

УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ.
КОЛЛИГАТИВНЫЕ
СВОЙСТВА.
БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

**Захарова Екатерина Константиновна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры химии**

ИСТОРИЯ



Сванте Август
Аррениус
1859-1927



Фридрих
Вильгельм
Оствальд
1853-1932

Из списка Нобелевских лауреатов

- 1901 г. – Вант-Гофф – первый Нобелевский лауреат, хим. кинетика, осмос
- 1903 г. – Аррениус – электролитическая теория, диссоциация
- 1909 г. – Оствальд – закон разведения
- 1925 г. – Зигмонди – коллоидная химия



Якоб Хендрик
Вант-Гофф
1852-1911



Рихард Адольф
Зигмонди
1865-1929

Раствор - гомогенная (однородная), устойчивая система переменного состава, состоящая из двух и более компонентов

Компоненты раствора

Растворитель



Растворенное вещество



МЕХАНИЗМ И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Энтальпийный фактор

Тепловой эффект процесса растворения:

$$\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{кр.р.}} + \Delta H_{\text{сольв.}}$$

$\Delta H_{\text{кр.р.}} > 0$ (эндотермический процесс)

$\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ (экзотермический процесс)

Если:

$\Delta H_{\text{кр.р.}} > \Delta H_{\text{сольв.}}$ $\Delta H_{\text{растворения}} > 0$ (эндотермический процесс)

$\Delta H_{\text{кр.р.}} < \Delta H_{\text{сольв.}}$ $\Delta H_{\text{растворения}} < 0$ (экзотермический процесс)

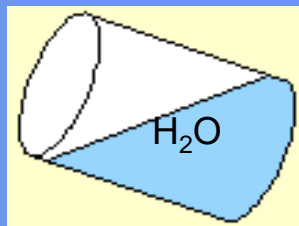
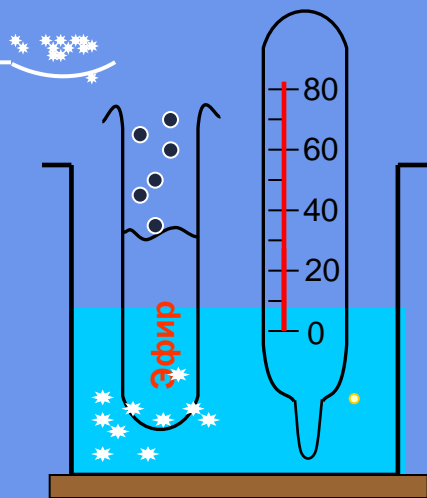
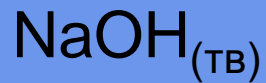
$\Delta H_{\text{кр.р.}} = 0$ $\Delta H_{\text{растворения}} = \Delta H_{\text{сольв.}} < 0$ (экзотермический процесс)

Энтропийный фактор

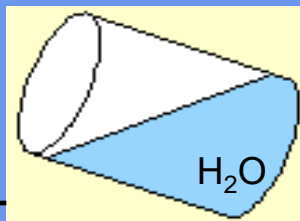
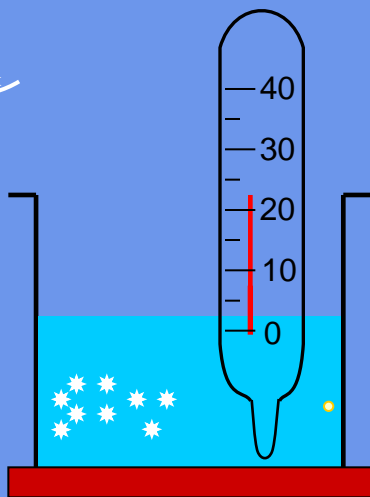
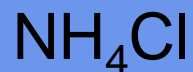
$\Delta S > 0$ при растворении твердых и жидких веществ

$\Delta S < 0$ при растворении газов

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРЕНИЯ



Экзотермическая
 $Q > 0$, $\Delta H < 0$



Эндотермическая
 $Q < 0$, $\Delta H > 0$

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

- *Электролиты –*
- *Электролитическая диссоциация –*

Теория электролитической диссоциации Аррениуса
– это теория растворов слабых электролитов

Полнота распада (сила электролита)
характеризуется 2 количественными величинами
– **степенью и константой диссоциации.**

Степень диссоциации (α) -

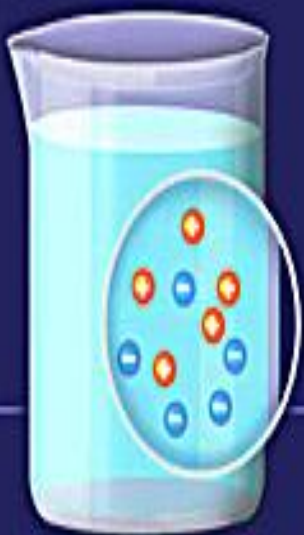
Степень диссоциации

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

В зависимости от α электролиты условно делят на:

$30\% < \alpha \approx 100\%$

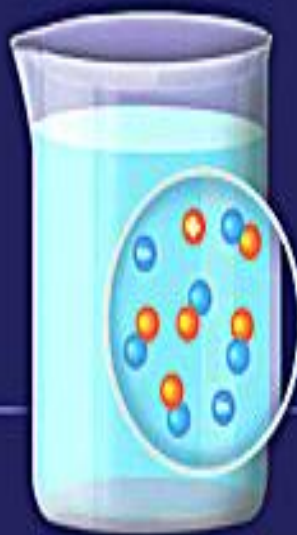
Сильные



Все соли; кислоты
(HCl , HNO_3 , H_2SO_4);
щелочи

$3\% \leq \alpha \leq 30\%$

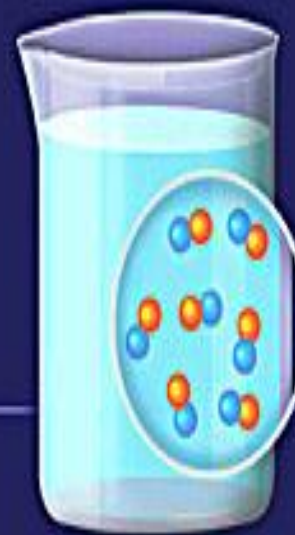
**Средней
силы**



Кислоты: H_2SO_3 , HF ,
 H_3PO_4

$\alpha < 3\%$

Слабые

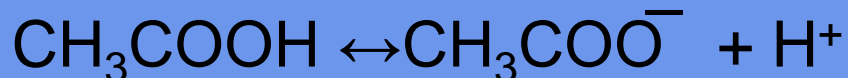


Кислоты: H_2S , H_2CO_3 ,
 CH_3COOH ; H_2O ;
 NH_4OH



Сванте Август
Аррениус

- Электролитическая диссоциация слабых электролитов, является обратимой реакцией, например:



- Константу равновесия такой реакции можно выразить уравнением:

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

- Константу равновесия применительно к реакции диссоциации называют **константой диссоциации ($K_{\text{Д}}$)**.

На практике используют показатель константы диссоциации (рК):

$$pK = -\lg K_{\text{Д}}$$

Чем больше рК, тем слабее электролит.

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ

Название	Формула	K_a	pK_a
Фтористоводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Масляная	$CH_3CH_2CH_2COOH$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,82
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Аминоуксусная	NH_2CH_2COOH	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0

Связь константы диссоциации и степени диссоциации (закон разведения Оствальда)

$$K_{дис} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$



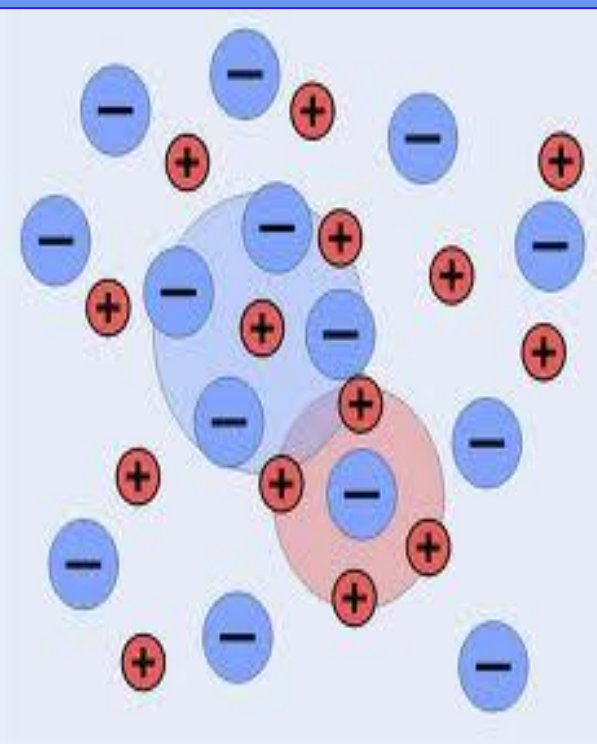
Вильгельм Фридрих
Оствальд

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

$$K_{дис} = \alpha^2 \cdot C$$

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

1. Сильные электролиты диссоциируют полностью, т.е. $\alpha \approx 1$, молекул электролита нет. Поэтому α и K_d к сильным электролитам неприменимы.



2. При увеличении концентрации число ионов в растворе увеличивается, сила взаимодействия их между собой и с растворителем возрастает, что приводит к снижению подвижности ионов и создает эффект уменьшения их концентрации.

Количественно влияние межмолекулярного взаимодействия характеризуют:

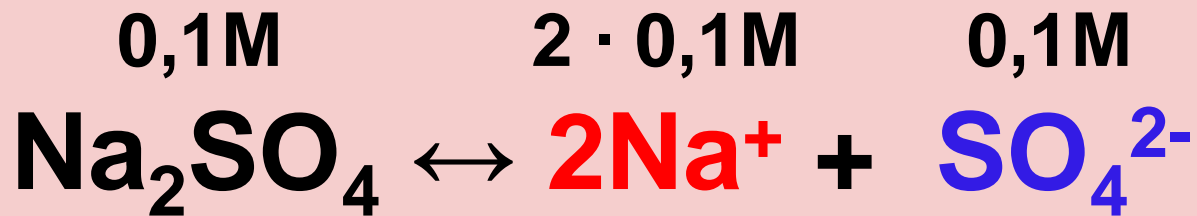
Активность иона (a) – эффективная концентрация иона;

Коэффициент активности (γ) - мера отклонения активности иона от его истинной концентрации.

$$a = C \cdot \gamma$$

- В разбавленных растворах $\gamma = 1$, тогда $a = C$.
- Коэффициент активности иона (γ) зависит:
 - ✓ температуры;
 - ✓ общей концентрации всех ионов в растворе (ионной силы раствора – ввел Г.Льюис)

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1\text{M}$$



$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3 \text{ моль/л}$$

Уравнение Дебая-Хюккеля устанавливает связь между γ и I

$$\lg \gamma = -0,5 \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{I}$$

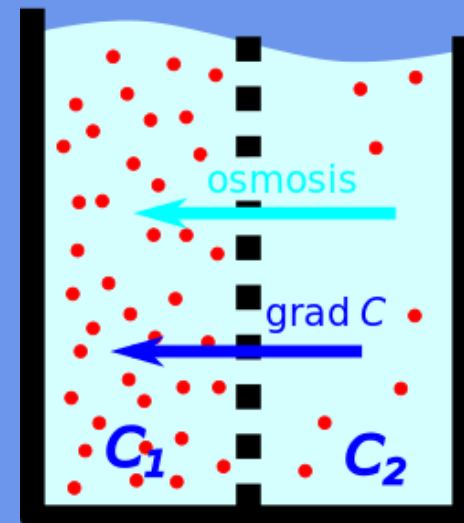
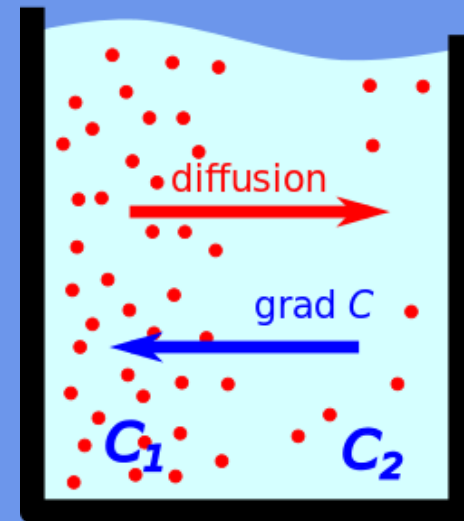
КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Реальный раствор –

Идеальный раствор –

Диффузия –

Осмоз –



ВИДЫ ДИФФУЗИИ В ОРГАНИЗМЕ

Диффузия через клеточную мембрану:

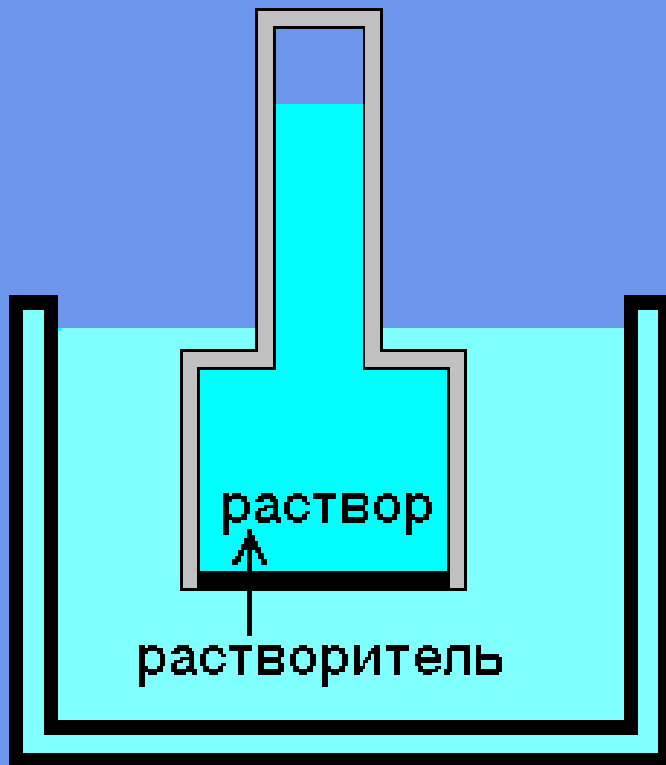
- *Пассивная* – ей подвергаются низкомолекулярные вещества, растворимые в клеточной мембране
- *Облегченная* – вещества образуют промежуточные комплексы с интегральными белками
- *Активный транспорт* (активная диффузия) – происходит с затратой энергии
- *Работа K/Na насоса*

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

- 1. Осмотическое давление
- 2. Понижение давления насыщенного пара
- 3. Понижение температуры замерзания
- 4. Повышение температуры кипения

Эти свойства растворов зависят только от количества частиц растворенного вещества!!!

1. ОСМОС И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ



- Осмотическое давление
–
- Онкотическое давление
–

Движущая сила процесса –
увеличение S ,
выравнивание
концентрации

ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА ДЛЯ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

- Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа занимало тот же объем, что и раствор

$$\pi = CRT,$$

π – осмотическое давление

C – молярная концентрация (моль/л)

R – универсальная газовая постоянная

T – абсолютная температура, К

ЗНАЧЕНИЕ ОСМОСА ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- Тургор –
- Подъем воды в стебле растения
- Рост клетки

ИЗОТОНИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ

- Растворы, обладающие при одинаковых условиях одинаковым осмотическим давлением

Изотоническими по отношению к плазме крови являются физиологический раствор (0,9% раствор NaCl) и 5% раствор глюкозы

Осмоляльность – общее количество осмотически активных частиц в растворе, моль/кг растворителя

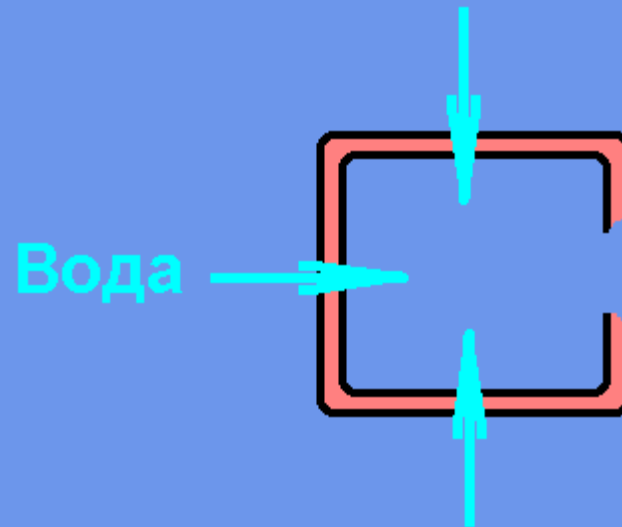
0,1 моль/кг NaCl и 0,2 моль/кг глюкозы – изотоничны. Осмоляльность их равна 0,2 моль/кг

ГИПОТОНИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ

- Растворы, осмотическое давление которых ниже осмотического давления другого раствора

Лизис

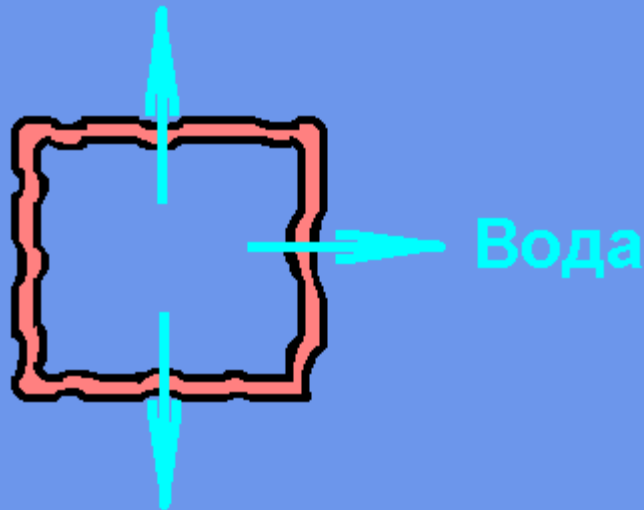
Гемолиз



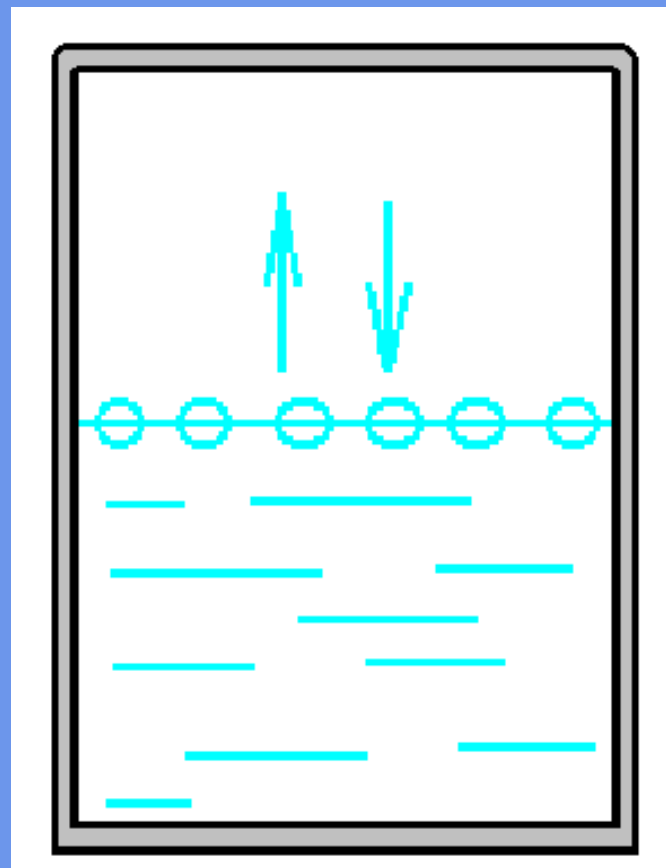
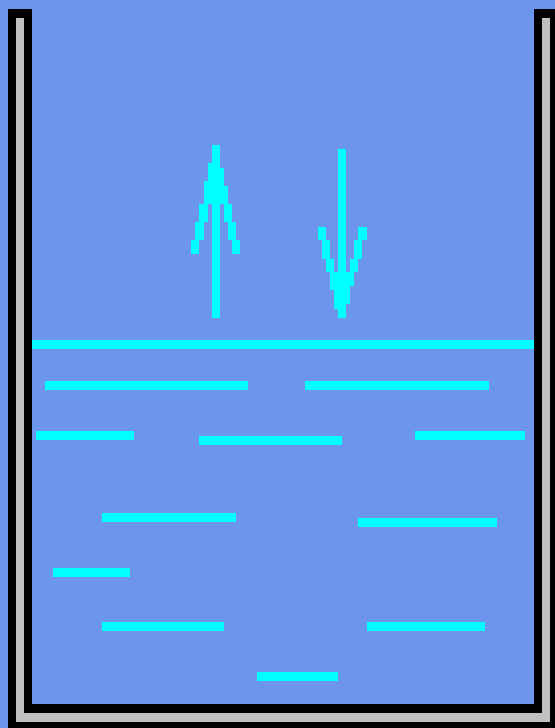
ГИПЕРТОНИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ

- Растворы с более высоким осмотическим давлением по сравнению с другим раствором

Плазмолиз



2. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА



ЗАКОН РАУЛЯ

- Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N$$

P_0 – давление пара над чистым растворителем,

P – давление пара над раствором,

N – мольная доля растворенного вещества

$$N = \frac{\nu}{\nu + \nu_0}$$

ν – число моль растворенного вещества,

ν_0 – число моль растворителя

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА РАУЛЯ

- Растворы **кипят** при более **высокой** температуре, чем чистый растворитель
- Растворы **замерзают** при более **низкой** температуре, чем чистый растворитель

3. ЗАМЕРЗАНИЕ И КИПЕНИЕ РАСТВОРОВ

$$\Delta t_{\text{кипения}} = t_{\text{к р-ра}} - t_{\text{к р-ля}},$$

$$\Delta t_{\text{замерзания}} = t_{\text{з р-ля}} - t_{\text{з р-ра}},$$

$$\Delta t_{\text{кипения}} = E \cdot C_m,$$

$$\Delta t_{\text{замерзания}} = K \cdot C_m$$

C_m – моляльность раствора,

E – эбулиоскопическая постоянная,

K – криоскопическая постоянная

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ Е И К

Вещество	К	Е
Вода	0,52	1,86
Бензол	2,57	5,10
Уксусная кислота	3,07	3,90

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

- Эбулиометрия –
- Криометрия –
- Осмометрия –

$$C_m = \frac{m}{M \cdot m_{p\text{-ля}}}; \quad \Delta t_k = E \cdot C_m; \quad M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{\Delta t_k \cdot m_{p\text{-ля}}}$$

РАСЧЕТ pH КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Кислоты

сильные

$$pH = - \lg C_{к-та}$$

слабые

$$pH = - \lg(\alpha \times C_{к-та}) \text{ или}$$
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \lg C_{к-та}),$$

где $pK_a = - \lg K_a$

Основания

сильные

$$pH = 14 + \lg C_{осн}$$

слабые

$$pH = 14 + \lg(\alpha \times C_{осн}) \text{ или}$$
$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_b - \lg C_{осн}),$$

где $pK_b = - \lg K_b$

КИСЛОТНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Жидкость человеческого организма	Вероятное значение pH	Колебания
Желудочный сок	1.65	0.9–2.0
Моча	5.8	5.0–6.5
Кровь (плазма)	7.36	7.25–7.44
Слюна	6.75	5.6–7.9
Пот	7.4	4.2–7.8
Спинно-мозговая жидкость	7.6	7.35–7.8
Слезная жидкость	7.7	7.6–7.8
Сок поджелудочной железы	8.8	8.6–9.0

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

- **Буферные растворы –**

- 1) Растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$);
- 2) Растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$);
- 3) Растворы, содержащие соли многоосновных кислот ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$).
- 4) Растворы амфолитов (аминокислот, белков).

МЕХАНИЗМ ПОДДЕРЖАНИЯ РН

Рассмотрим ацетатный буферный раствор:

- $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$;
- $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$.

+ H^+ :



+ OH^- :



рН буферных растворов рассчитывается *по формулам Гендерсона – Гассельбаха*:

Для кислого буфера:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{к-та}}}{C_{\text{соль}}}$$

Для основного буфера:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соль}}}$$

БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ

- *Буферная емкость раствора –*
- *Буферная ёмкость (В) –*
- *Буферная емкость по кислоте (моль/л или ммоль/л):*

$$B_a = \frac{n(1/zHA)}{\Delta pH \cdot V_{буф}} = \frac{C_{N(к-та)} \cdot V_{(к-та)}}{\Delta pH \cdot V_{буф}}$$

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ КРОВИ

Нормальное значение рН плазмы крови $7,40 \pm 0,05$.

Буферная система крови	Относительный вклад, % (нахождение)
Гидрокарбонатная	53 (плазме и эритроцитах)
Гидрофосфатная	5 (плазме и эритроцитах)
Гемоглобиновая	35 (эритроцитах)
Белковая	7 (плазме)

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ОРГАНИЗМА (КОС)

Для оценки состояния буферных систем и выяснения причин сдвигов КОС предложены следующие показатели, которые определяются с помощью микрометода Аструпа:

- V_a - буферная емкость по кислоте: крови – 0,05 моль/л; плазмы – 0,03 моль/л; сыворотки – 0,025 моль/л;
- рН - концентрация водородных ионов - в норме 7,35-7,45.
- pCO_2 - парциальное давление CO_2 - в норме 40 ± 5 мм. рт. ст,
- SB — стандартный бикарбонат, содержание HCO_3^- в крови при стандартных условиях — в норме $24,4 \pm 3$ ммоль/л.
- BB — буферные основания, общее содержание в крови всех буферных оснований — в норме 42 ± 3 ммоль/л.
- BE — избыток (или дефицит) буферных оснований, показывает изменение BB по сравнению с нормой — в норме ± 3 ммоль/л.

АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

$B_a < \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx \text{норма}$

$pH < \text{норма}$

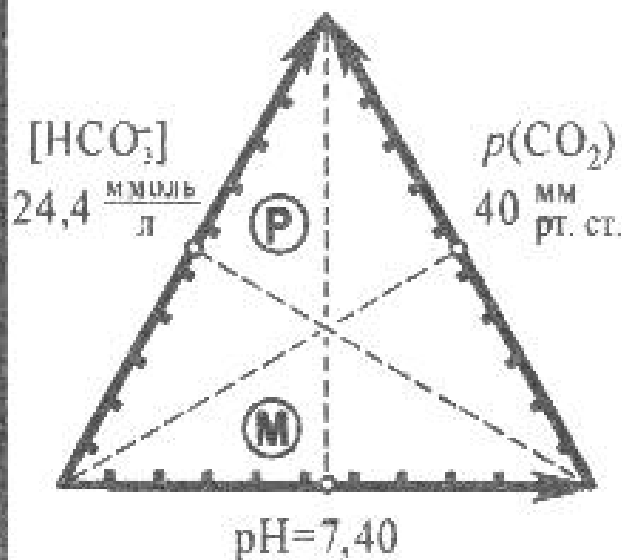
МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (М)

$pH \leq \text{норма}$
накопление нелетучих кислот
 $c(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$
 $p(\text{CO}_2) < \text{норма}$
 $BE < \text{норма}$

Причины:

- кислородное голодание тканей;
- нарушение функции почек;
- диарея (понос);
- диабет

$[\text{донор протона}] > \text{норма}$



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЦИДОЗ (Р)

$pH \leq \text{норма}$
накопление летучей кислоты (CO_2)
 $c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$
 $p(\text{CO}_2) > \text{норма}$
 $BE > \text{норма}$

Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$V_a >$ норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx$ норма

$pH >$ норма

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (М)

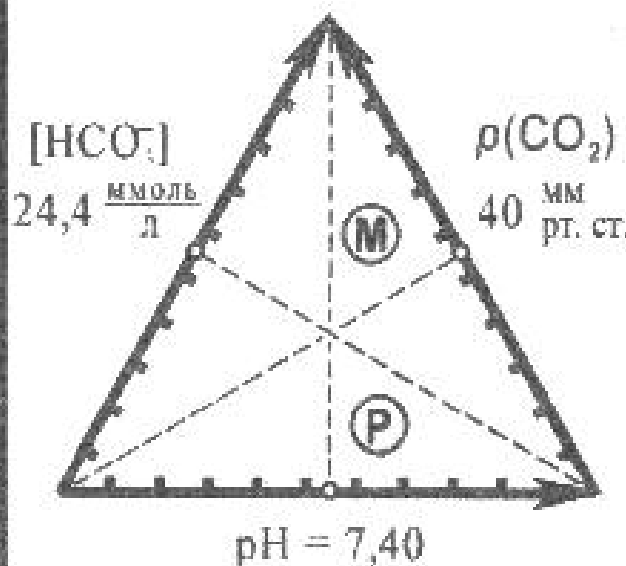
$pH \geq$ норма
удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований

$c(\text{HCO}_3^-) >$ норма
 $p(\text{CO}_2) >$ норма
 $BE >$ норма

Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

[донор] < норма
[протона]



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (Р)

$pH \geq$ норма
удаление летучей кислоты (CO_2)
 $c(\text{HCO}_3^-) <$ норма
 $p(\text{CO}_2) <$ норма
 $BE <$ норма

Причины:

- разрежение воздуха;
- гипервентиляция легких;
- чрезмерное возбуждение дыхательного центра

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ СЛЮНЫ:

- гидрокарбонатная – основная – до 80% .
- фосфатная
- белковая.
- Значение рН слюны существенно влияет на ее насыщенность Ca^{2+} и PO_4^{3-} .
- Снижение рН до 6 приводит к резкому уменьшению содержания Ca^{2+} и PO_4^{3-} и слюна теряет свои минерализующие свойства и инициируется развитие кариозного процесса. Слюна начинает играть роль деминерализующего фактора.
- У кариесрезистентных людей $\text{pH} > 7,2$.

- Благодарю за внимание