



# Растворы электролитов и неэлектролитов.

# 1. Вода- универсальный растворитель и загадка природы...

Существование межмолекулярных водородных связей определяет аномальные физические свойства воды:

1. Высокая теплоемкость –  $3,94 \text{ кДж/мольС}$   
(железо  $0,457 \text{ кДж/мольС}$  )
2. Высокая температура кипения
3. Большая теплота испарения –  $2260 \text{ кДж/кг}$   
(этанол  $905 \text{ кДж/кг}$  , ртуть  $282 \text{ кДж/кг}$  )
4. Высокое поверхностное натяжение
5. Низкая вязкость
6. Более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом
7. Высокая диэлектрическая проницаемость



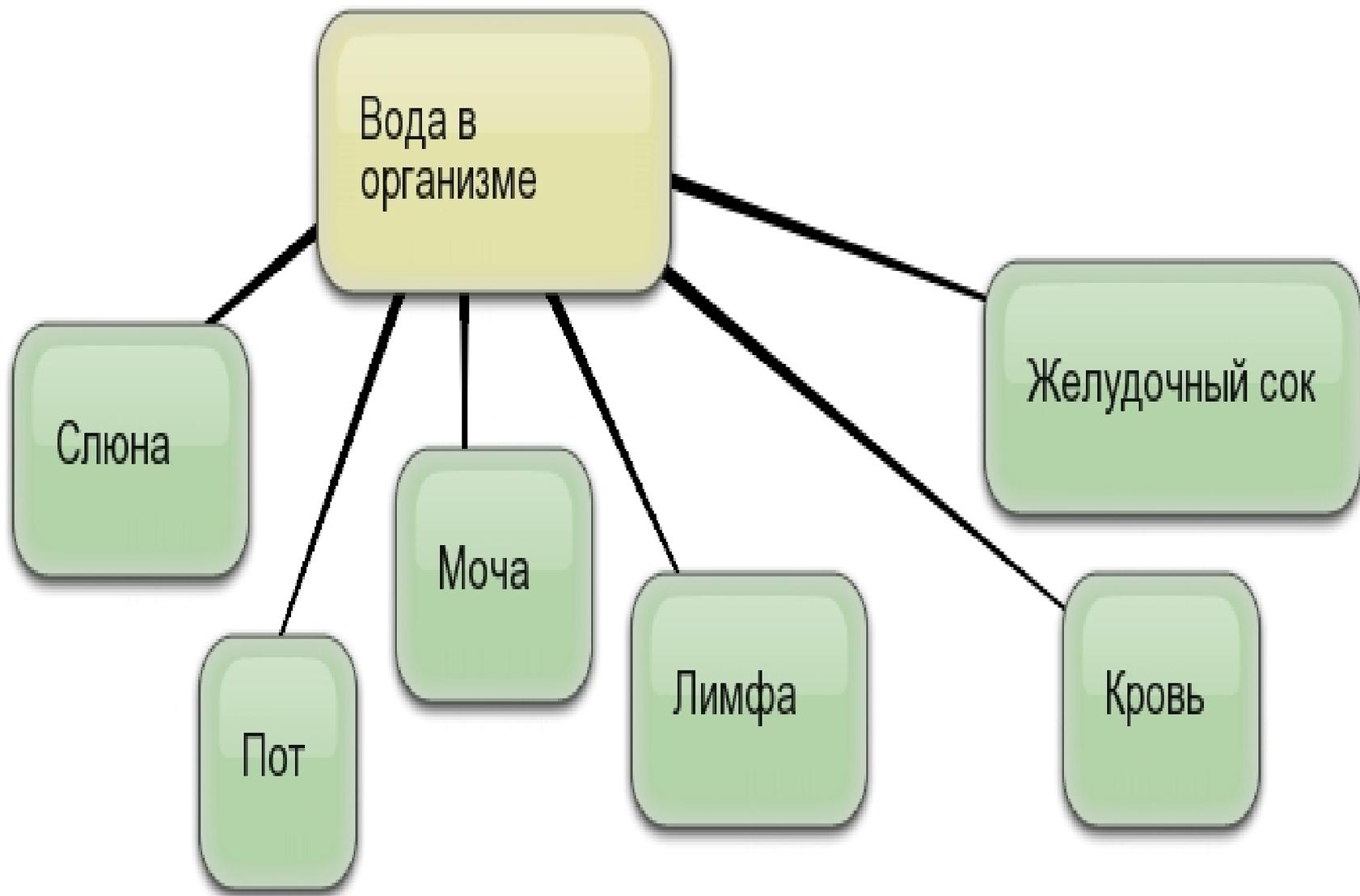
Количество примесей в пресных водах обычно лежит в пределах от 0,01 до 0,1% (масс.).

Морская вода содержит 3,5% (масс.) растворенных веществ, главную массу которых составляет хлорид натрия (поваренная соль).

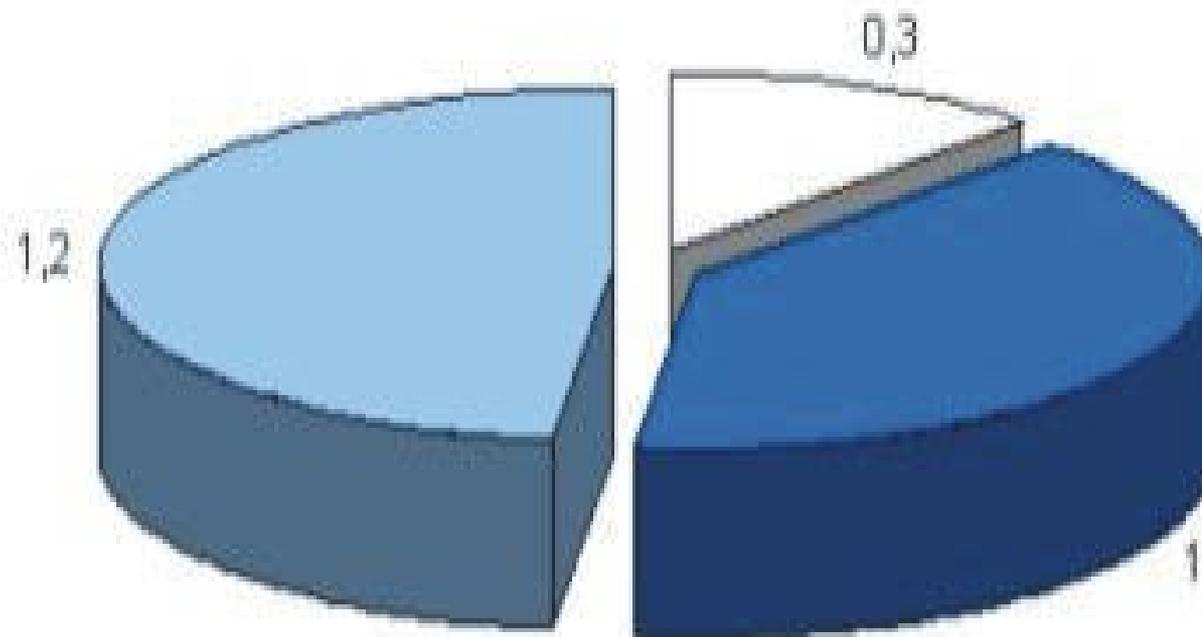
# ВОДА

Соотношение содержания воды (в %) к весу тела в зависимости от возраста и пола





## Пути поступления воды в организм



□ Образуется в организме    ■ Поступает из пищи    □ Поступает в виде жидкости



НПЦ ПромВодОчистка

# 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. (концентрация белка выше во внутрисосудистой жидкости)

# ПОТРЕБЛЕНИЕ ВОДЫ.

- Житель Древнего Рима тратил в сутки 5 литров воды, а житель современного города тратит в сутки – 600 – 800 литров.
- Огромное количество пресной воды требуется на производстве (1 сковородку – надо затратить 25 литров воды, чтобы вырастить пшеницу и испечь всего лишь одну булку надо 200 литров воды, на производство 1 тонны бумаги надо 1000 тонн пресной воды).

# В биохимических процессах вода выступает как :

1. Растворитель
2. Реагент
3. Продукт реакции

# 1. Вода- универсальный растворитель

*Растворимость* вещества показывает, сколько вещества в граммах может раствориться в 1 л воды или сколько вещества в граммах может раствориться в 100 г растворителя.

Отношение массы вещества, образующего насыщенный раствор при данной температуре, к объему растворителя называется *растворимостью* этого вещества или *коэффициентом растворимости*.



К *идеальным разбавленным* растворам относятся растворы с концентрацией меньше 1 моль на 1000 г растворителя.

*Идеальные концентрированные* растворы образуют вещества, близкие по физическим и химическим свойствам; между молекулами компонентов не происходит каких-либо взаимодействий химического характера.

Образование таких растворов не сопровождается тепловыми эффектами или изменением объема.

*Реальными* называются растворы, которые не подчиняются законам идеальных растворов. Обычно они составлены из компонентов с различными свойствами, строением молекул и силами взаимодействия между молекулами компонентов.

Образование таких растворов сопровождается изменением объема и тепловыми эффектами. С уменьшением концентрации реального раствора его свойства приближаются к свойствам идеального раствора.

## 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



# Теория электролитической диссоциации (ТЭД) электролитов Аррениуса.

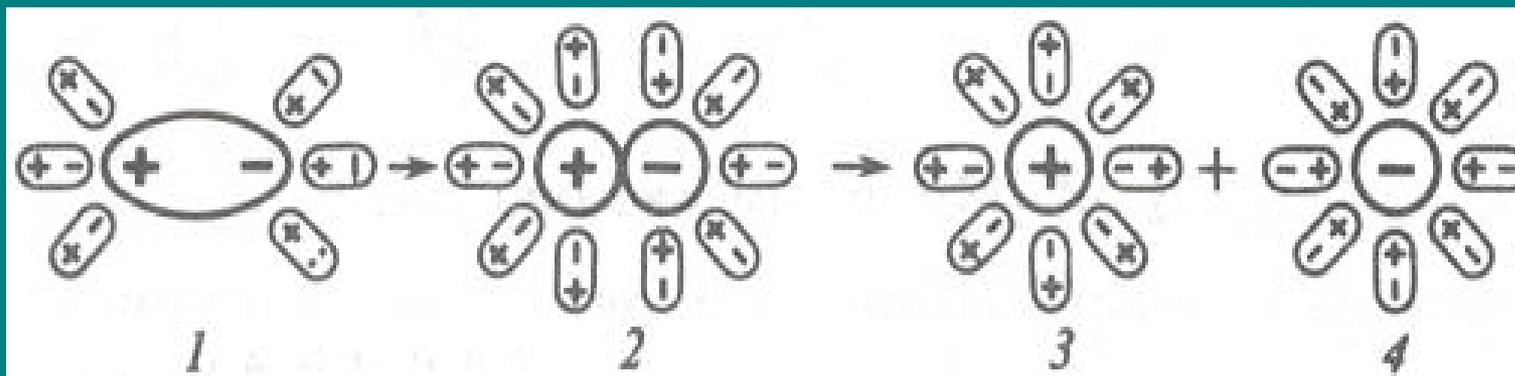
Вещества по способности к диссоциации:

Неэлектролиты (не диссоциируют в растворе)

Электролиты (диссоциируют в растворе на ионы):

Сильные

Слабые



# РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ



Константа равновесия данной реакции:

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

$K_{\text{дис.}}$  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.



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

$C$  - 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



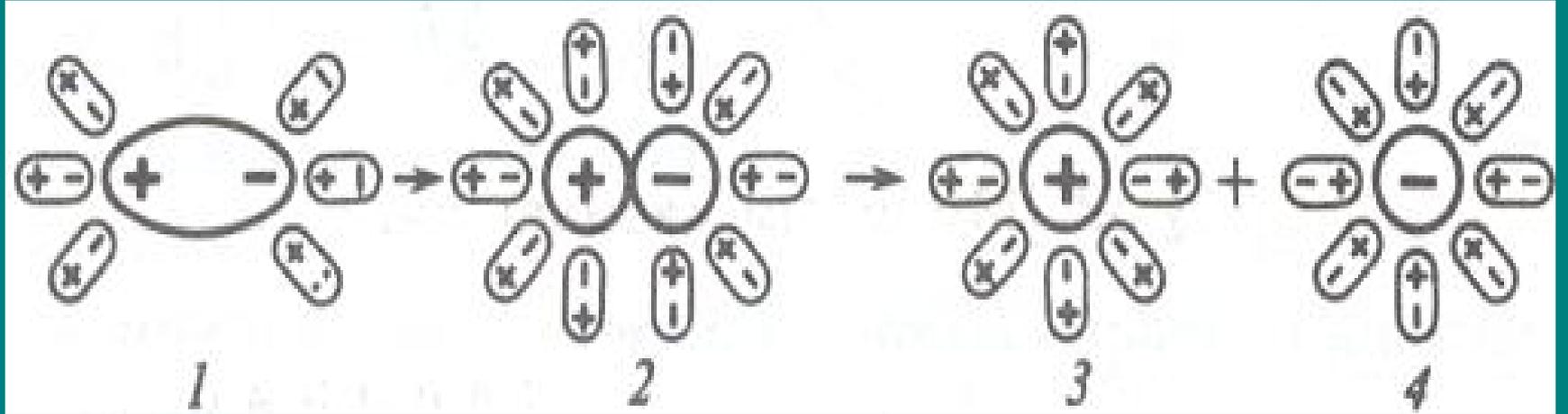
$$K_{\text{д}} = C \cdot \alpha^2$$

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

**закон разведения Оствальда** (1888 г.) – при разведении (разбавлении) степень диссоциации слабых электролитов повышается

# 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 это та концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же термодинамическими свойствами, что и данный реальный раствор и имеет размерность (моль/л).

$$a = f_a \cdot C$$

молярная  
концентрация

**Коэффициент активности** - мера отклонения реальных (практических, экспериментальных) параметров от идеальных

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

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 ( $\mu, \varepsilon$ )

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

**Ионная сила раствора ( $I$ )** - является мерой интенсивности электрического поля, возникающего в результате наличия ионов в растворе, т.е. эта величина определяет электростатическое взаимодействие раствора

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

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.

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

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

# Диссоциация воды. Ионное 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

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

*В чистой воде  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль / л*  
*(нейтральная среда)*

*$[H^+] > [OH^-], [H^+] > 10^{-7}$  моль / л*  
*(кислая среда)*

*$[H^+] < [OH^-], [H^+] < 10^{-7}$  моль / л*  
*(щелочная среда)*

# Водородный показатель (pH)

1909 г. Серенсен

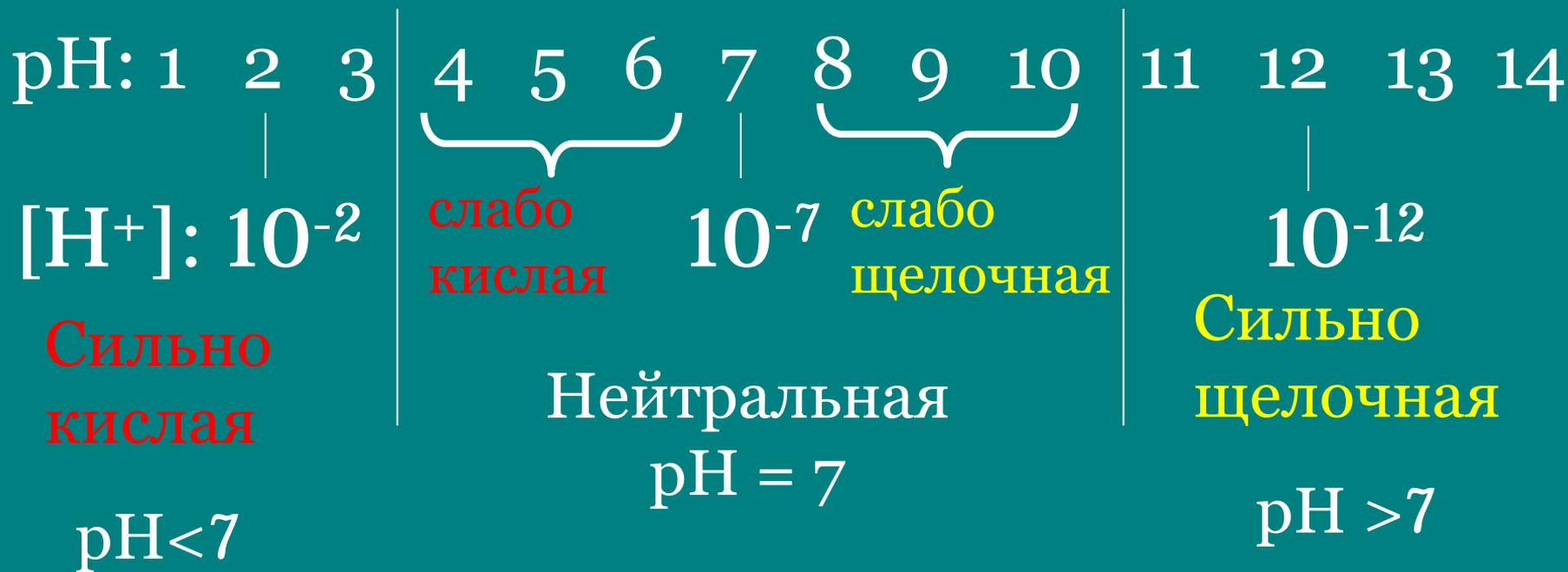
$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg a_{H^+}$$

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

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

$$pH + pOH = 14$$

# Шкала pH (25°C)



# 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.

# 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.

# 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



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

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



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

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

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

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

# 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 :  $\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{HCO}_3^-}$



# 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:** ...

# 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 - Гассельбаха

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!

# Буферная емкость

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

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

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

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

БЕ зависит:

- от абсолютных значений концентрации компонентов (влияет разбавление).

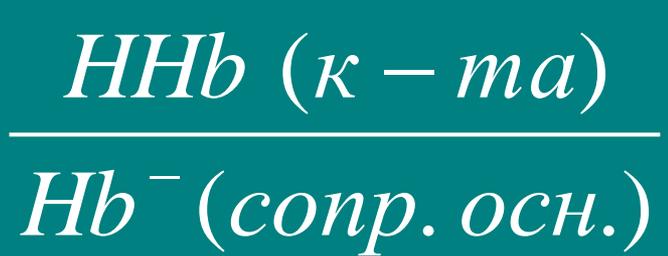
При разбавлении раствора БЕ уменьшается!

- от соотношения концентраций компонентов

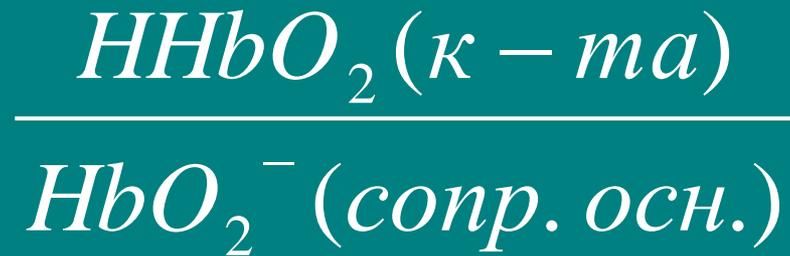
Максимальная устойчивость рН для тех буферов, у которых концентрации компонентов равны.



## 4. Гемоглобиновая буферная система



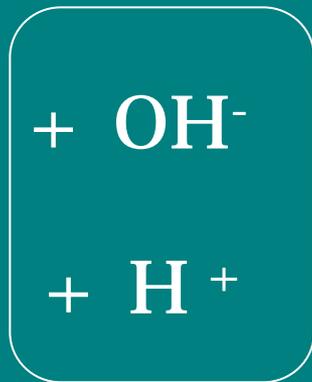
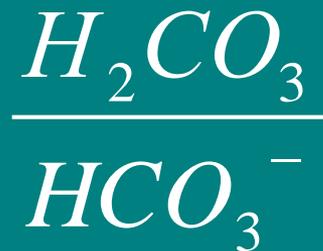
Гемоглобиновый буфер



Оксигемоглобиновый буфер



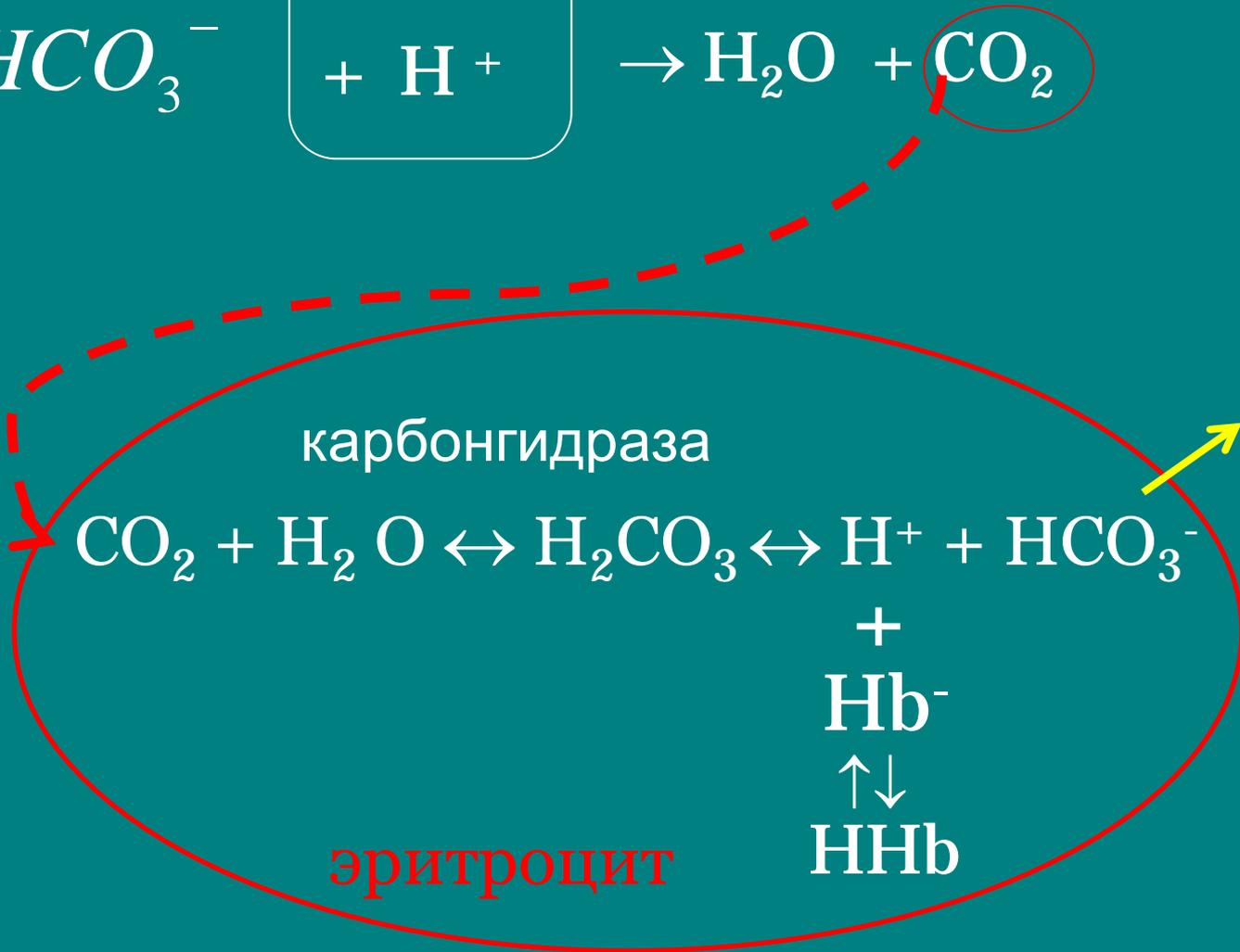
Плазма  
крови



карбонгидраза



эритроцит



# Растворимость газов

Газ + жидкость  $\leftrightarrow$  нас. р-р газа

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

растворимость  
газа (г/л)

Парциальное давление  
газа -...

константа Генри (const  
растворимости)



# Кессонная болезнь





# Закон Сеченова

Растворимость газа в  
чистой воде

Эмпирич.  
const

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

Концентра  
ция р-ра

Растворимость газа в р-ре  
электролита