



Коллигативные свойства растворов

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

$$\Delta t_{\text{кип.}} = E \cdot b$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K \cdot b$$

E - эбулиоскопическая постоянная,

K - криоскопическая постоянная,

b - моляльность раствора.

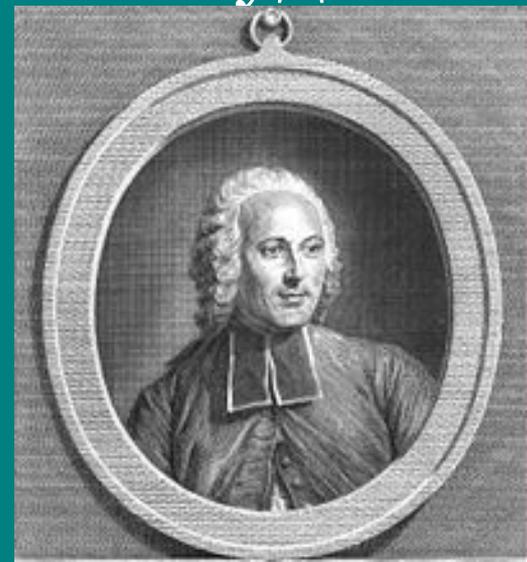
Для H_2O : $E = 0,53 \text{ кг}\cdot\text{град} / \text{моль}$,

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

Осмоз и осмотические явления в биологических системах

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

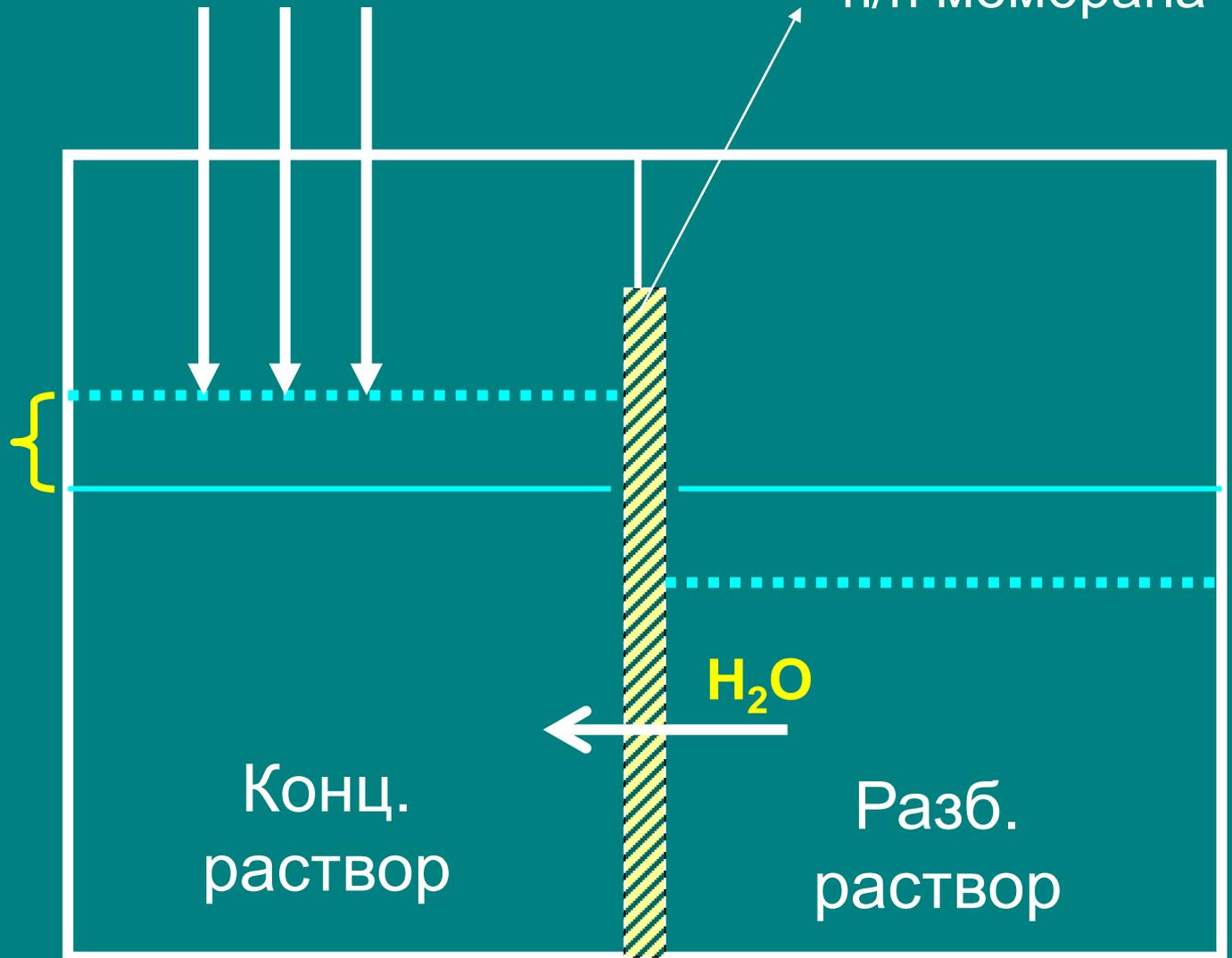
**Jean-Antoine
Nollet**



Осмотическое давление

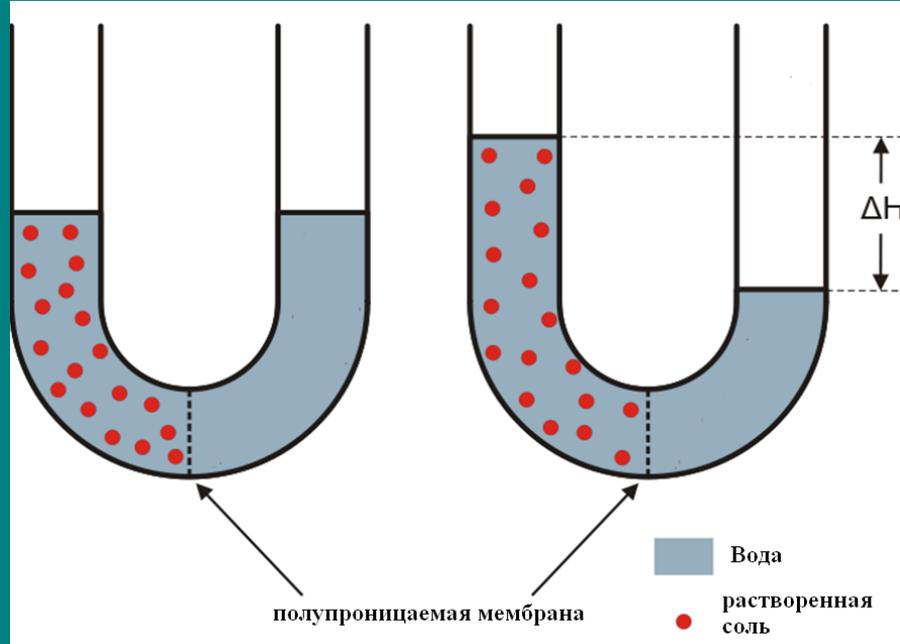
п/п мембрана

Уровень
жидкости
повысится



Конц.
раствор

Разб.
раствор



В 1886 г. Вант-Гофф экспериментально установил, что

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

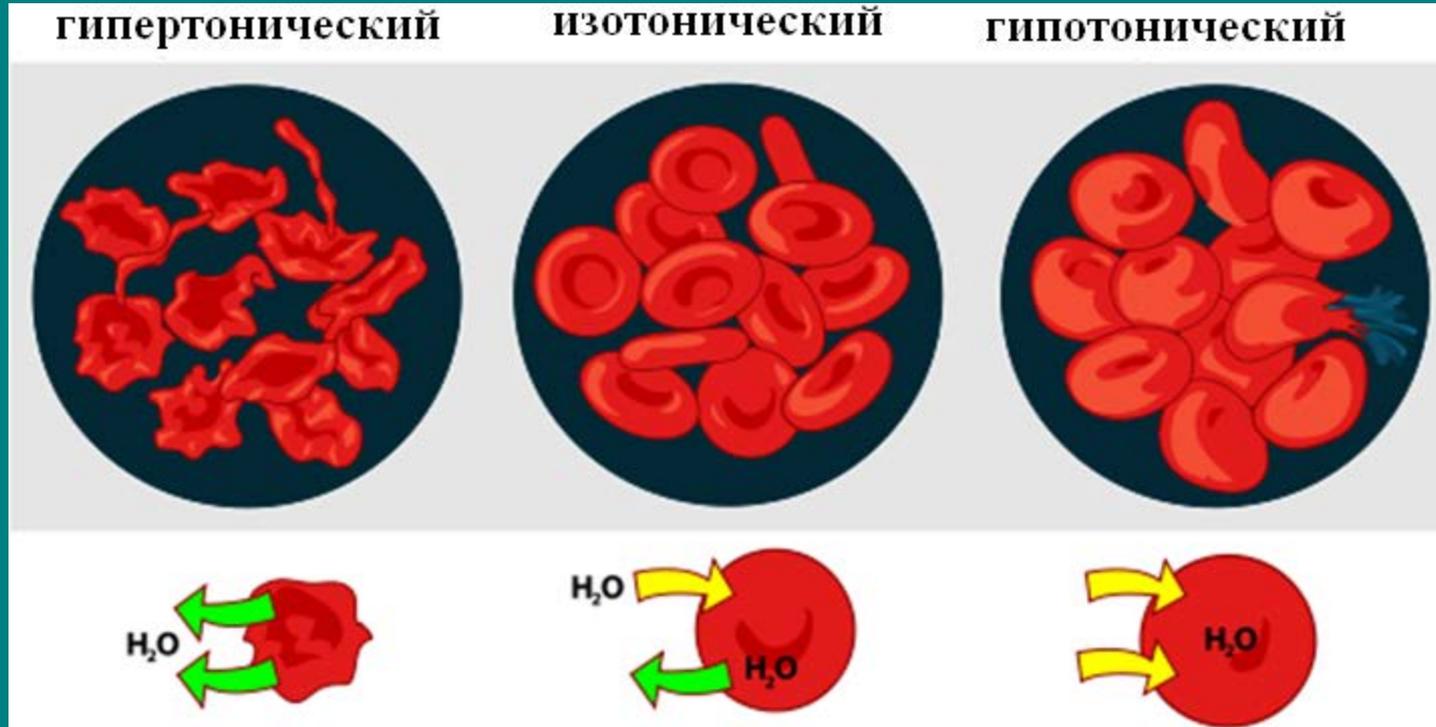
$$C_M = \frac{n_B}{V_{p-ра}} = \frac{m_B}{M \times V_{p-ра}} \quad [\text{МОЛЬ/Л}]$$

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

Другие физиологические растворы:

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

Эритроциты в условиях нарушения изотоничности среды



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

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

Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

1. $P_{осм} = C_m \cdot R \cdot T$

Только для р-ров
неэлектролитов

2. $P = P_0 \cdot N_s$

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 ($i > 1$)

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

$$P = i \cdot P_0 \cdot N_s$$

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

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

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

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;

α - 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



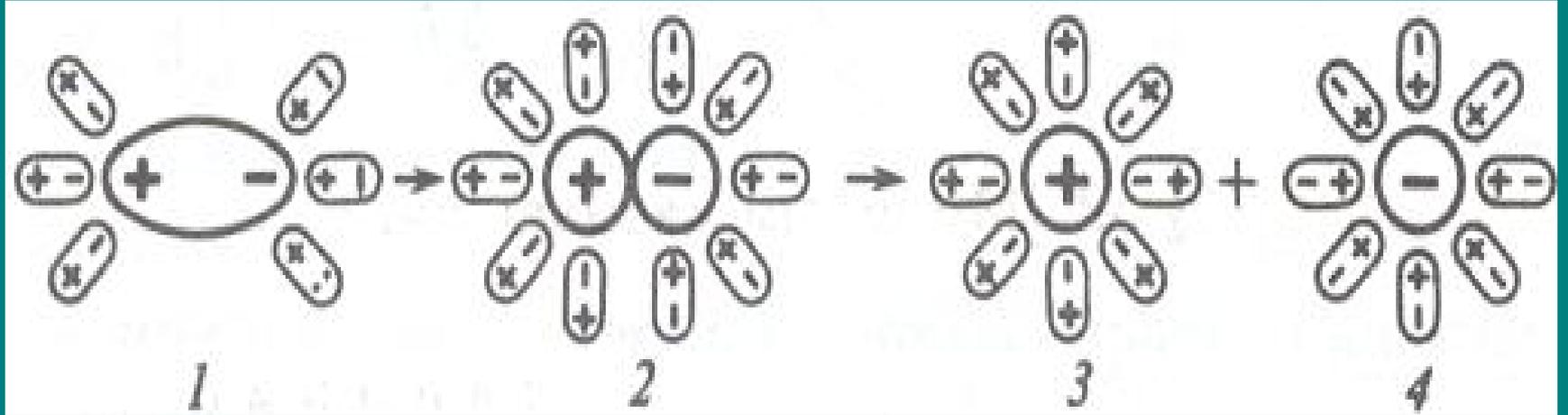
$$K_{\text{д}} = C \cdot \alpha^2$$

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

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 α , ни K_d к сильным электролитам неприменимы.
2. В растворах за счет сильного ион-дипольного взаимодействия с молекулами H_2O образуются гидратные оболочки иона.
3. Сильное ион-ионное взаимодействие создает ионные атмосферы (каждый гидратированный ион окружен гидратированными ионами противоположного заряда).



Активность (a) – это 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 (μ, ε)

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

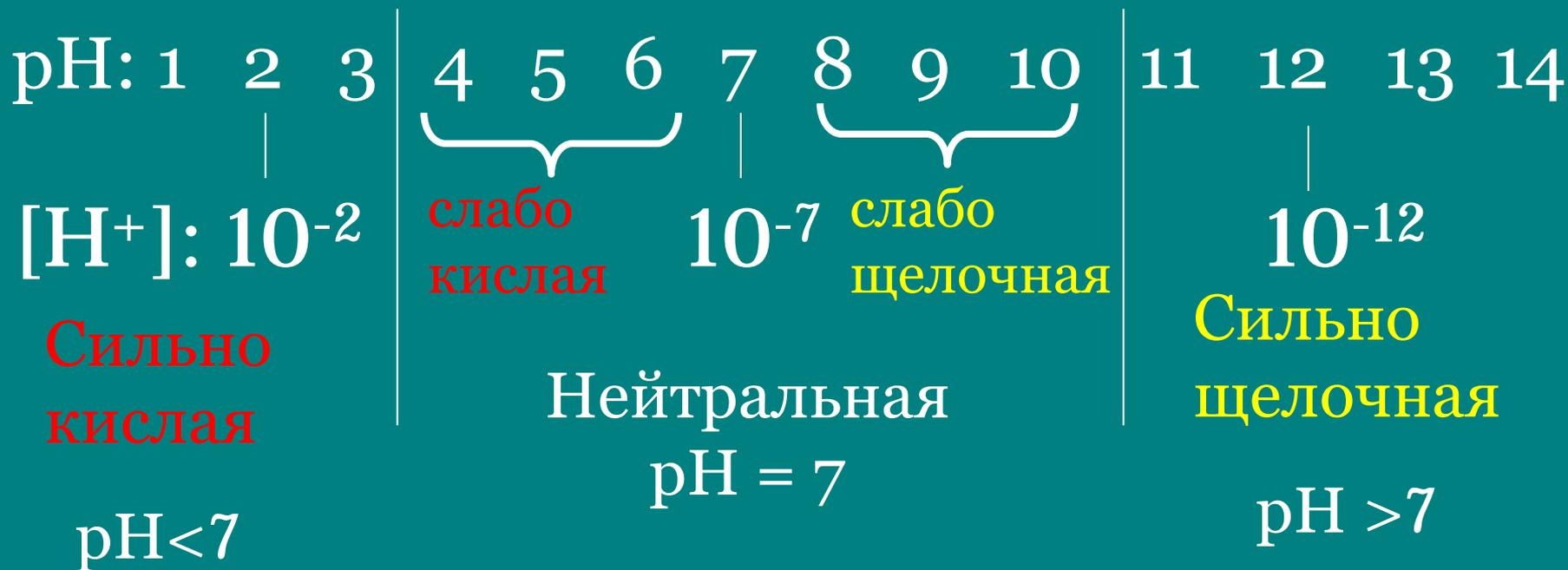
$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg a_{H^+}$$

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

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

$$pH + pOH = 14$$

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



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

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



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

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

Если α 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

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

Буферные системы -...

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

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

Классификация буферных систем

I. кислотные:

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

CH_3COOH ← Слабая кислота

CH_3COO^- ← Сопряженное
основание

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

Механизм действия буферных систем



буфер



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

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



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

Вывод: ...

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.

Буферные системы крови

Пределы изменения рН крови совместимые с жизнью $7,4 \pm 0,05$

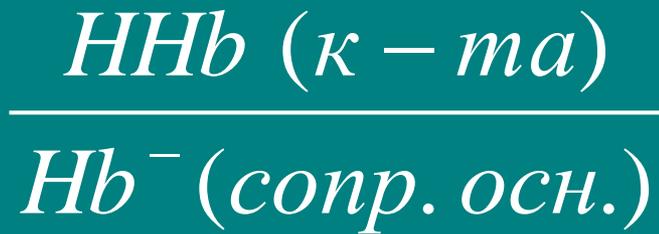


1. гидрокарбонатный буфер - $\frac{H_2CO_3}{HCO_3^-}$

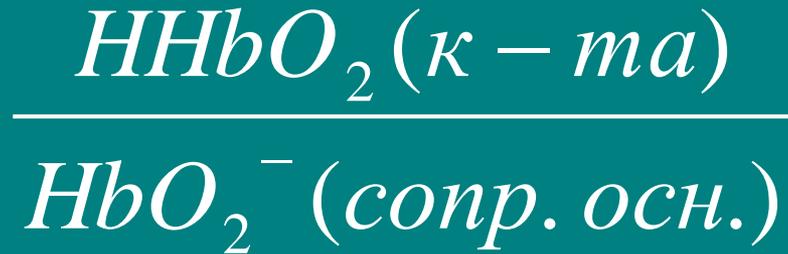
2. Белковый буфер- $\frac{PtCOOH}{PtCOO^-}$

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 \leftrightarrow нас. р-р газа

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

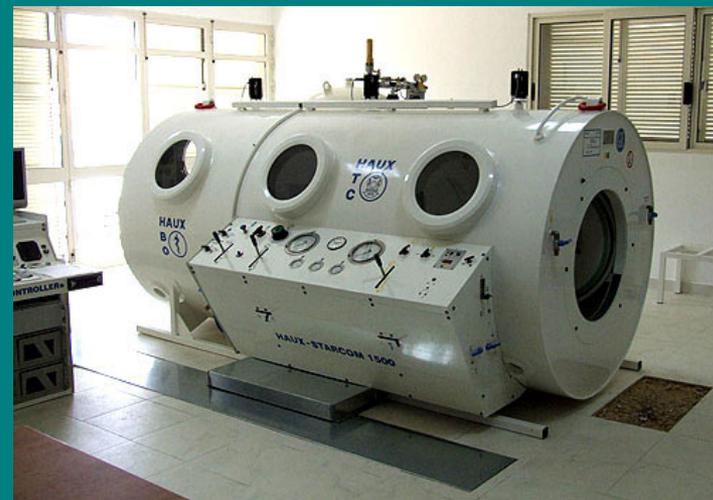
растворимость
газа (г/л)

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