

Лекция

# Растворы. Часть 2.

---

# КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

*Коллигативными свойствами называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.*

---

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов по сравнению с растворителем

*Диффузией в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который приводит к выравниванию концентрации*

**Скорость диффузии**

**возрастает**

- при повышении температуры и градиента концентрации

**уменьшается**

- при увеличении вязкости растворителя и размера диффундирующих частиц.

- с увеличением молекулярной массы

## Осмос-

односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану молекул растворителя под действием разности концентраций.

*Осмотическое давление - равно тому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратить осмос*

Осмотическое давление растворов неэлектролитов можно рассчитать, пользуясь уравнением Вант-Гоффа:

$P = CRT$ , где

$P$  — осмотическое давление раствора [кПа];

$C$  — молярность раствора [моль/л];

$R$  — универсальная газовая постоянная [8,314 Дж/моль·К];

$T$  — абсолютная температура раствора;

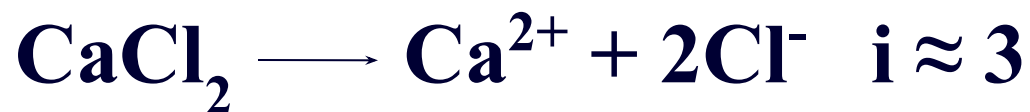
Для растворов электролитов

$$P = i CRT$$

---

**$i$  - изотонический коэффициент, показывает, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше теоретического.**

**Коэффициент  $i$  определяется для каждого раствора экспериментально.**



3 типа растворов по отношению к данному раствору:

- с меньшим осмотическим давлением — **гипотонический**
  - с бóльшим — **гипертонический**
- 
- с одинаковым осмотическим давлением- **изотонический**

В медицинской практике изотоническими растворами называются растворы, осмотическое давление которых равно осмотическому давлению крови = 7,7 атм.

0,9% раствор хлорида натрия и

4,5-5,0% раствор глюкозы называют **физиологическими растворами** (изотоничны плазме крови)

Р онкотич=0.03-0,04атм

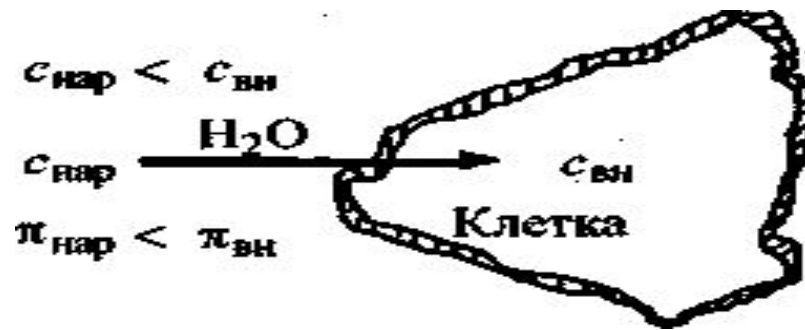
Доля осмотического давления, создаваемого белками крови (7-8%)

Р осм. мочи = 8-25 атм

□

**Осмотическая ячейка** - это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью

**Эндоосмос** происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

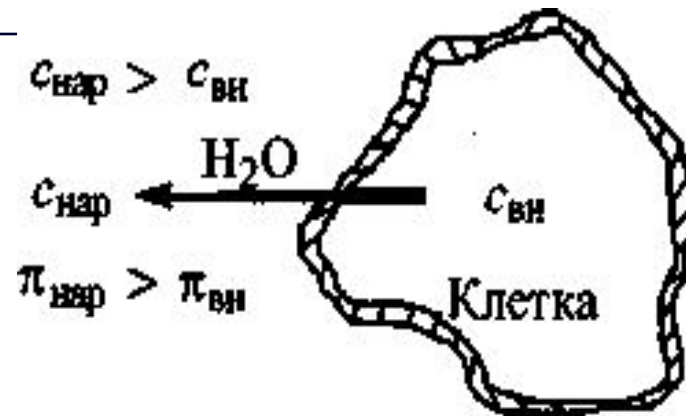


*Эндоосмос - движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды.*

В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание клетки с появлением напряженного состояния клетки, называемого **тургор**.

-эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и *лизису* клетки (гемолиз эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму)

**Экзоосмос** имеет место, если клетка оказывается в гипертонической среде



*Экзоосмос* - движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду.

В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое **плазмолизом**



***Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем***

---

**Закон Ф. Рауля (1886):**

***При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:***

$$\Delta p / p_0 = x(B), \text{ где } \Delta p = (p_0 - p),$$

***где  $p$  - давление паров над раствором,  $\Delta p / p_0$  - относительное понижение давления пара над раствором.***

***$x(B)$  – молярная доля растворенного вещества***

## II закон Рауля:

Повышение температуры кипения или понижение температуры, замерзания идеальных растворов нелетучих веществ прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{к}} = K_{\text{э}} C_m(X), \text{ и}$$

$$\Delta T_{\text{з}} = K_{\text{к}} C_m(X) \text{ соответственно,}$$

где  $K_{\text{э}}$  и  $K_{\text{к}}$  – эбуллиоскопическая и криоскопическая константа, соответственно.

$K_{\text{э}}$  для воды равна  $0,52^{\circ}\text{C}$

$K_{\text{к}}[\text{вода}] = 1,86^{\circ}\text{C}$ .

## Водно-электролитный баланс

В зависимости от содержания внеклеточной жидкости различают 6 состояний, приводящих к  $\uparrow$  или  $\downarrow$  внеклеточной жидкости:

---

содержание увеличено в 2 и более раза- гипергидратация  
уменьшено в 2 раза- дегидратация

### 1. Гипертоническая дегидратация :

$P > N$  жидкость  $\downarrow$

при диабете, почечной недостаточности : клетка теряет воду.

### 2. Изотоническая дегидратация –

$P = N$  жидкость  $\downarrow$

страдает внеклеточное пространство- при потере крови.

### 3. Гипотоническая дегидратация

$P < N$  жидкость  $\downarrow$

клетка пересыщается водой – при потере натрия, который удерживает воду.

#### 4. Гипертоническая гипергидратация

$P_{осм} \uparrow$  жидкость  $\uparrow$

---

клетка обезвоживается- если нет пресной воды

#### 5. Изотоническая гипергидратация

$P = N$  жидкость  $\uparrow$

отеки при циррозе печени, ССЗ

#### 6. Гипотоническая гипергидратация


$P_{осм} \downarrow$  жидкость  $\uparrow$

чрезмерное потребление воды, поражаются клетки



## **Электролиты в организме человека:**

- участвуют в поддержании осмотического давления,**
- рН среды,**
- активируют ферменты,**
- создают мембранный потенциал, -  
участвуют в проведении нервного импульса,**
- в сокращении мышцы сердца и т.д.**



Ионы организма можно разделить на **антагонисты** и **синергисты**.

---

Те ионы, которые действуют совместно и усиливают действие друг друга, называются **синергистами**, ( ионы калия и кальция в миокарде, ионы меди, марганца, кобальта, железа в процессе образования гемоглобина).

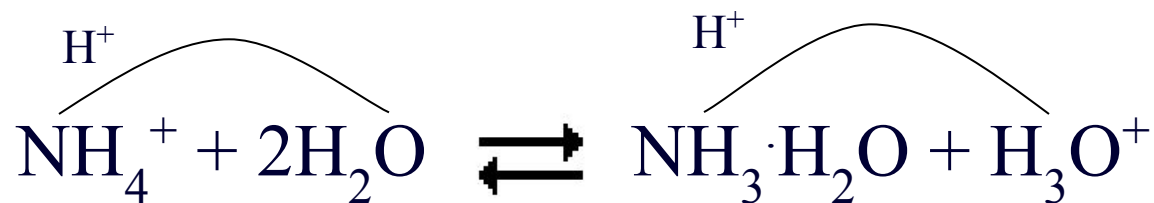
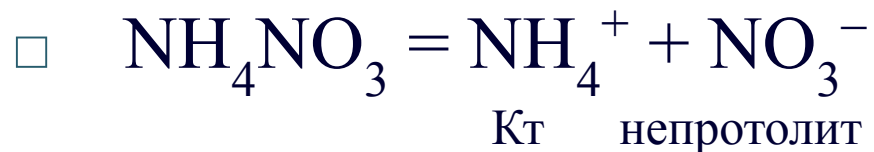
Ионы, которые ослабляют действие друг друга, называются **антагонистами**, ( ионы натрия и калия, натрия и кальция). Поэтому замена физиологического раствора [0,9% NaCl] раствором KCl той же концентрации приводит к остановке сердца.

# Гидролиз солей

Взаимодействие солей с водой, с образованием слабых электролитов.



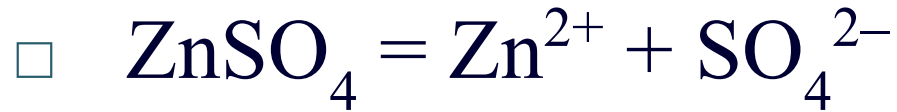
Нет гидролиза, нейтральная среда,  $\text{pH} = 7$



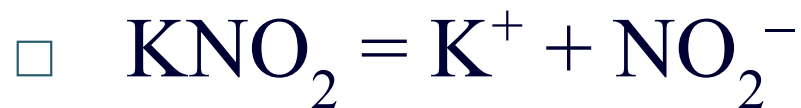
Гидролиз по катиону, кислая среда,  $\text{pH} < 7$

# Гидролиз солей

---



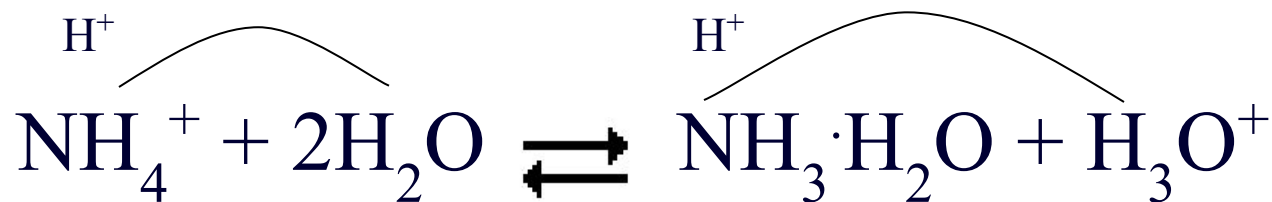
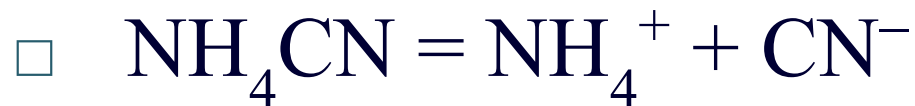
Гидролиз по катиону, кислотная среда,  $\text{pH} < 7$



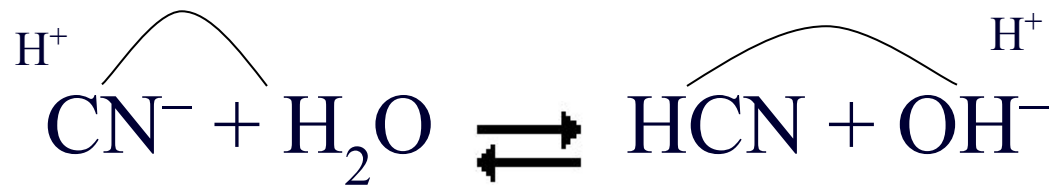
Гидролиз по аниону, щелочная среда,  $\text{pH} > 7$



# Гидролиз солей



$$K_{\text{к}} = 6 \cdot 10^{-10}$$



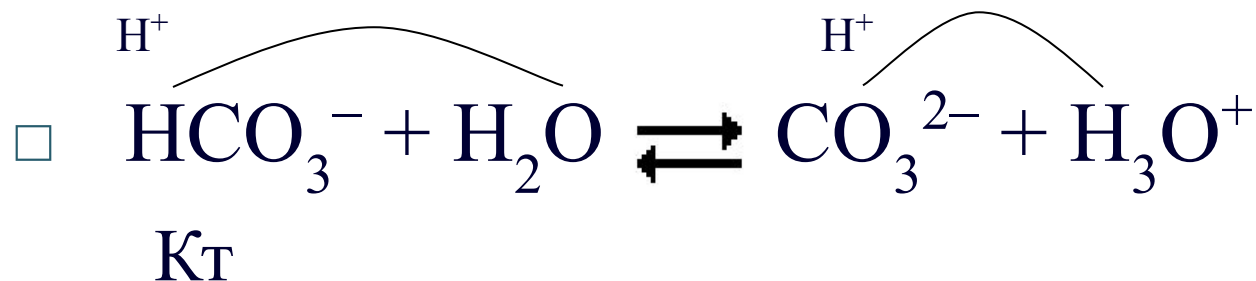
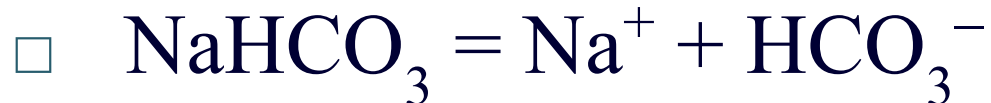
$$K_{\text{o}} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Гидролиз по катиону и аниону, рН ?

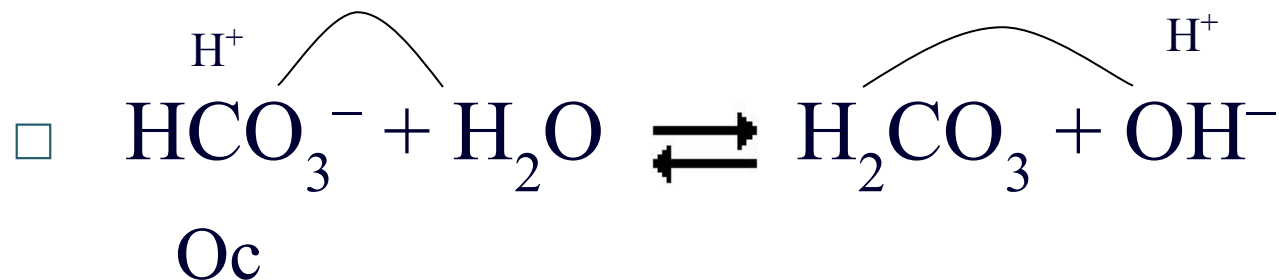
$$K_{\text{o}} > K_{\text{к}}$$

Слабощелочная среда, рН > 7

# Гидролиз кислых солей



$$K_{\text{к}} = 6 \cdot 10^{-11}$$



$$K_{\text{о}} = 2 \cdot 10^{-8}$$

$K_{\text{о}} > K_{\text{к}}$ ; слабощелочная среда,  $\text{pH} > 7$

# Гидролиз солей

---

## Усиление ( $\alpha \uparrow$ )

- Повышение температуры
- Понижение концентрации
- Связывание одноименных ионов

## Ослабление ( $\alpha \downarrow$ )

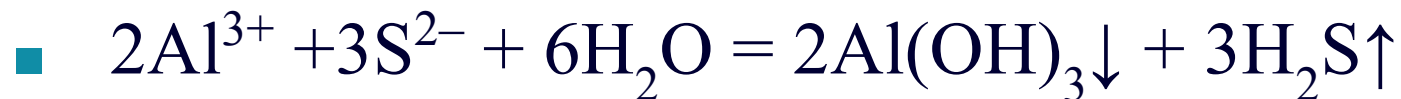
- Понижение температуры
- Повышение концентрации
- Введение одноименных ионов

# Необратимый гидролиз

---



□ Совместный гидролиз:





---

# Буферные растворы

*Буферными системами называются растворы, способные сохранять постоянство концентрации ионов водорода (рН) при добавлении кислот или щелочей и при разведении.*

---

### **Состав буферных систем.**

1 тип: из слабой кислоты и её соли, образованной сильным основанием;



слабая сопряж. к-та                      сопряж. основание

2 тип: из слабого основания и его соли, образованной сильной кислотой.



слабое сопряж.                      сопряж. кислота  
основание

## Общий механизм действия буферных растворов



---

а/  $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}$  [при добавлении сильной кислоты]

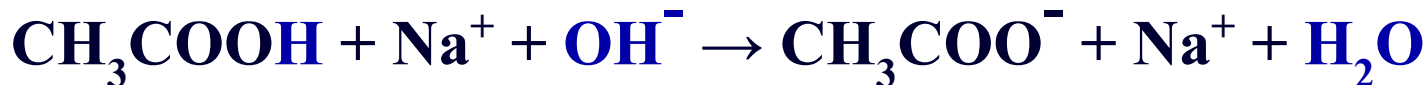
б/  $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$  [при добавлении щелочи]

Рассмотрим этот механизм на примере ацетатного буфера.

а/ При добавлении  $\text{HCl}$  происходит взаимодействие с  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :



б/ При добавлении щелочи :



## рН буферных смесей.

Ацетатный буфер (1 типа)



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

$$[H^+] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

Прологарифмируем и получим уравнение *Гендерсона-Гассельбальха*:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{акцептор протона}]}{[\text{донор протона}]}$$

$$\text{pK}_a = -\lg K_a$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$



Аммиачный буфер (2 типа) -  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$

---

$$[\text{OH}^-] = K \frac{[\text{основание}]}{[\text{соль}]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{B}} + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{B}} - \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]}$$

## При разбавлении буферных растворов

- 
- концентрации всех компонентов уменьшаются.
  - Но так как они изменяются одинаково, то их отношение остается неизменным.
  - Величина константы диссоциации слабого электролита также не изменяется при разведении.

- **Буферной емкостью (В)** называется число моль-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которые нужно добавить к 1 литру буферного раствора, чтобы изменить величину рН на единицу.
- 

$$B_K = \frac{ЭV_{\text{кисл.}}}{(pH_0 - pH_1)Vp - pa}$$

$$B_{\text{щ}} = \frac{ЭV_{\text{щел.}}}{(pH_1 - pH_0)Vp - pa}$$

## Какие факторы определяют буферную ёмкость?

---

1. Наибольшей буферной ёмкостью обладают концентрированные буферные растворы,.
2. Из двух буферных растворов с одинаковой концентрацией буферная ёмкость будет больше у того раствора, у которого соотношение компонентов равно единице или близко к единице
3. при разбавлении рН раствора не меняется, но его буферная ёмкость падает.



**$V_K$  моль/л**

---

- **кровь-0,05**
- **сыворотка крови- 0,025**
- **плазмы крови -0.03**
- **слюны -0.008**