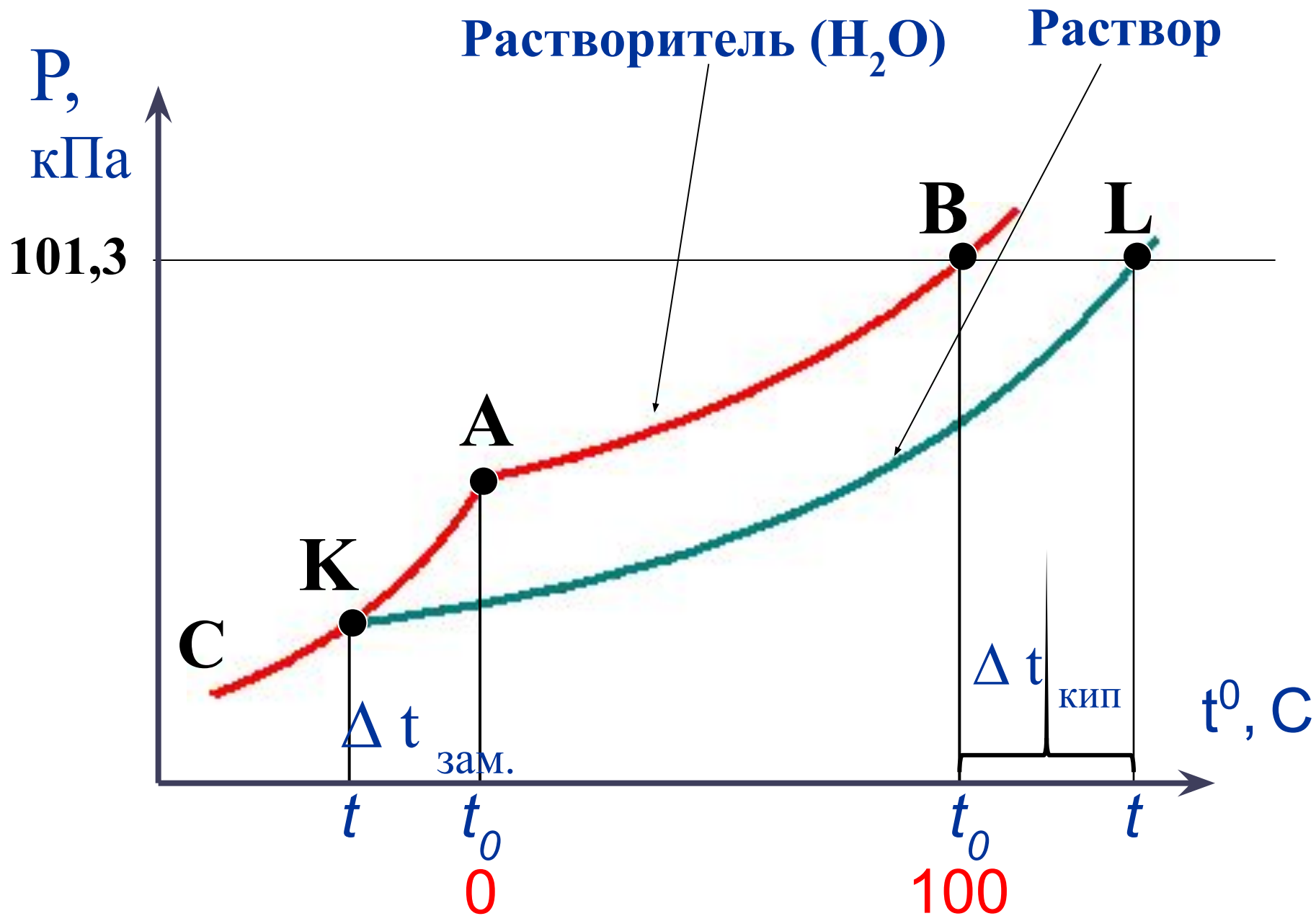
$$\Delta P = P_o N_i$$

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

# 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  $\text{H}_2\text{O}$ :  $E = 0,53 \text{ кг} \cdot \text{град} / \text{моль}$ ,

$K = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{град} / \text{моль}$ .

# Криометрия, эбулиометрия

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m = K \cdot \frac{n_b}{m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кз}}} = K \cdot \frac{m_b}{M_b \cdot m(\text{H}_2\text{O})_{\text{кз}}}$$

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

# Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

$$1. P_{осм} = C_m \cdot R \cdot T$$

Только для р-ров  
неэлектролитов

$$2. P = P_o \cdot N_s$$

$$3. \Delta T_{кип.} = E \cdot C_m$$

$$4. \Delta T_{зам.} = K \cdot C_m$$

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

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

$$P = i \cdot P_o \cdot N_s$$

$$\Delta T_{кип.} = i \cdot E \cdot C_m$$

$$\Delta T_{зам.} = i \cdot K \cdot C_m$$

Физический смысл  $i$  - ...





практ.  $i = 1,05$

Степень диссоциации  $\alpha$

Какова связь между  $\alpha$  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

<sup>молекул</sup>  
 $(N \cdot \alpha \cdot n + (N - N \cdot \alpha))$  – общее число частиц в  
растворе

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

$$i = \alpha (n - 1) + 1$$

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



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

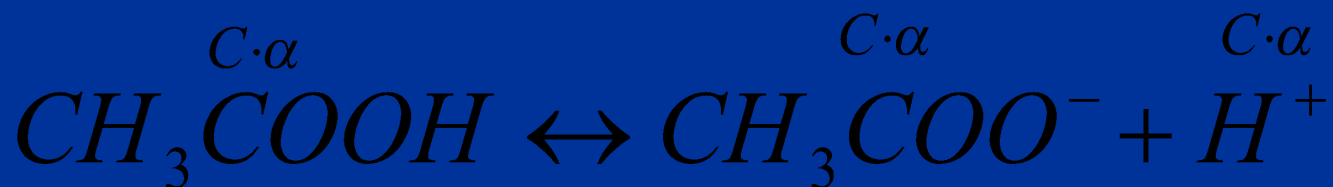
$C$  - исходная молярная концентрация кислоты, моль/л;

$\alpha$  - степень диссоциации;

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

$(C - C \cdot \alpha)$  - число не продиссоциировавших (оставшихся) молекул;

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



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

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

$$K_{\text{д}} = C \cdot \alpha^2$$

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

закон разведения Оствальда (1888 г.)

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

Факторы, влияющие на  $\alpha$ :

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)  $\text{HCl}, \text{H}^+$ , х.р.←,  $\alpha \downarrow$
- б)  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , х.р.←,  $\alpha \downarrow$
- в)  $\text{NaOH}, \text{OH}^-$ , х.р.→,  $\alpha \uparrow$

$$\text{Т.о.}, \alpha = f(C, T)$$

$K_{\text{дис.}}$  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  $\alpha$ , 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  $f_a \rightarrow 1$ .

$f_a$  ЗАВИСИТ ОТ :

1. концентрации раствора

а)  $C \uparrow, f_a \downarrow$

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

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

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

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

4. природа растворителя ( $\mu, \epsilon$ )

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

# 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.

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

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

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

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

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

Предельный з-н Дебая-Хюккеля

Для растворов электролитов одинаковозарядных  
( $\text{MgSO}_4$ ):

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

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:

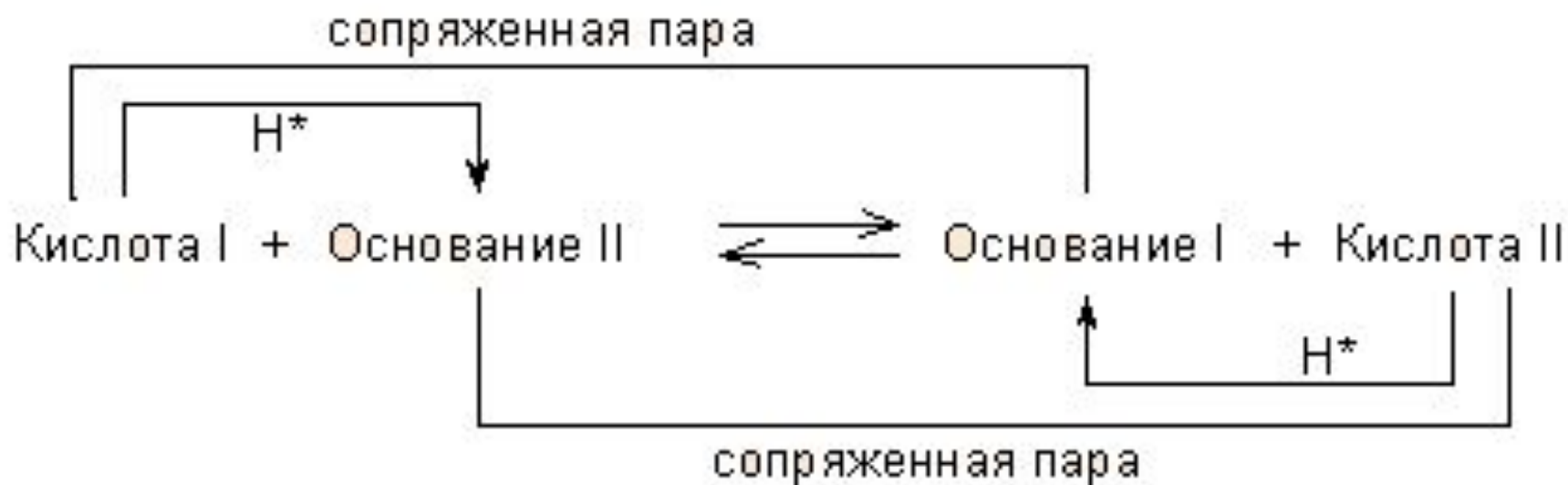


2. Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары: кислота, отдавшая протон, превращается в сопряженное ей основание, а основание, приняв протон превращается в сопряженную ему кислоту.

<b>Кислота</b>	$\leftrightarrow$	<b>протон</b>	<b>+</b>	<b>основание</b>
$\text{H}_3\text{O}^+$	$\leftrightarrow$	$\text{H}^+$	<b>+</b>	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$	$\text{H}^+$	<b>+</b>	$\text{OH}^-$
$\text{NH}_4^+$	$\leftrightarrow$	$\text{H}^+$	<b>+</b>	$\text{NH}_3$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\leftrightarrow$	$\text{H}^+$	<b>+</b>	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\text{HCl}$	$\leftrightarrow$	$\text{H}^+$	<b>+</b>	$\text{Cl}^-$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\leftrightarrow$	$\text{H}^+$	<b>+</b>	$\text{HPO}_4^{2-}$

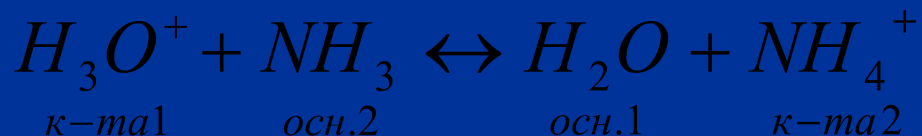
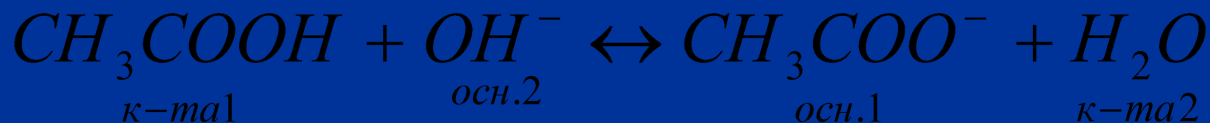


3. Протолитические реакции сопровождаются переносом протонов от кислоты к основанию и представляют собой две одновременно протекающие полуреакции:

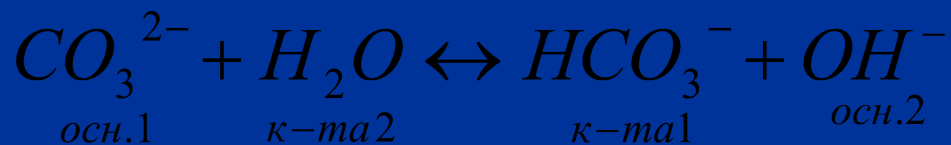


# Типы протолитических реакций

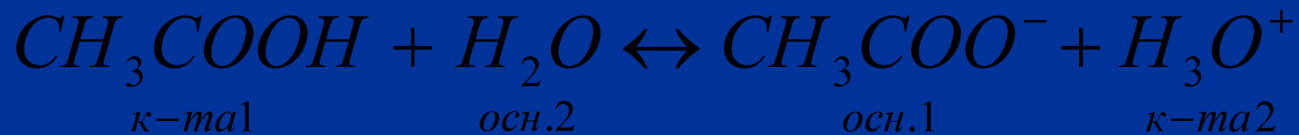
## 1. нейтрализация



## 2. гидролиз

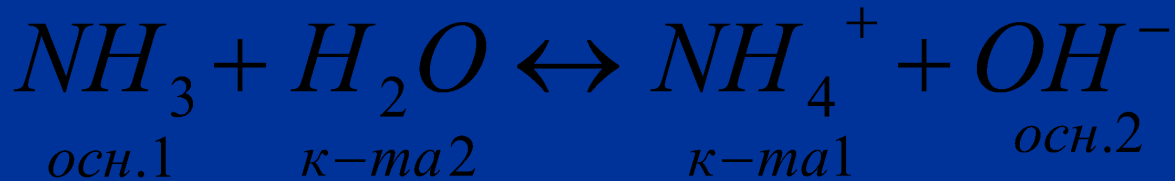
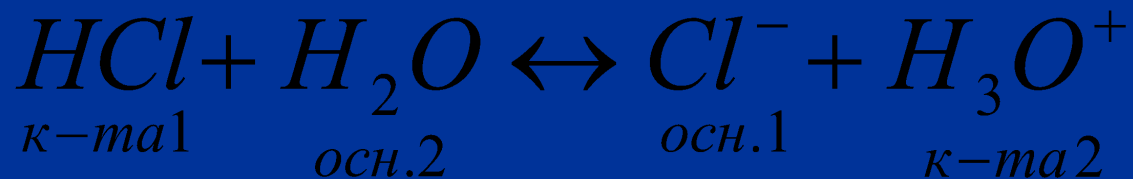


## 3. электролитическая диссоциация



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



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



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

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

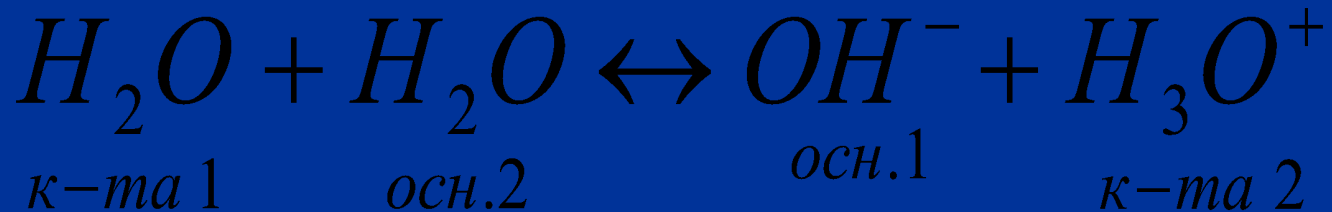
Условно считают, что соединение является кислотой или основанием если его  $K_a$  или  $K_b > 10^{-20}$  в данном растворителе.

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

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

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

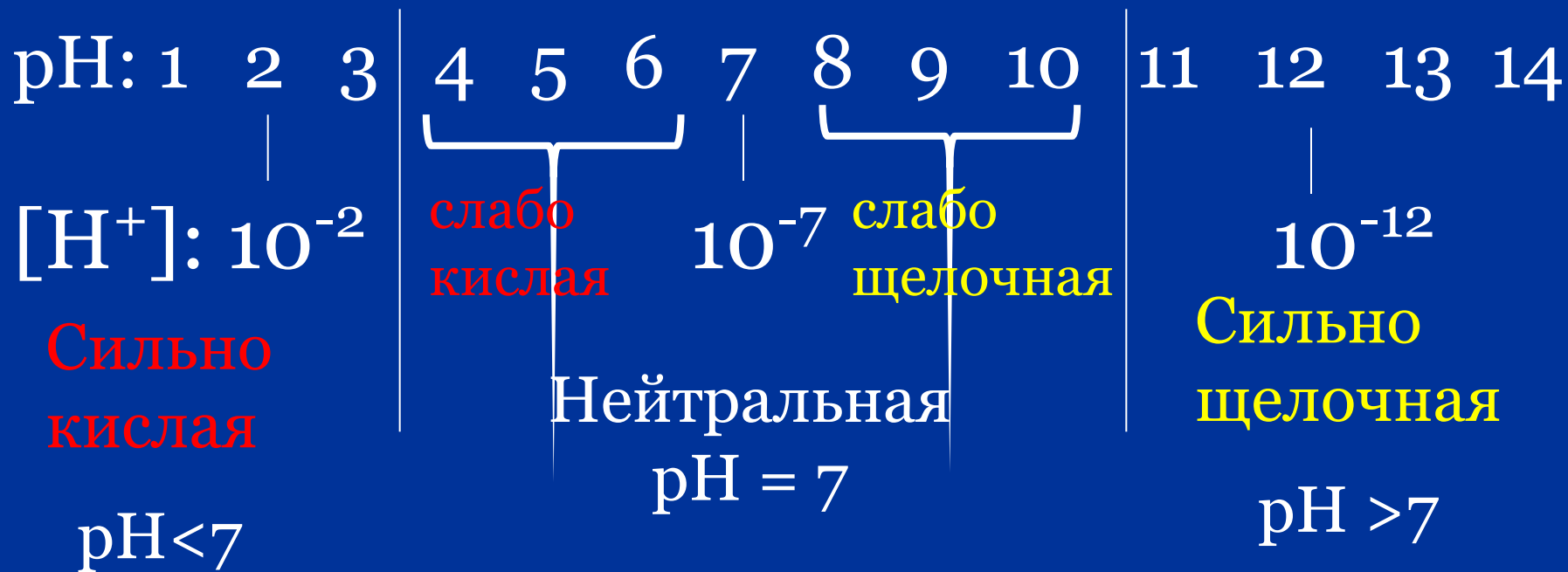
$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg a_{H^+}$$

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

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

$$pH + pOH = 14$$

# Шкала рН (25°С)



# Расчет рН растворов

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



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



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

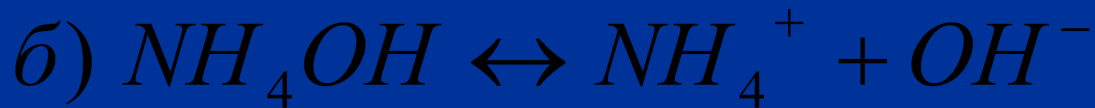
$$pH = 14 - pOH$$

## II. Слабых кислот и оснований



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

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



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

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

Если  $\alpha$  неизвестно:

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

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

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

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

$$pK = -\lg K_{\text{д}}$$

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

<b>жидкость</b>	<b>рН</b>
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:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$



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

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

$\text{NH}_4\text{OH}$  ← Слабое основание

$\text{NH}_4^+$  ← Сопряженная кислота

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

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ← Слабая кислота

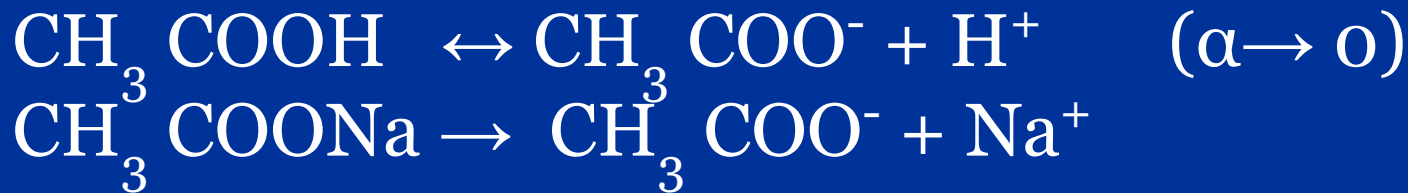
$\text{HPO}_4^{2-}$  ← Сопряженное основание

IV. Белковые :



# Расчет рН буферных систем

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



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

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

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

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

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

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

уравнение Гендерсона - Гассельбал(ь)ха

2. основной буфер:



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

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 Т, 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  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

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



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

**Вывод:** ...



# Буферная емкость

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

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

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

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

БЕ зависит:

- от абсолютных значений концентрации компонентов (влияет разбавление).

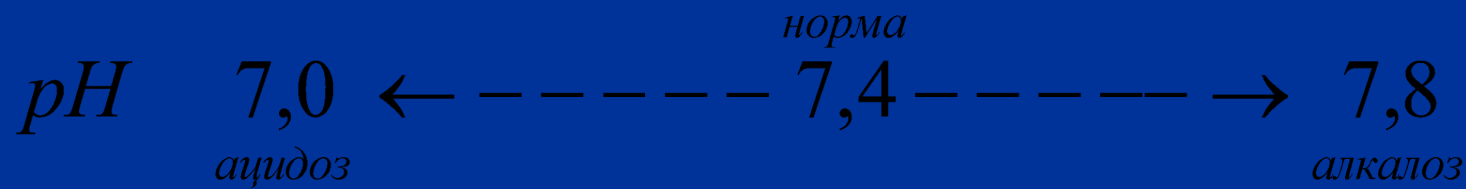
При разбавлении раствора БЕ уменьшается!

- 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

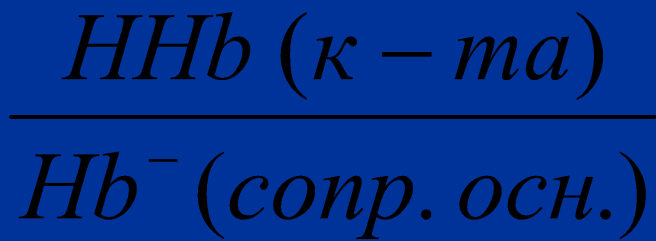


1. гидрокарбонатный буфер -  $\frac{H_2CO_3}{HCO_3^-}$

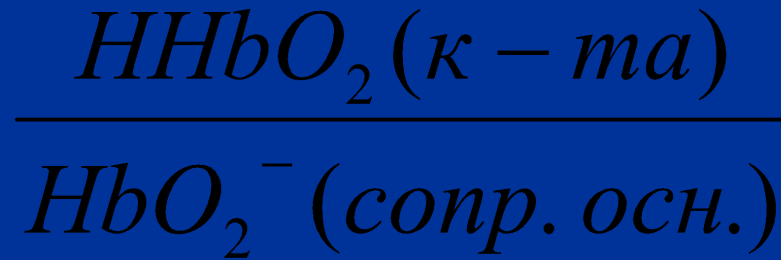
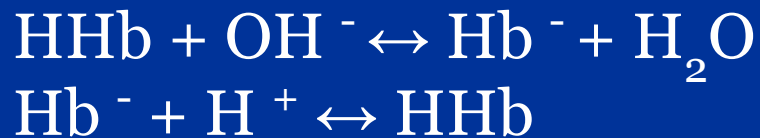
2. Белковый буфер-  $\frac{PtCOOH}{PtCOO^-}$

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

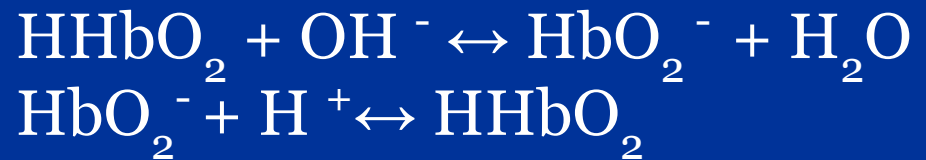
## 4. Гемоглобиновая буферная система



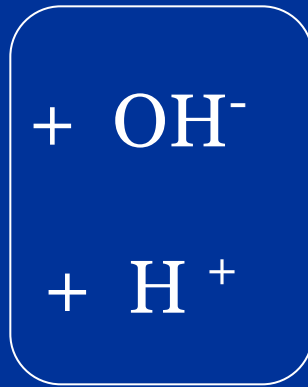
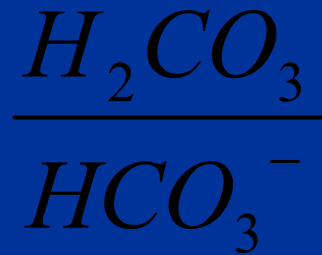
Гемоглобиновый буфер



Оксигемоглобиновый буфер



Плазма  
крови



из тканей

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

