



**ФГБОУ ВО Новосибирский государственный
медицинский университет Минздрава России
Кафедра медицинской химии**

**Лекция № 3
по дисциплине «Химия»
для студентов 1 курса медико-профилактического
факультета.**

**Растворы и их свойства. Осмос. Закон Рауля.
Электролиты.**



**Лектор - старш. препод., канд. биол. наук,
Шехирева Татьяна Викторовна,
каб. 452, e-mail: tatiana_sheh@mail.ru.**

План лекции:

- 1. Роль воды в процессах жизнедеятельности организма.**
- 2. Понятие растворы, их состав.**
- 3. Классификация растворов.**
- 4. Коллигативные свойства разбавленных растворов. Закон Рауля.
Явление осмоса.**
- 5. Расчет осмотического давления в растворах неэлектролитов и электролитов**
- 6. Осмолярная концентрация.**
- 7. Онкотическое давление.**
- 8. Тоничность. Изотонические, гипотонические и гипертонические растворы.**
- 9. Применение изотонических и гипертонических растворов в медицине.**
- 10. Классификация веществ по способности проводить электрический ток.**
- 11. Теория электролитической диссоциации.**

План лекции:

- 12. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты.**
- 13. Теория сильных электролитов.**
- 14. Равновесие в растворах слабых электролитов. Расчет константы диссоциации.**
- 15. Факторы, влияющие на величину константы диссоциации.**
- 16. Влияние общего иона и противо-иона на равновесие в растворе слабого электролита.**
- 17. Взаимосвязь константы и степени диссоциации.
(Закон разбавления Оствальда).**
- 18. Кисотно-основные реакции.**
- 19. Протеолитическая теория кислот и оснований.**
- 20. Амфолиты, их свойства в растворе.**
- 21. Теория электролитической диссоциации воды. Ионное произведение воды (K_w).**
- 22. Расчет pH в растворах сильных и слабых кислот и оснований.**

Понятие растворы:

Раствор - однородная система, в состав которой входят атомы, ионы, молекулы двух или более типов, причём доля частиц каждого типа может непрерывно меняться в определённых интервалах.

От механической смеси **раствор отличается однородностью**, от химического соединения - **непостоянством состава**.

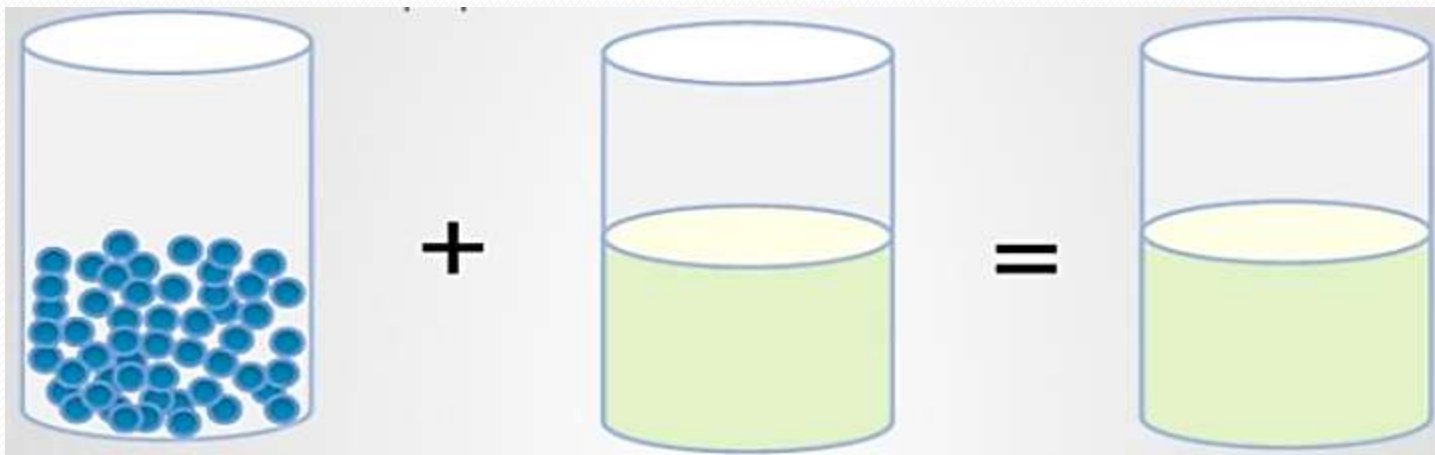
- **Растворителем** в смесях жидких веществ считается тот компонент, который присутствует в значительно большей концентрации.
- **Растворенное вещество** – компонент, взятый в недостатке и равномерно распределенный в растворителе.

В растворах протекают все жизненно важные процессы.

Плазма крови, лимфа, желудочный сок, слюна, внутриклеточная жидкость – это растворы с определенной концентрацией растворенных веществ.

С позиции живых систем наибольшее значение имеют именно водные растворы!

Понятие растворов:



Растворенное вещество

$m(\text{вещества}) = 10 \text{ г.}$

Растворитель

$m(\text{H}_2\text{O}) = 90 \text{ г.}$

Раствор

Посчитайте массу раствора?

$m(\text{раствора}) = 100 \text{ г.}$

Роль воды в процессах жизнедеятельности:

- ❖ **Вода** – это основная среда живого организма. Большинство биохимических реакций протекает в водных растворах.
- ❖ **Вода** – это основная транспортная жидкость организма. Она участвует в переносе питательных веществ, выведении из организма продуктов обмена.
- ❖ **Вода** используется организмами для терморегуляции, так при высокой температуре внешней среды за счет испарения воды кожей происходит охлаждение организма.



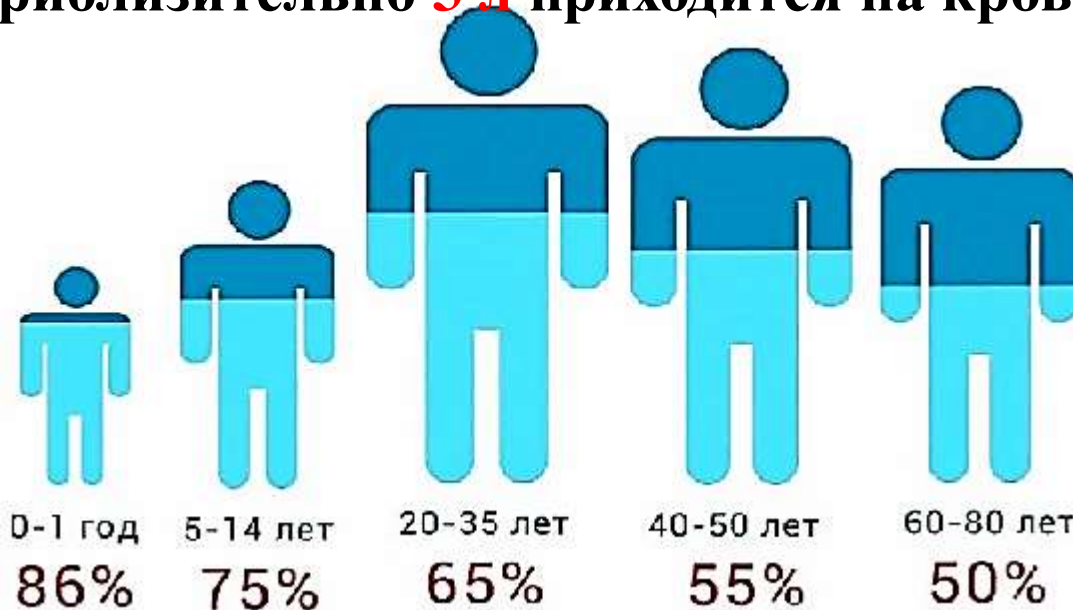
Содержание воды в организме человека:

Вода в организме от массы тела составляет:

- у новорожденных составляет **~75-85%**,
- у мужчин – **~65%**,
- у женщин – **~55%**.

С возрастом количество воды в организме уменьшается!

- Большая часть воды, **$\frac{2}{3}$ (~ 27 л)** – находится внутри клеток.
- Внеклеточная вода составляет **$\frac{1}{3}$ от общей воды (~13 л)**, из них приблизительно **3 л** приходится на кровь и **1.5 л** – на лимфу.



Роль воды в организме

1. Большинство процессов в организме происходят в водной среде. Она является основным компонентом как клеточной, так и внеклеточной среды.
2. Вода растворяет все соединения, участвующие в обмене веществ.
3. Вода формирует пространственную структуру белков, ДНК, РНК и надмолекулярных комплексов таких, например, как клеточные мембраны.
4. Играет важную роль в транспорте веществ между органами и органеллами клетки и для выведения продуктов жизнедеятельности из организма.
5. Теплостойкость воды определяет температурную адаптацию организма.
6. Электропроводность водных растворов влияет на электрофизиологические свойства клеток.

Классификация вещества по растворимости в воде.

- ✓ **Гидрофильные вещества «любящие воду»** – вещества, хорошо растворимые в воде.

К ним относятся:

- неорганические соединения с ионной кристаллической решеткой;
- органические соединения, содержащие полярные группы:
 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OPO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$.

- ✓ **Гидрофобные вещества «боящиеся воды»** – вещества, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в неполярных органических растворителях.

К ним относятся:

- неполярные соединения: **O_2 , H_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 ;**
- органические соединения с углеводородными радикалами: жиры, эфиры холестерина.

- ✓ **Амфифильные вещества** – содержат как **гидрофильную, так и гидрофобную части**, концентрируются на границе раздела фаз, где полярная часть обращена в воду, а неполярная часть – в гидрофобный растворитель.

К ним относятся:

- **жирные кислоты, соли высших карбоновых кислот, фосфолипиды, белки, желчные кислоты.**



помогите! я растворяюсь!

но медведи
нерастворимы

Тебе легко говорить
ты не полярный!

С термодинамической точки зрения:

Вещества с ионной и ковалентной полярной связью лучше растворяются в **полярных растворителях** (вода, спирт), а с ковалентной неполярной связью – в **неполярных растворителях** (бензол, гексан).

Растворимость газов возрастает при повышении давления. В процессе растворения значения энергий Гиббса раствора стремятся к минимуму, а энтропия возрастает.



Иллюстрация процесса растворения хлористого натрия в воде

Классификация растворов:

- ✓ **По агрегатному состоянию веществ** растворы бывают:
 - твердыми (сплавы металлов),
 - жидкими (кровь, слюна),
 - газообразными (воздух).

- ✓ **По наличию границы раздела фаз** растворы бывают:
 - истинные, однофазные (прозрачные) - размер частиц около 0,1 нм;
 - коллоидные, гетерогенные (не прозрачные) (гель, золь, эмульсия, аэрозоль) - размер частиц 1-1000 нм.

Классификация растворов по концентрации растворенного вещества:

Насыщенные растворы – растворенное вещество больше не растворяется, содержат максимальную концентрацию растворенного вещества.

Ненасыщенные растворы – содержат растворенного вещества меньше, чем в насыщенном растворе.

Пересыщенные растворы – содержат растворенного вещества больше, чем в насыщенном растворе, выпадает осадок (термодинамически неустойчивы).



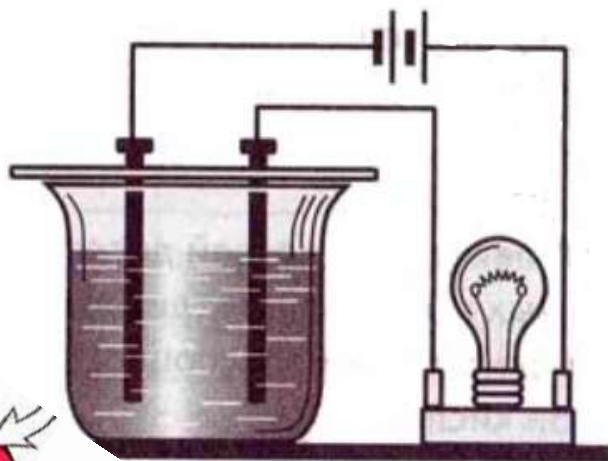
Классификация растворов по способности проводить электрический ток:

**Неэлектролиты –
не проводят
электрический ток.**

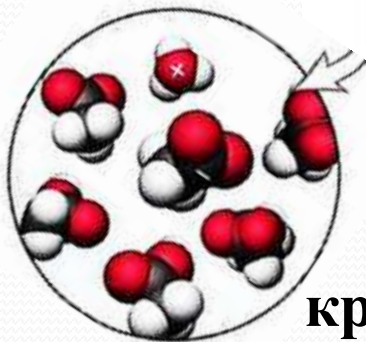
**Электролиты –
проводят
электрический ток.**

*Проведение тока
через раствор*

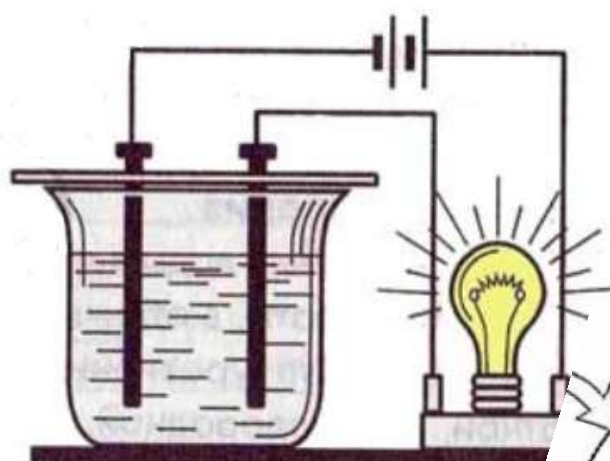
Неэлектролит



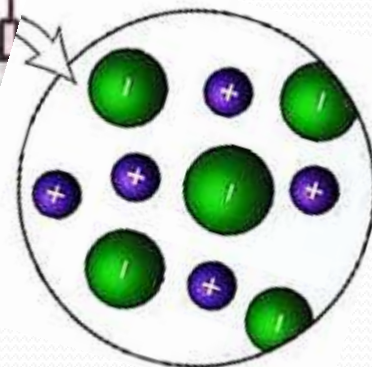
Растворы гексана,
бензола, глюкозы,
крахмала, этанола и др.



Электролит



Растворы
кислот, солей
и оснований



Коллигативные свойства - свойства разбавленных растворов, зависят только от количества нелетучего растворенного вещества (от концентрации частиц в растворе), не зависят от природы растворенного вещества.

Разбавленные растворы — растворы с низким содержанием растворенного вещества ($\leq 0,01$ моль/л). Они характеризуются практически отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества.

К коллигативным свойствам относятся:

- **осмос** (диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану из области высокой концентрации растворенного вещества в область более низкой);
- **закон Рауля** (повышение температуры кипения разбавленных растворов нелетучих веществ прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворённого вещества).

Определение понятия осмоса:

Осмоз (от греч. ὄσμος — толчок, давление) — процесс односторонней диффузии через полупроницаемую мембрану молекул растворителя в сторону с большей концентрации растворенного вещества.



Полупроницаемая мембрана

При приготовлении физиологических растворов важно учитывать осмотические свойства растворов, для этого использую **осмолярную концентрацию**.

Осмолярная концентрация (осмолярность):

($C_{\text{осм}}$, **осмоль/л**) – суммарная молярная концентрация всех кинетических активных, т.е. способных к самостоятельному движению (**осмосу**) частиц, независимо от их формы, размера и природы.

$C_{\text{осм.}} = \sum i C_M$ (**моль/л**) всех частиц, создающих осмотическое давление.

Неэлектролиты

$$C_{\text{осм}} = C_M$$

Электролиты

$$C_{\text{осм}} = i C_M$$

i – изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа)

Показывает на сколько частиц больше в растворе электролита по сравнению с раствором такой же концентрации неэлектролита (*$i > 1$*).

Расчёт коэффициента Вант-Гоффа (i):

Если электролит не полностью диссоциирует, его степень диссоциации α не равна 1, тогда делается пересчет с учетом степени диссоциации:

$i = 1 + \alpha(n-1)$, где n = число ионов, на которые диссоциирует электролит.

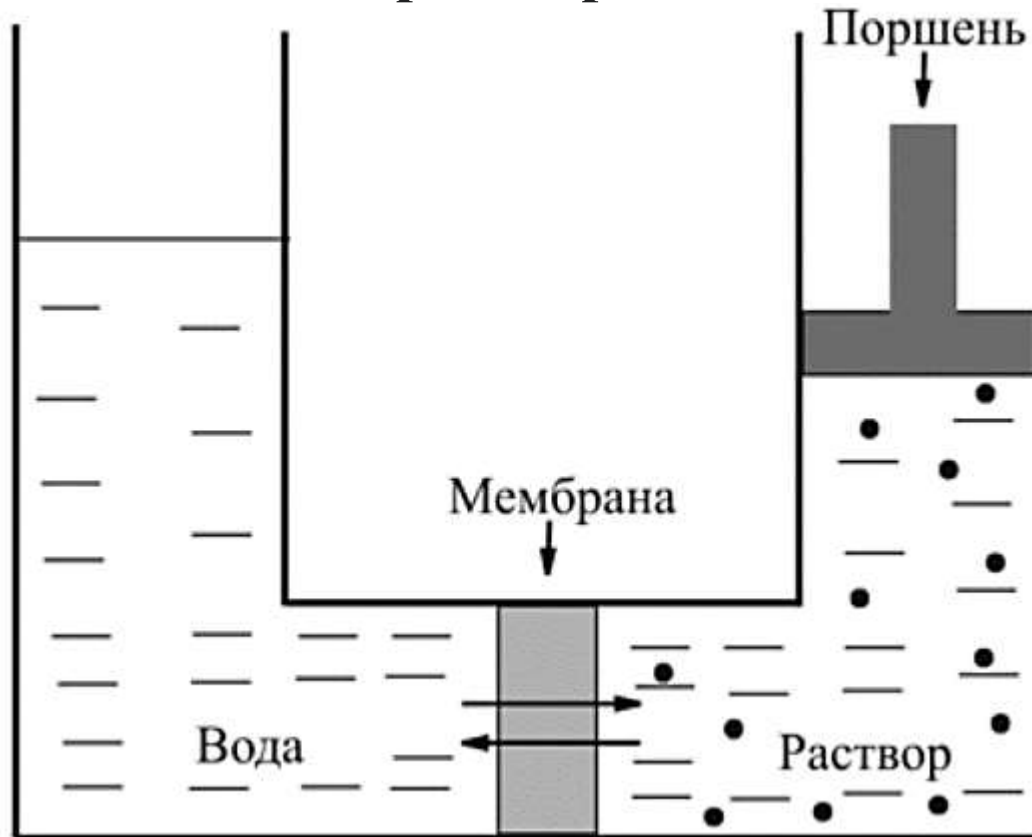
Например, для уксусной кислоты: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
($n=2$)

$$\alpha=0,03 \quad \text{и} \quad i = 1 + 0,03(2-1)=1,03$$

Осмотическое давление —

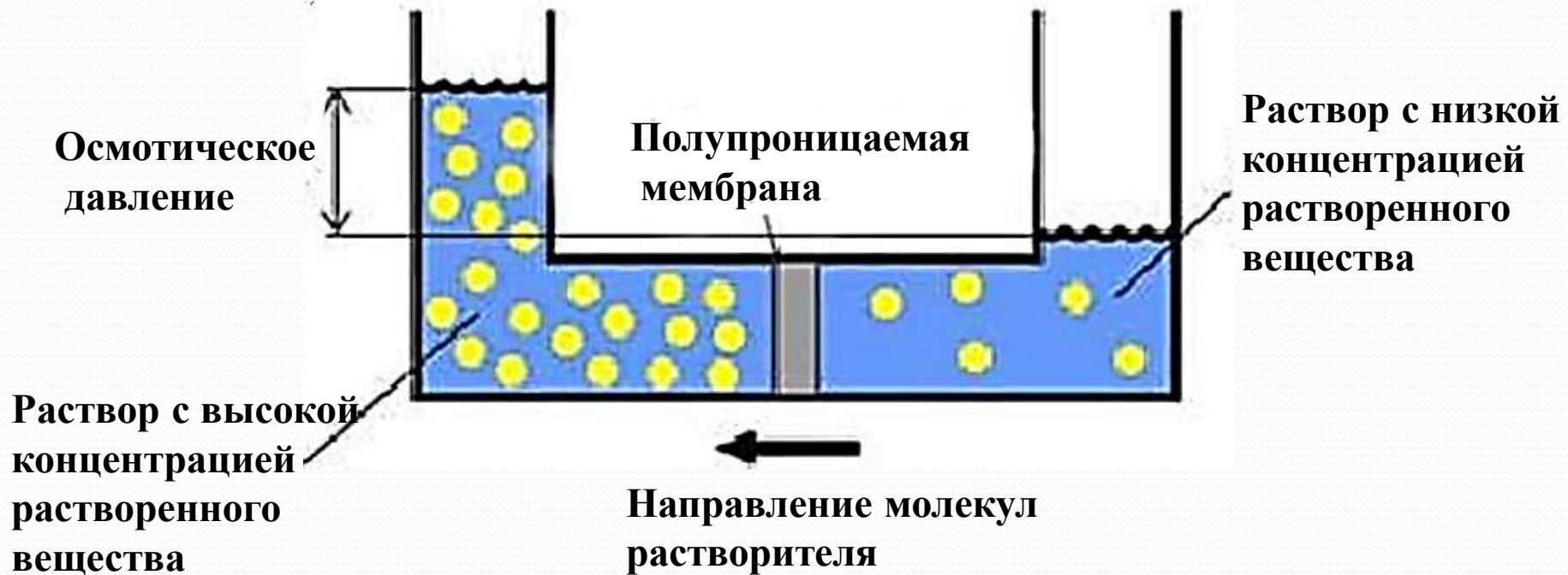
давление столба жидкости на раствор, **отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной**, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану (**осмос**).

Это давление стремится уравнять концентрации обоих растворов вследствие встречной диффузии молекул растворённого вещества и растворителя.



Осмотическое давление

Осмоз – самопроизвольный процесс (т.е. $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$).



Клеточные мембраны растений и животных являются полупроницаемыми, поэтому осмос играет важную роль в биологических процессах.

Тургор и тургорное давление:

Осмоз воды внутри клеток создает избыточное гидростатическое давление, которое обеспечивает прочность и упругость тканей, **тургор**.

Тургорное давление – внутреннее давление, которое создается в клетке, когда в неё в результате осмоса входит вода, и цитоплазма прижимается к клеточной стенке; это давление препятствует дальнейшему проникновению воды в клетку.

Животные клетки имеют незначительное тургорное давление, т.к. разница между внутренним и внешним давлением не выше 1 атм.

Тургор у растительных клеток существенно выше. Внутреннее давление составляет от 5 до 10 атм.

Значение тургора:

- поддержание формы клетки,
- регулирование физиологических процессов (водный обмен, общее давление в клетке),
- участвует в процессе питания.

Все процессы увядания и старения сопровождаются падением тургора!



До

После

Расчет осмотического давления (Якоб Хендрик Вант-Гофф, 1886 г.):

В разбавленных растворах (с концентрацией менее 0.01 моль/л) растворитель и растворенное вещество ведут себя подобно газам, поэтому к ним применимо уравнение состояния идеальных газов:

Расчет осмотического давления для растворов
(по уравнению Вант-Гоффа):

неэлектролитов

$$\Pi_{\text{осм}} = C_M RT$$

электролитов

$$\Pi_{\text{осм}} = i C_M RT$$

единица
измерения кПа

C_M – концентрация раствора в моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, $R=8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

T – температура в К ($273\text{К} - 0^\circ\text{C}$);

i – изотонический коэффициент, учитывает число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита в растворе (коэффициент Вант-Гоффа), $i = 1 + \alpha(n-1)$, если $\alpha=100\%$, то $i=n$

$\text{NaCl} - n=2$, $\text{CaCl}_2 - n=3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - n=5$, глюкоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) – $n=1$ 22

Пример расчета осмотического давления:

Задача:

Рассчитайте осмотическое давление при 37 °С водного раствора, содержащего в 200 мл 3,6 г глюкозы. Каким является данный раствор по отношению к плазме крови?

Глюкоза – неэлектролит. $M(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль.

$$C_M = m(\text{в-ва}) / M \cdot V(\text{л}) = 3,6 / 180 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль/л.}$$

$$P_{\text{осм}} = C_M RT$$

$$T = 37 + 273 = 310 \text{ К}$$

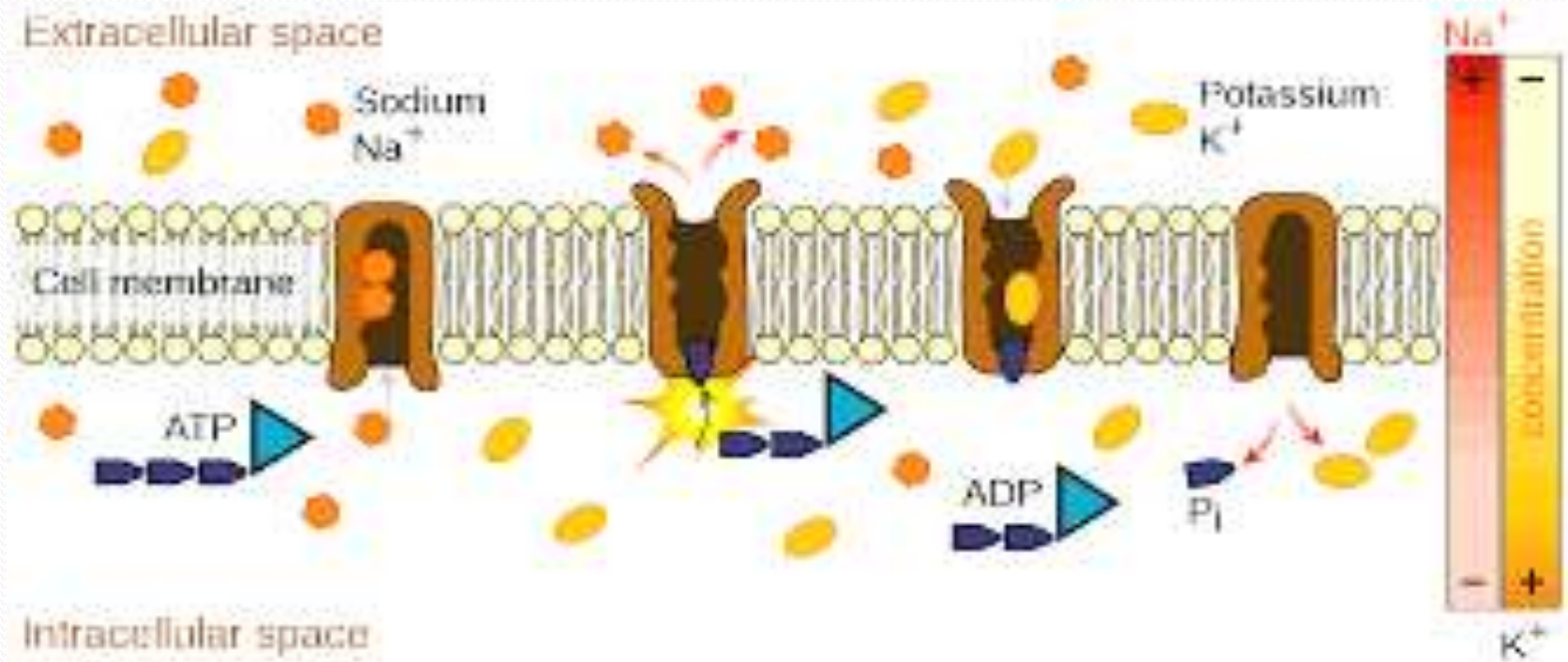
$$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$P_{\text{осм}} = 0,1 \cdot 8,31 \cdot 310 = 257,6 \text{ кПа}$$

$P_{\text{осм}}$ плазмы крови 740-780 кПа, значит раствор глюкозы является по отношению к плазме крови **гипотоническим** (см. слайд 34).

Клеточные мембраны – полупроницаемы:

В организме человека, животных, растений клеточные мембраны являются полупроницаемыми: вода проходит сквозь них легко, а ионы, сахара, белки и многие аминокислоты проходят только при участии особых белков-переносчиков, встроенных в мембрану.



Транспорт веществ через мембрану:

1. Простая диффузия.

- В мембране клеток имеются гидрофильные и гидрофобные поры. Через гидрофильные поры сквозь мембрану проходят вода, CO_2 , мочеви́на. Через гидрофобные – O_2 и N_2 .
- Транспорт идет из большей концентрации в меньшую, то есть по градиенту концентрации.
- Скорость транспорта при простой диффузии линейно зависит от разности концентраций.
$$\Delta G = -RT \ln C_1/C_2.$$
- Если $C_1 > C_2$, то есть транспорт, транспорт идет по градиенту концентрации, то $\Delta G < 0$ и процесс идет **самопроизвольно**.

Транспорт веществ через мембрану:

2. Облегченная диффузия.

- Осуществляется с помощью белков-переносчиков по градиенту концентрации.
- Зависимость скорости облегченной диффузии от разности концентраций переносимого вещества сходна с зависимостью скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.
- Начиная с некоторой разности концентраций все белки-переносчики находятся в состоянии насыщения и скорость транспорта вещества через мембрану становится постоянной.

Транспорт веществ через мембрану:

3. Активный транспорт.

- Осуществляется против градиента концентраций с помощью специальных белков-переносчиков, идет с затратой энергии.
- При **симпорте** вещество переносится в клетку против градиента концентрации за счет того, что одновременно другое вещество этим же переносчиком переносится в клетку по градиенту концентрации.
- При **антипорте** вещество переносится в клетку против градиента концентрации за счет того, что из клетки другое вещество переносится этим же переносчиком по градиенту концентрации.
- Перенос АТФ-азами: вещество может быть перенесено против градиента концентрации за счет энергии, выделяемой при распаде макроэргических связей АТФ.

Активный транспорт:

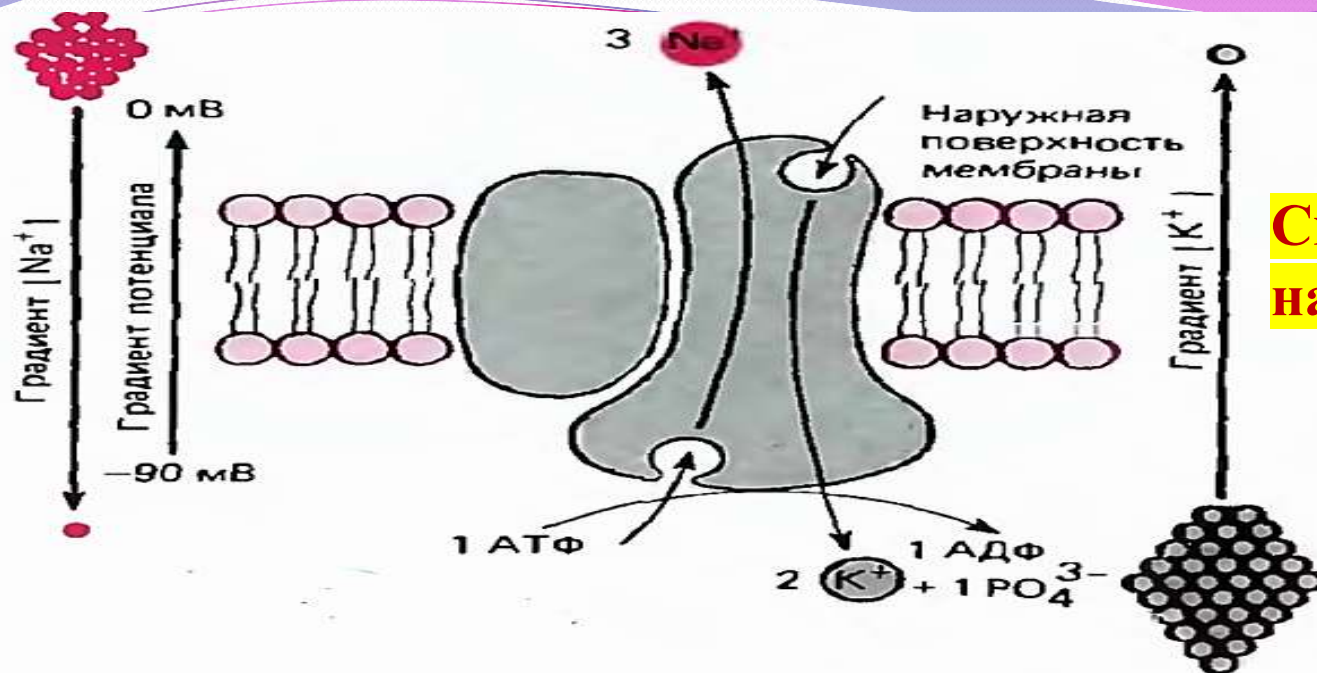
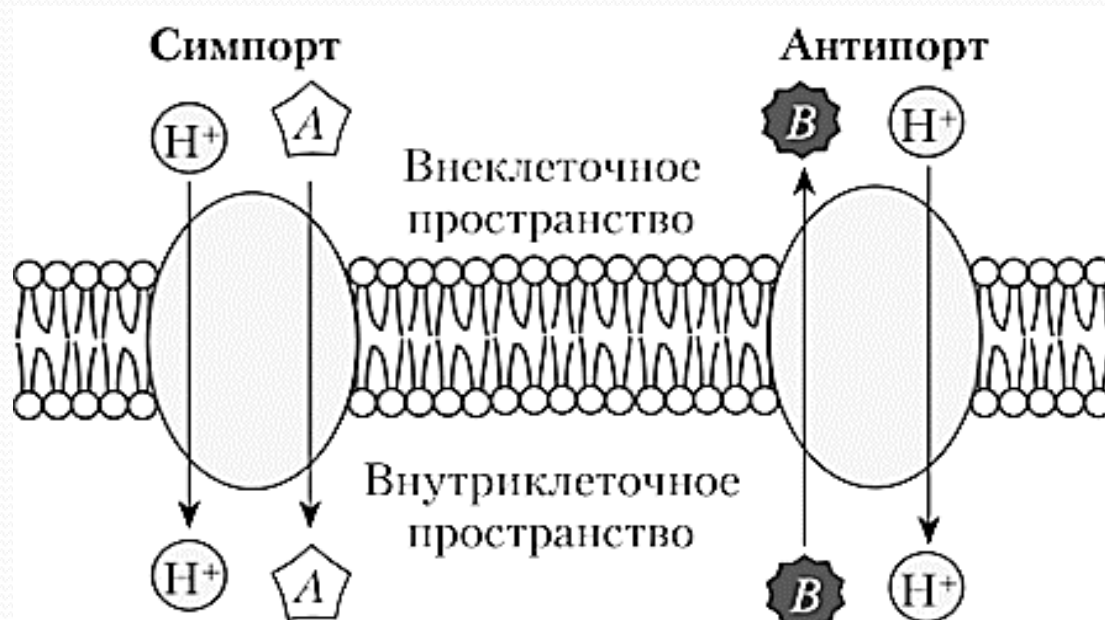
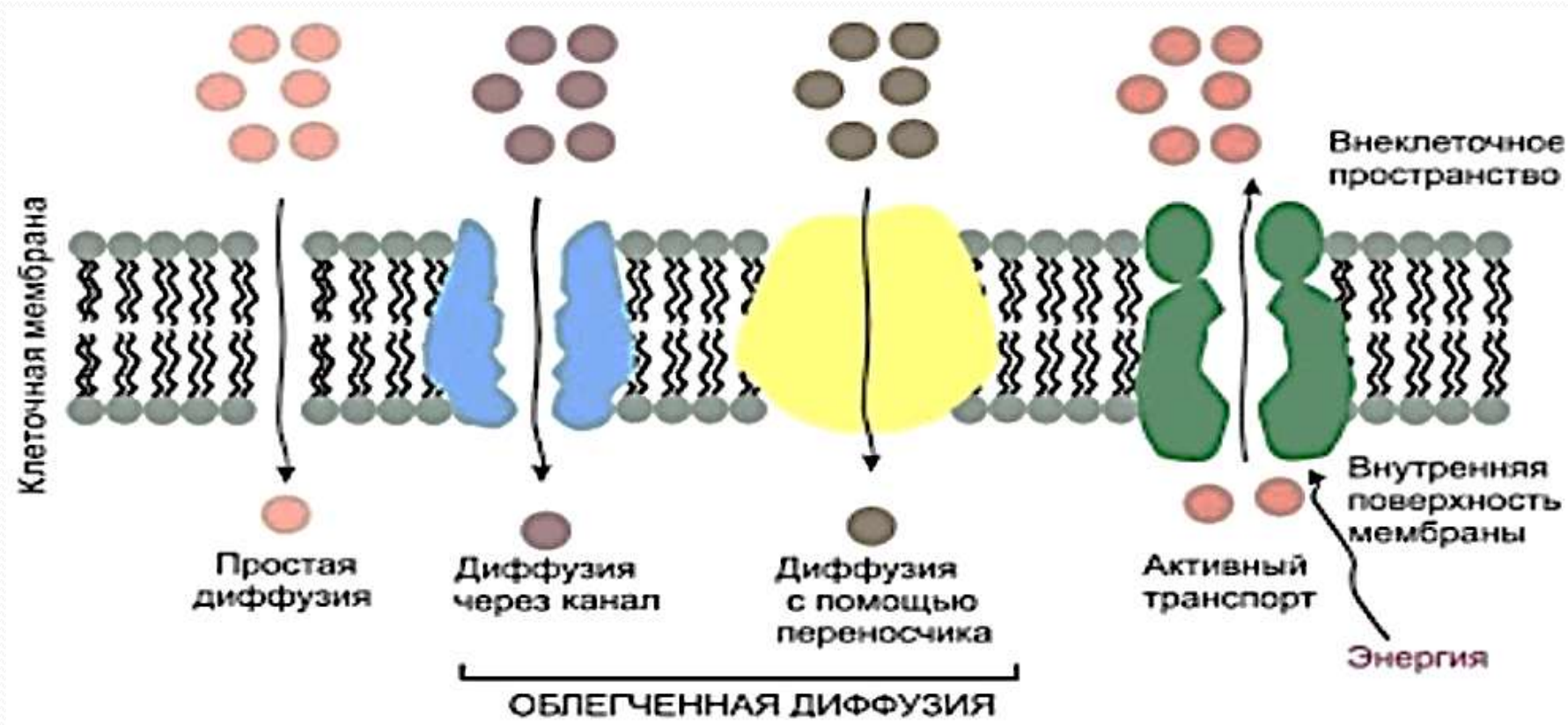


Схема Na⁺/K⁺ - насос-АТФ-азы.



Механизмы прохождения веществ через клеточную мембрану простой, облегченной диффузией, активным транспортом:



Осмотически активные (эффективные) вещества:

Осмотическое давление создается веществами, которые не проходят через полупроницаемую мембрану, в результате препятствуют осмосу. Такие вещества называются **осмотически активными (эффективными) веществами**.

Это белки, глюкоза, ионы, в т.ч. Na^+ и K^+ .

Осмотически неактивные (неэффективные) вещества:

Вещества, свободно проходящие через клеточные мембраны, называют осмотически неактивными (неэффективными).

В крови человека к ним относят все растворенные газы и мочевины.

Осмотическое давление и осмолярность плазмы крови:

Осмотическое давление плазмы крови создается **осмотически активными** веществами (белки, глюкоза, ионы).

- Основной вклад в осмолярность плазмы крови вносят ионы:

Na^+ (135-145 ммоль/л), Cl^- (95-106 ммоль/л).

$$\begin{aligned} C_{\text{осм.}}(\text{крови}) &= 2[\text{Na}^+] + 2[\text{K}^+] + [\text{глюкоза}] + 0,03[\text{белок}] = \\ &= 0,3 \text{ осмоль/л или } 300 \text{ мосмоль/л} \end{aligned}$$

$$C_{\text{осм.}}(\text{крови}) = 0,3 \text{ осмоль/л или } 300 \text{ мосмоль/л.}$$

- Осмотическое давление крови:

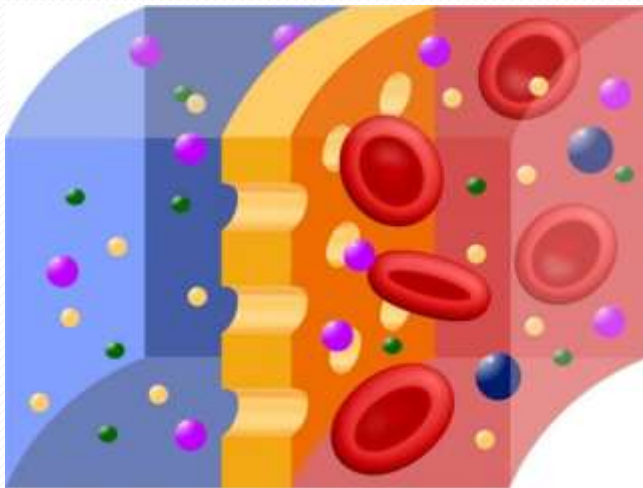
$$740\text{-}780 \text{ кПа (или } \sim 7,3\text{-}7,7 \text{ атм).}$$

$$1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа.}$$

- Особенностью высших животных и человека является постоянство осмотического давления – **ИЗООСМИЯ**.

Онкотическое давление:

Осмотическое давление, создаваемое белками плазмы крови, называется **онкотическим**.



$P_{\text{онк}} = 2.5-4.0 \text{ кПа} - 0.5\%$
суммарного осмотического
давления плазмы крови.

Осмотическое давление крови -
740-780 кПа (или ~7,3-7,7 атм).

Онкотическое давление:

- ❖ **Играет важнейшую роль в образовании межклеточной жидкости, первичной мочи и др.**
- ❖ **Стенка капилляров свободно проницаема для воды и низкомолекулярных веществ, но не для белков. Скорость фильтрации жидкости через стенку капилляра определяется разницей между онкотическим давлением белков плазмы и гидростатическим давлением крови, создаваемым работой сердца.**
- ❖ **При заболеваниях, сопровождающихся уменьшением концентрации в крови белков (особенно альбуминов), онкотическое давление снижается, и это может явиться одной из причин накопления жидкости в межклеточном пространстве, в результате чего развиваются отёки.**



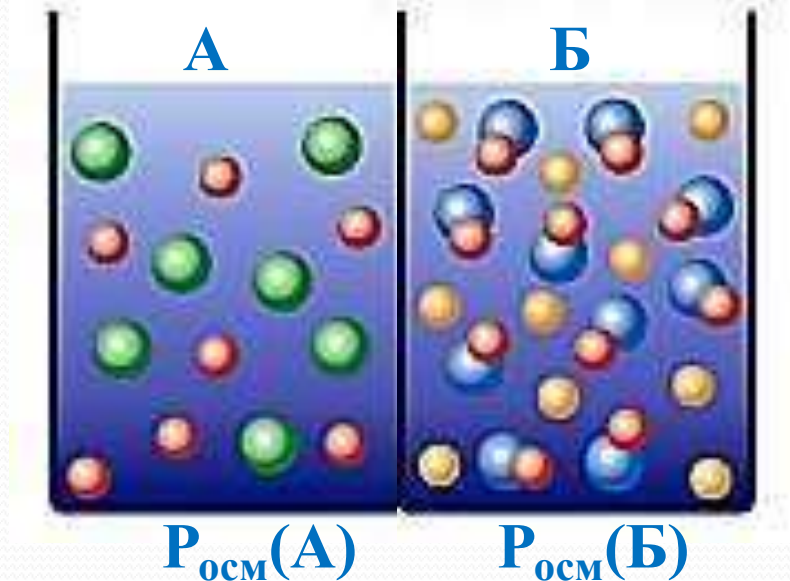
Тоничность:

Тоничность (от *τόνος* - «напряжение») - мера градиента осмотического давления, то есть различия водного потенциала двух растворов, разделённых полупроницаемой мембраной.

Данное понятие обычно применяется по отношению к растворам, окружающим клетки.

- Растворы с одинаковой тоничностью, $P_{\text{осм}}(\text{А}) = P_{\text{осм}}(\text{Б})$ или осмолярностью называются **изотоничными**.
- Если у одного раствора тоничность, осмолярность выше $P_{\text{осм}}(\text{А}) > P_{\text{осм}}(\text{Б})$ – раствор **А гипертоничный** по отношению к **Б**.

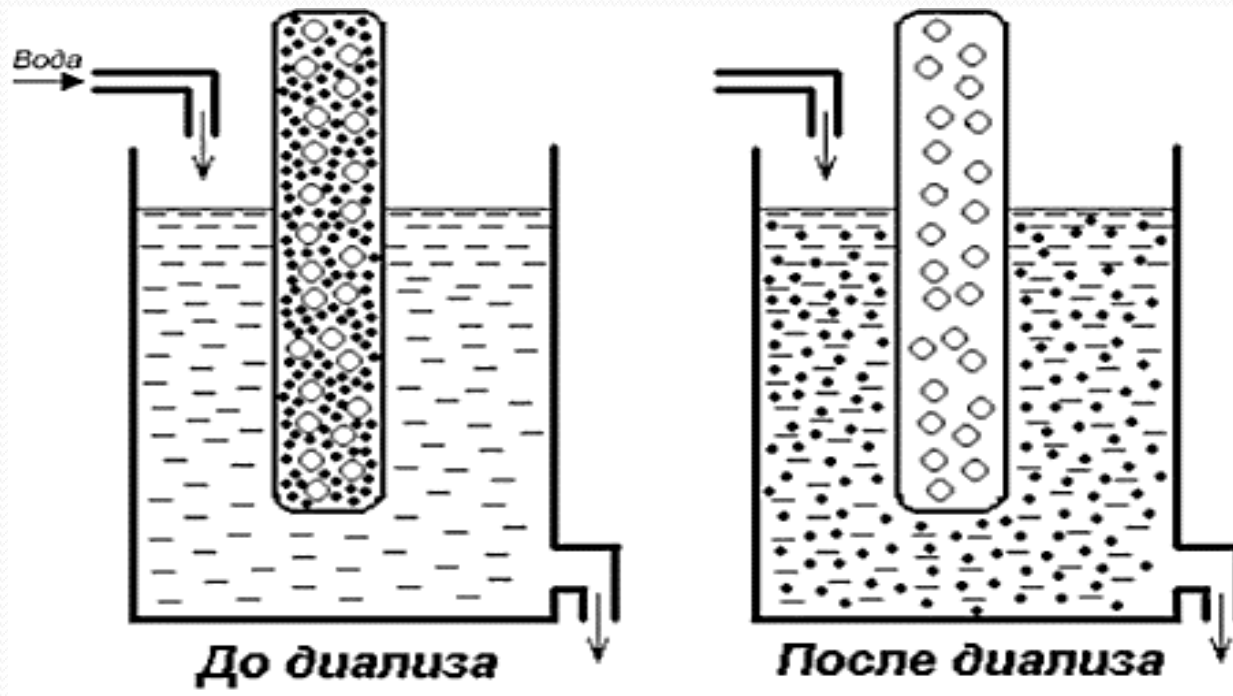
если ниже $P_{\text{осм}}(\text{А}) < P_{\text{осм}}(\text{Б})$ – раствор **А гипотоничный** по отношению к **Б**.



Диализ:

Для очистки белковых препаратов от посторонних примесей применяются полупроницаемые мембраны.

Такой процесс разделения называется **диализом**. Явление диализа лежит в основе действия аппарата **"искусственная почка"**, который широко используется в медицине для лечения острой почечной недостаточности.



Баланс электролитов и белков играет важную роль в поддержании гомеостаза, обеспечивая постоянство осмотического и онкотического давления.

**Баланс электролитов и белков в организме человека
(В.И. Слесарев)**

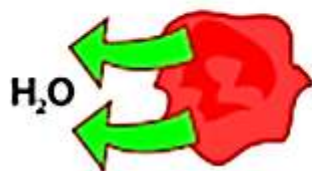
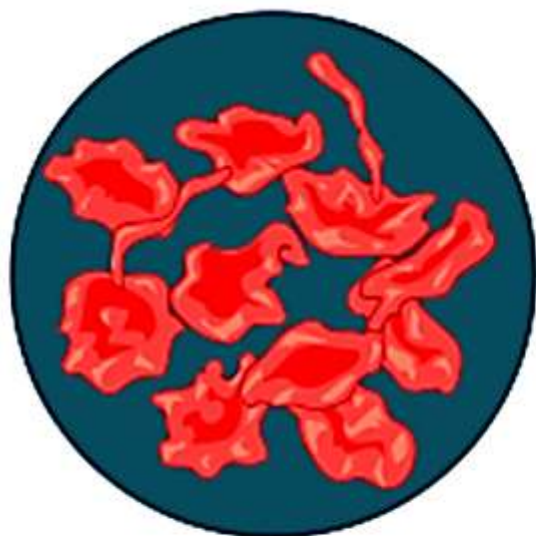
Внутриклеточная жидкость	ммоль/л, 37°C	Внеклеточная жидкость (плазма крови)	ммоль/л, 37°C
K⁺	160.0	Na⁺	140.0
HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻	110.0	Cl⁻	103.0
Mg²⁺	19.0	HCO₃⁻	27.0
HCO₃⁻	14.0	K⁺	5.0
Na⁺	10.0	Ca²⁺	2.5
Cl⁻	6.0	HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻	2.0
Ca²⁺	1.0	Mg²⁺	1.5
белки	8.0	белки	1.0

Гемолиз и плазмолиз:

- При помещении клеток в гипотоничную среду вода из менее концентрированного раствора переходит в более концентрированный (в клетку).
- В результате клетки набухают и могут лопнуть. Такое разрушение называется - **лизис**.
- Если клетками являются эритроцитами – этот процесс называется **гемолиз**.
- При помещение клеток в гипертонический раствор вода из клеток уходит, клетки сморщиваются. Это явление - **плазмолиз**.

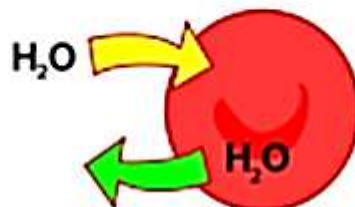
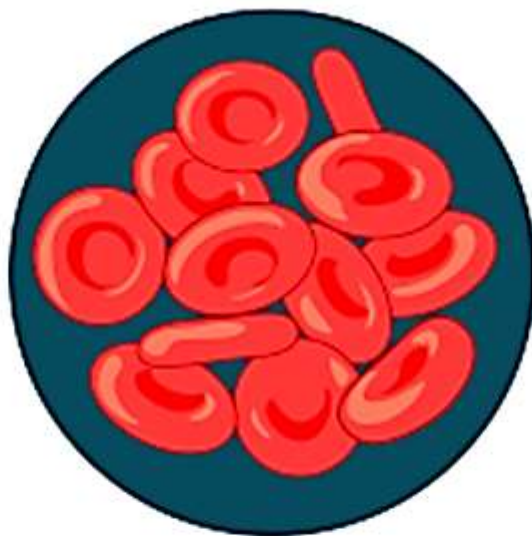
Поведение эритроцитов в растворах с различной тоничностью:

Гипертонический



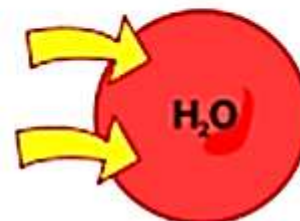
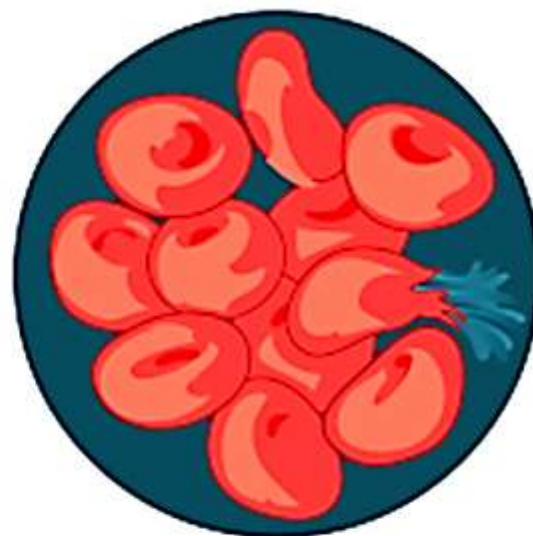
Плазмолиз

Изотонический



ничего

Гипотонический



Лизис

Применение изотонических и гипертонических растворов в медицине:



Изотонические растворы:

0.9% (0.15 моль/л) раствор NaCl ;

5.22% (~ 0.3 моль/л) раствор глюкозы;

раствор Рингера (состоит из 6,5 г NaCl , 0,42 г KCl и 0,25 г CaCl_2)

Применяют при интоксикации и обезвоживании организма, при больших кровопотерях, для приготовления лекарственных препаратов, промывания контактных линз.

Гипертонические растворы:

- 3-10% раствор NaCl (для лечения гнойных ран, легочных, желудочных кровотечений)
- Растворы $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (горькая соль), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) (как слабительные средства).

Влияние концентрации растворов на температуру кипения и плавления (закон Рауля, 1887 г.):

По закону Рауля, для идеальных растворов относительное понижение давление пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$\Delta p = p_0 \left(\frac{n}{n+N} \right),$$

где Δp – изменение давления пара над раствором

p_0 – давление пара над чистым растворителем

n – число молей растворенного вещества

N – число молей растворителя

Для разбавленного раствора $N \gg n$, $\Delta p \sim p_0 \frac{n}{N}$



Кесонная болезнь (болезнь водолазов) — заболевание, возникающее, главным образом, из-за быстрого понижения давления окружающей среды, например при всплытии, в результате которого газы, растворенные в крови и тканях организма (азот, гелий, водород), начинают выделяться в виде пузырьков в кровь пострадавшего; происходит вспенивание крови и разрушение стенок клеток, кровеносных сосудов. При тяжелой форме может наступить паралич или смерть.



Следствия из закона Рауля:

Для растворов нелетучих веществ температура кипения выше, чем температура кипения растворителя, так как давление пара над раствором ниже, чем над растворителем:

$$\Delta t_{\text{кип}} = i E C_{\mu}$$

где i –изотонический коэффициент Вант-Гоффа,
 C_{μ} – моляльная концентрация (*количество растворённого вещества в молях в 1 кг растворителя, так раствор с концентрацией 0,5 моль/кг называют 0,5-мольным*).

E –эбуллиоскопическая постоянная

$$\text{для воды } E = 0,516 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}} .$$

Следствия из закона Рауля:

Температура кристаллизации, напротив для раствора ниже, чем для растворителя

$$\Delta t_{\text{крист}} = - i K C_{\text{м}}$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа,
 $C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация,
 K – криоскопическая постоянная

Для воды $K = 1,85 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$.

Выводы:

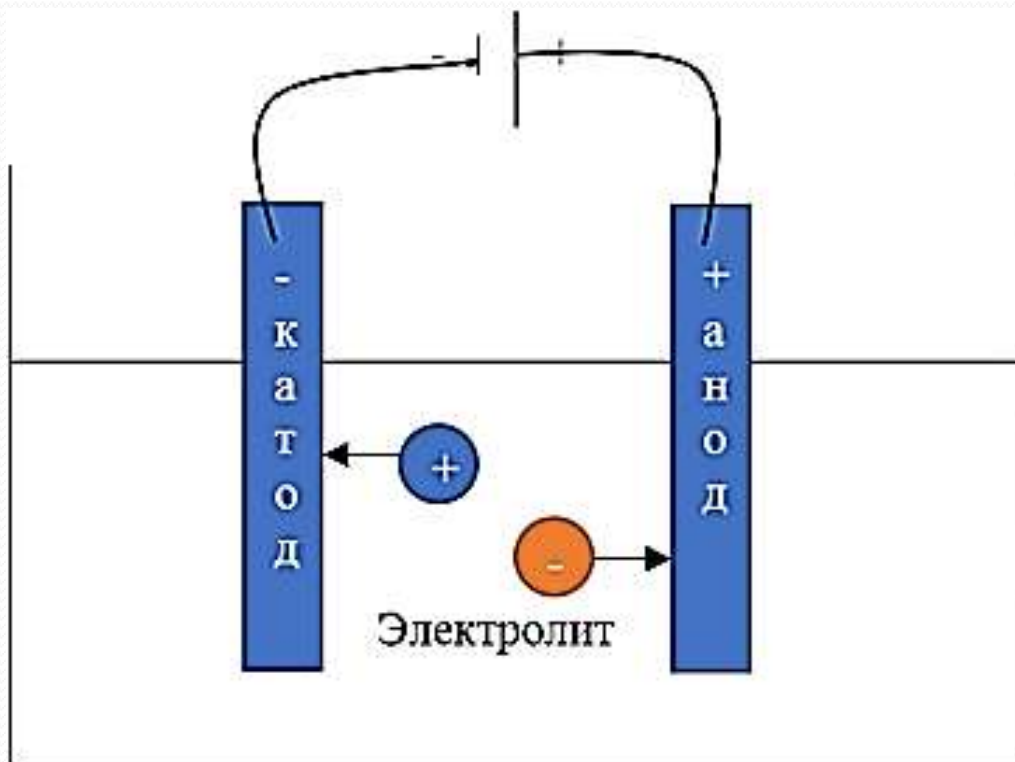
- **Концентрации воды, ионов в плазме крови и межклеточной жидкости а также осмолярность, являются базовыми параметрами гомеостаза.**
- **При изменении этих концентраций изменяется транспорт веществ через клеточные мембраны, работа ферментов плазмы крови и цитоплазмы, что приводит к нарушению работы и даже гибели клеток.**

Растворы электролитов.

Исторические сведения:

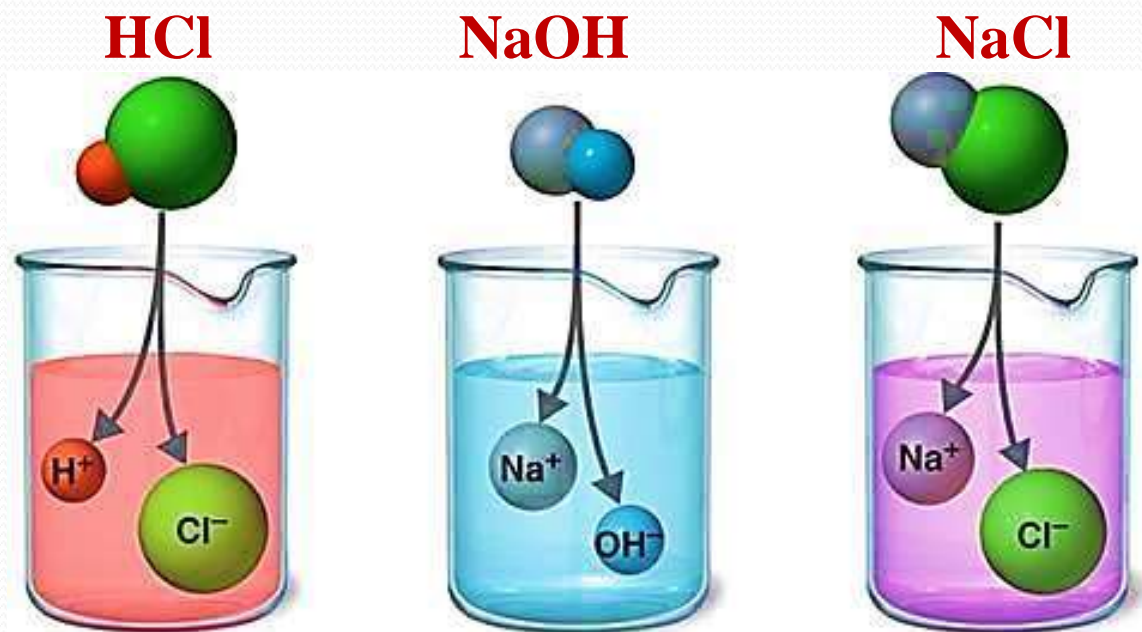
В начале XIX в. проводились исследования по электролизу растворов различных веществ (Г. Дэви, Я. Берцелиуса, М. Фарадея).

В 1834 г. Фарадей сформулировал законы электролиза, он ввел термины: **электролит, электрод, анод, катод, ион (катион, анион)**.



Теория электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.):

Причина электропроводимости электролитов – их способность **диссоциировать** на заряженные частицы (**катионы (+)** и **анионы (-)**).

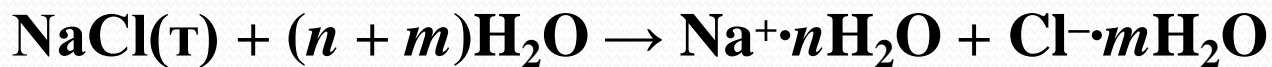
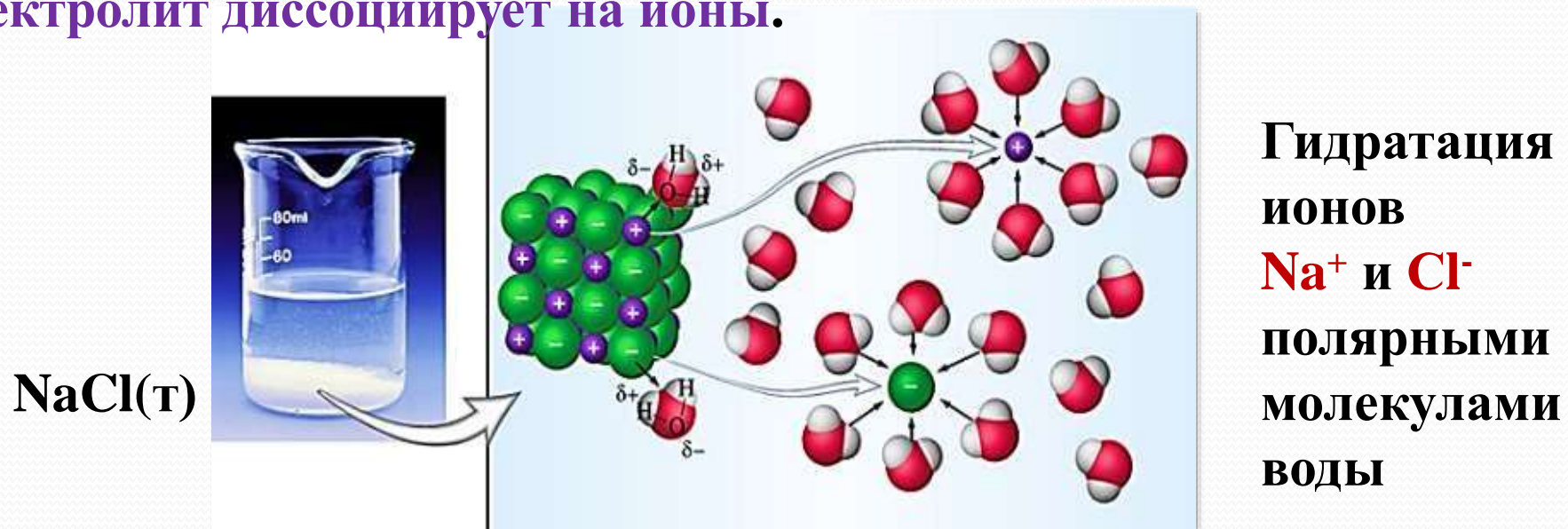


С. Аррениус рассматривал раствор как механическую смесь из ионов и молекул растворителя и не объяснил механизм диссоциации, его теория верна только для слабых электролитов ($C \leq 0.01$ моль/л), для растворов сильных электролитов она не выполняется.

Теория электролитической диссоциации (Н.А. Каблуков, 1891 г., В.А. Кистяковский, 1888-1890 гг.):

Применили химическую теорию растворов
Д.И. Менделеева для объяснения электролитической диссоциации.

При растворении электролита в воде происходит его
химическое взаимодействие с водой, в результате которого
электролит диссоциирует на ионы.



гидратированные ионы

Теория электролитической диссоциации (П. Дебай, Э. Хюккель, 1923 г.):

- Истинная степень диссоциации у сильных электролитов не зависит от концентрации и равна единице (или 100%).

$$\alpha_{\text{ист}} = 1 \text{ (100\%)}$$

- Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют полностью, концентрация ионов в растворе велика.
- В растворах сильных электролитов расстояние между ионами невелико; между ними существуют силы электростатического взаимодействия (**притяжения и отталкивания**).



Теория электролитической диссоциации:

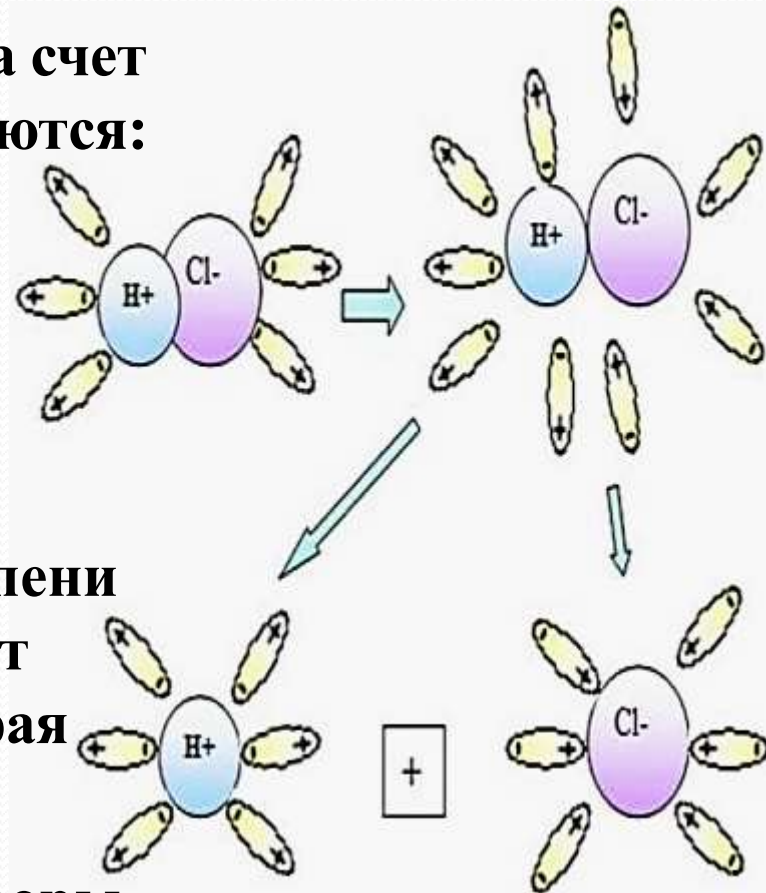
★ В растворах сильных электролитов за счет сил межионного взаимодействия образуются:

- ионные пары K^+A^- ;
- триплеты $K^+A^-K^+$ или $A^-K^+A^-$;
- «ионные атмосферы» (это тормозит движение ионов и уменьшает их активность).

★ Экспериментальное определение степени диссоциации сильных электролитов дает кажущуюся степень диссоциации, которая меньше истинной величины.

$\alpha_{\text{каж}} < \alpha_{\text{ист}}$ — концентрированные растворы

$\alpha_{\text{каж}} = \alpha_{\text{ист}} = 1$ — очень разбавленные растворы, $C < 10^{-4}$ моль/л



Равновесие в растворах слабых электролитов:



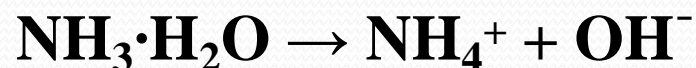
- Электролитическая **диссоциация слабых электролитов** – **процесс обратимый**, в растворах одновременно имеются и недиссоциированные молекулы, и ионы.
- В растворах слабых электролитов скорости диссоциации и ассоциации очень велики, поэтому очень быстро устанавливается химическое равновесие.
- Количественные характеристики слабых электролитов – **степень диссоциации α** и **константа диссоциации $K_{\text{дис}}$** .

Примеры диссоциации электролитов:

Сильные электролиты:



Слабые электролиты:



Диссоциация **слабых многоосновных кислот** и **многокислотных оснований** протекает ступенчато:



Степень электролитической диссоциации (α)-

α - отношение количества электролита, распавшегося на ионы к общему количеству растворенного электролита (в долях от единицы или в %).

$$\alpha = \frac{N_{\text{прод}}}{N_{\text{исход}}} = \frac{C(\text{Kt}^+ \text{ или } \text{An}^-)}{C(\text{электролита})} \quad \begin{array}{l} 0 < \alpha < 1 \\ \text{или} \\ 0 < \alpha < 100\% \end{array}$$

- Процесс электролитической диссоциации **эндотермический**, поэтому степень диссоциации **возрастает с повышением температуры**.
- Степень диссоциации электролита при постоянной температуре зависит от концентрации.

**Сильные и слабые электролиты
(с концентрацией $C_{\Sigma} = 0.1$ моль-экв/л):**

Сильные электролиты:

– диссоциируют
необратимо и практически
полностью.



$\alpha > 0.3$ или 30%

Слабые электролиты:

– диссоциируют
обратимо, не полностью,
ступенчато.



$\alpha < 0.03$ или 3%

Классификация электролитов по электролитической диссоциации:

Сильные:

Соли	Основания	Кислоты
Практически все	Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов (от LiOH к CsOH, Ba(OH) ₂)	HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₄

Слабые:

Некоторых металлов (HgCl ₂ , CdI ₂ , Fe(CNS) ₃)	Водный раствор аммиака, нерастворимые амфотерные (Mg(OH) ₂ , Be(OH) ₂)	HF, H ₂ S, HCN, H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , H ₂ CO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SiO ₃ , CH ₃ COOH
---	---	---

Константа диссоциации ($K_{\text{дис}}$) –

вид константы равновесия, отражающая способность слабых электролитов к диссоциации. Обозначается для **слабых кислот** K_a (от acid), а для **слабых оснований** K_b (от base).



Константа кислотности

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

Константа основности

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_{\text{дис}} = -\lg K_{\text{дис}}$$

отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации.

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\lg K_a = 4.76$$

$$pK_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -\lg K_b = 4.75$$

Факторы, влияющие на величину константы диссоциации:

Константа диссоциации не зависит от концентрации слабого электролита, но зависит от следующих факторов:

- **Природа вещества**

$$K_a(\text{HNO}_2) = 5.13 \cdot 10^{-4}$$

$$K_a(\text{HCN}) = 7.9 \cdot 10^{-10}$$

Чем меньше константа диссоциации (или больше $pK_{\text{дис}}$), тем слабее электролит.

- **Природа растворителя**

$$K_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) \text{ равна } 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ (в воде) и } 4.68 \cdot 10^{-6} \text{ (в пропанол-2, } C\% = 20\%)$$

- **Температура**

При повышении температуры константа диссоциации увеличивается.

Ступенчатая диссоциация слабых электролитов:

Электролитическая диссоциация многоосновных кислот и оснований протекает ступенчато:

Диссоциация по первой ступени протекает в значительно большей степени, чем по следующие.

Потому что, энергия, необходимая для отрыва иона от нейтральной молекулы, меньше, чем от заряженной частицы.



$$K_1 > K_2 > K_3$$



Влияние общего иона и противоиона (кислоты и щелочи) на равновесие в растворе слабого электролита (на примере уксусной кислоты)

Добавление к раствору слабого электролита одноименного иона уменьшает степень диссоциации электролита, а противоиона – увеличивает его степень диссоциации.



Добавляемое вещество	Изменение $C(\text{Kt}^+ \text{ или } \text{An}^-)$	Смещение равновесия
HCl	увеличение $C(\text{H}^+)$	
CH_3COONa	увеличение $C(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	
NaOH	увеличение $C(\text{OH}^-)$; OH^- связываются с H^+ в воду, уменьшение $C(\text{H}^+)$	

Влияние общего иона и противоиона (кислоты и щелочи) на равновесие в растворе слабого электролита (на примере раствора аммиака)



Добавляемое вещество	Изменение $\text{C}(\text{Kt}^+ \text{ или } \text{An}^-)$	Смещение равновесия
NaOH	увеличение $\text{C}(\text{OH}^-)$	
NH₄Cl	увеличение $\text{C}(\text{NH}_4^+)$	
HCl	увеличение $\text{C}(\text{H}^+)$; H^+ связываются с OH^- с образованием воды, уменьшение $\text{C}(\text{OH}^-)$	

Закон разбавления Оствальда, 1888 г.

Степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.

Закон Оствальда отражает взаимосвязь между константой диссоциации и степенью диссоциации бинарного (распадающегося на два иона) слабого электролита, например, слабой кислоты.



Частица	CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-
Исходная концентрация	C	0	0
Равновесная концентрация	$C - C\alpha$	$C \cdot \alpha$	$C \cdot \alpha$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_{\text{кис}}}}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Если $\alpha < 0.01$ (1%), то $(1 - \alpha) \approx 1$

$$K_a = C\alpha^2, \quad \alpha^2 = K_a / C$$

Выводы из закона разбавления Оствальда:

1) $K_{\text{дис. HA}} = [\text{H}^+] [\text{A}^-] / [\text{HA}] = \alpha C \cdot \alpha C / (1 - \alpha) \cdot C$

2) $K_{\text{дис HA}} = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$

3) Если $\alpha \ll 1$, то $(1 - \alpha) \sim 1$

4) $K_{\text{дис HA}} = \alpha^2 C,$

5) отсюда: $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_{\text{кис}}}}$

Как видно из этого уравнения с ростом концентрации степень диссоциации слабого электролита падает

Электролитическая диссоциация воды:

Вода - слабый электролит. Дистиллированная вода практически не проводит электрический ток. Она лишь в очень небольшой степени диссоциирует на ионы, $K_{\text{дис. воды}}$ при температуре $\approx 22^\circ\text{C}$ равна:



$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.82 \cdot 10^{-16} \text{ при } \approx 22^\circ\text{C}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000\text{г} / 18\text{г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 55.56 \text{ моль/л}$$

$$K_{\text{дис. воды}} = K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.56 = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$$K_{\text{дис. воды}} = K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \text{ при } 22^\circ\text{C}$$

$K_{\text{дис. воды}}$ (K_w) - ионное произведение воды, постоянная величина при данной температуре (w - water - вода).

Протолитическая теория кислот и оснований:

В 1923 г. Йоханнес Бренстед и Томас Лоури предложили протолитическую теорию кислот и оснований, что и послужило определением, какие соединения являются **кислотой**, а какие - **основанием**.

Кислота – молекула или ион, способные отдавать ион водорода (протон). **Кислота** – донор протонов.

Основание – молекула или ион, способные присоединять ион водорода. **Основание** – акцептор протонов.

кислота *сопряженная кислота*

основание *сопряженное основание*



гидроний
катион

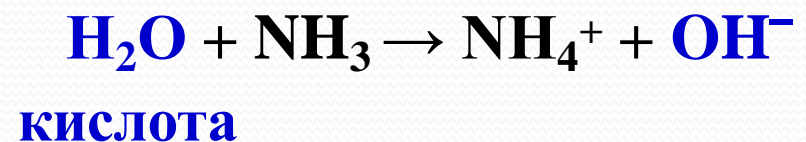


Сопряженная кислотно-основная пара

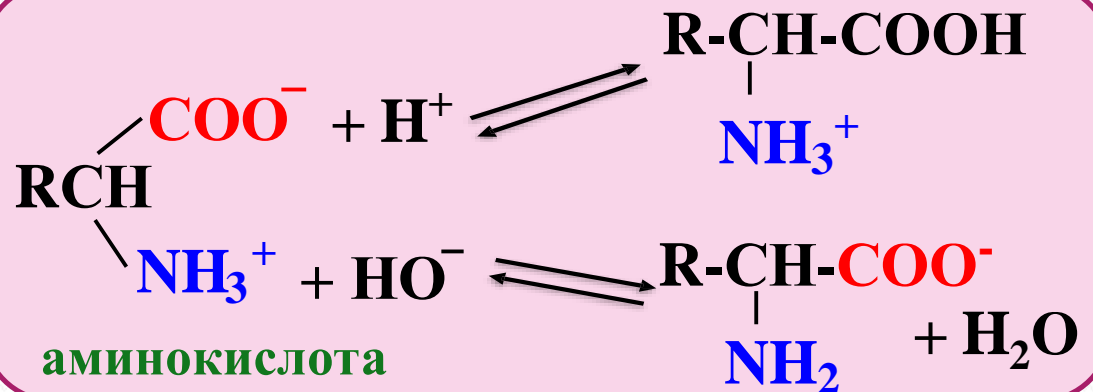
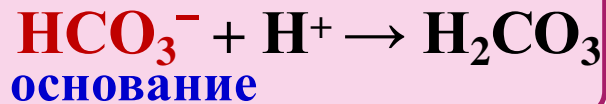
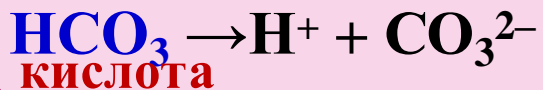
Кислота, отдавая протон, превращается в частицу, стремящуюся его принять – **сопряженное основание**.

Основание, присоединяя протон, превращается в частицу, стремящуюся его отдать – **сопряженную кислоту**.

Амфолит – молекула или ион, способные как отдавать, так и присоединять протон, т.е. проявляют свойства как кислот, так и оснований.

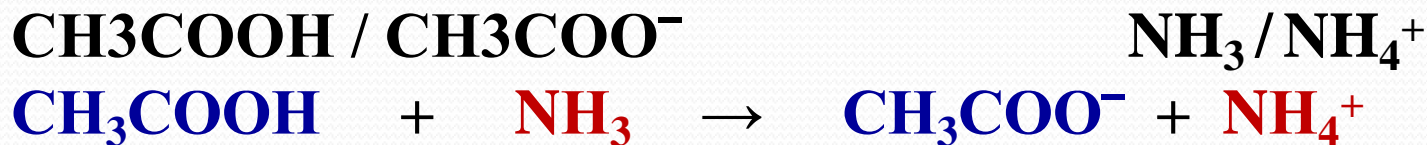


Амфолитами являются гидроанионы многоосновных кислот (HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , аминокислоты.



Аминокислоты в виде биполярного иона проявляют кислотные свойства за счет аммонийной группы ($-\text{NH}^+$), а основные – за счет ионизированной карбоксильной группы ($-\text{COO}^-$).

В кислотно-основном взаимодействии всегда участвуют две сопряженные кислотно-основные пары.



В результате **конкуренции за протон (H^+)** между **основаниями** взаимодействующих кислотно-основных пар устанавливается **кислотно-основное равновесие**.

Кислотно-основное равновесие смещается в сторону образования **более слабой кислоты!**

Характер водной среды -

определяется концентрацией ионов **H^+** или **OH^-** . Для характеристики водной среды **прямо использовать концентрацию ионов водорода!**

Расчет рН, рОН (П. Л. Сёренсен, 1909 г.):

- Десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода, взятый с противоположным знаком называют водородным показателем - рН.

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

- Десятичный логарифм молярной концентрации гидроксид-ионов, взятый с противоположным знаком называют гидроксильным показателем рОН.

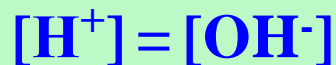
$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] \quad ; \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

**Кислая
среда**



$$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

**Нейтральная
среда**



$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

**Щелочная
среда**



$$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$



Значения рН биологических жидкостей:

Постоянство рН биологических жидкостей является важным условием гомеостаза, нормального функционирования организма.

Биологическая жидкость	рН	Среда
Плазма крови	7.35-7.45	Слабощелочная
Артериальная кровь	7.36-7.42	Слабощелочная
Венозная кровь	7.26-7.36	Слабощелочная
Спинномозговая жидкость	7.35-7.45	Слабощелочная
Слюна	6.7-7.8	Нейтральная
Желудочный сок	0.9-2.0	Сильнощелочная
Сок поджелудочной железы	7.5-8.0	Слабощелочная
Желчь	5.4-8.5	От слабокислой до слабощелоч.
Моча	4.8-7.5	Слабокислая

Понятие об ацидозе и алкалозе:

pH – показатель кислотность среды, а **pOH** – показатель основности среды.

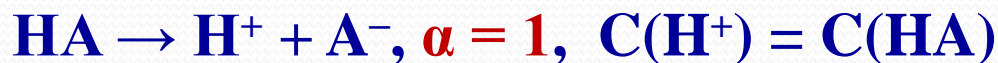
При увеличении концентрации протонов (накопление кислот) в среде по отношению к нейтральному раствору говорят об **ацидозе**, при увеличении концентрации гидроксидов (накопление щелочей) говорят об **алкалозе**.

Отклонение более чем на 0,6 от нормы pH плазмы крови может привести к летальному исходу!



Примеры вычисления pH и pOH в растворах сильных одноосновных кислот:

Одноосновные сильные кислоты: HCl , HNO_3 , HClO_4 .



$$C(\text{H}^+) = C(\text{HCl}) = 0.01 \text{ или } 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HCl}) = -\lg 10^{-2} = 2 \qquad \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{HA})$$

$$\text{pOH} = 14 + \lg C(\text{HA})$$



Примеры вычисления рН и рОН в растворах сильных двухосновных кислот:

Двухосновные сильные кислоты:



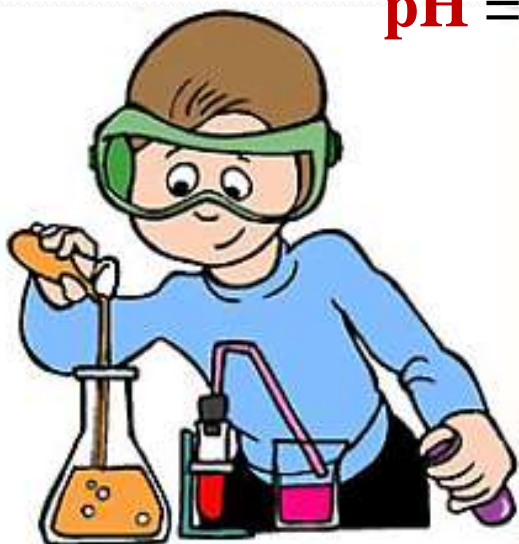
$$\text{C}(\text{H}^+) = 2 \cdot \text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0.01 = 0.02 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg 2 \cdot \text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -\lg 0.02 = 1.7$$

$$\text{pOH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

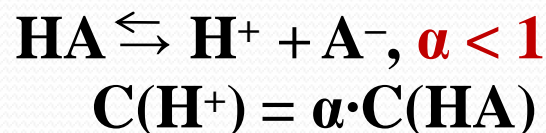
$$\text{pH} = -\lg 2 \cdot \text{C}(\text{H}_2\text{A})$$

$$\text{pOH} = 14 + \lg 2 \cdot \text{C}(\text{H}_2\text{A})$$



Примеры вычисления рН и рОН в растворах слабых кислот:

Одноосновные слабые кислоты: CH_3COOH , HNO_2 , HF , HCN .



$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{кис}}}}$$



$$\alpha = \sqrt{\frac{6.6 \cdot 10^{-4}}{0.01}} = 0.257$$

$$\text{C}(\text{H}^+) = \alpha \cdot \text{C}(\text{HF}) = 0.01 \cdot 0.257 = 2.57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg \alpha \cdot \text{C}(\text{HF}) = -\lg 2.57 \cdot 10^{-3} = 2.6 \quad \text{pOH} = 14 - 2.6 = 11.4$$

$$\text{pH} = -\lg \alpha \cdot \text{C}(\text{HAn})$$

$$\text{pOH} = 14 + \lg \alpha \cdot \text{C}(\text{HAn})$$



Примеры вычисления pH и pOH в растворах одноосновных щелочей:

Однокислотные щелочи: NaOH, KOH, LiOH, CsOH, RbOH.



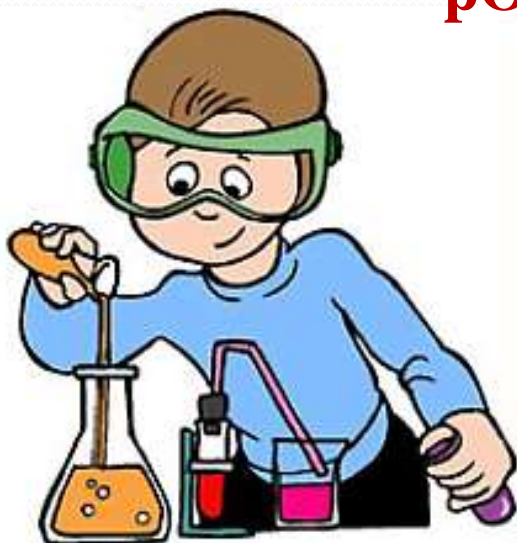
$$C(\text{OH}^-) = C(\text{NaOH}) = 0.01 \text{ или } 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg C(\text{NaOH}) = -\lg 10^{-2} = 2$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12$$

$$\text{pOH} = -\lg C(\text{KtOH})$$

$$\text{pH} = 14 + \lg C(\text{KtOH})$$



Примеры вычисления pH и pOH в растворах одноосновных щелочей:

Двухкислотные щелочи: Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 .



$$\text{C(OH}^-) = 2 \cdot \text{C(Ba(OH)}_2) = 2 \cdot 0.01 = 0.02 \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg 2 \cdot \text{C(Ba(OH)}_2) = -\lg 0.02 = 1.7$$

$$\text{pH} = 14 - 1.7 = 12.3$$

$$\text{pOH} = -\lg 2 \cdot \text{C(Kt(OH)}_2)$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 2 \cdot \text{C(Kt(OH)}_2)$$



Список использованной литературы:

- 1. Методическое пособие по курсу общей химии для студентов 1 курса всех факультетов: учебно-методич. пособие для вузов / О.Н. Потеряева, О.И. Гимаутдинова, И.М. Сычева, Е.Э. Тюрина. – Новосибирск, НГМУ, 2012. – 87 с.**
- 2. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. Учебник для студ. высших учеб. заведений. – М.: Академия, 2004. – 240 с.**
- 3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студентов вузов / А.С. Берлянд, Ю.А. Ершов, В.А. Попков; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2009. – 559 с.**
- 4. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого: учебник для вузов. – СПб: Химиздат, 2009. – 784 с.**
- 5. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках / И. Тинок, К. Зауэр, Д. Вэнг, Д. Паглиси. – Москва: Техносфера, 2005. – 744 с.**
- 6. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для студентов вузов / А.С. Берлянд, Ю.А. Ершов, В.А. Попков; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высшая школа, 2009. – 559 с.**
- 7. Попков В.А. Общая химия: учебник / В.А. Попков, С.А. Пузаков. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 976 с. – URL:
<http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN9785970415702.html>**
- 8. Пузаков, С.А. Химия: учебник / Пузаков С.А. – М.: ГЭОТАРМедиа, 2006. – 640 с. – <http://www.rosmedlib.ru/book/ISBN5970401986.html>**

**СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ!**

