

Кафедра общей и медицинской химии

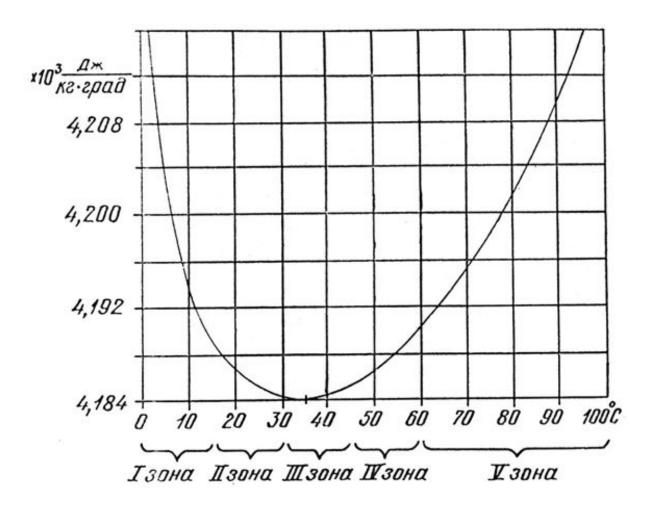
Шкала рН

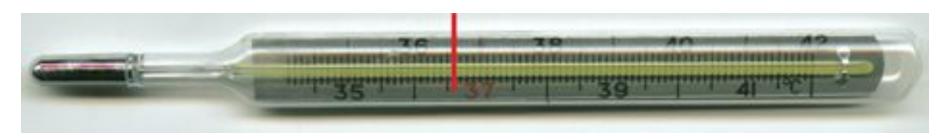
Основные функции воды в организме



- ✓ Обеспечение процессов всасывания и механического передвижения питательных веществ
- Поддержание оптимального осмотического давления в крови и тканях
- ✓ Обеспечение функционирования белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов
- Участие в процессах биосинтеза, ферментативного катализа, гидролиза
- ✓ Поддержание температуры тела

Изменение теплоемкости воды в зависимости от температуры



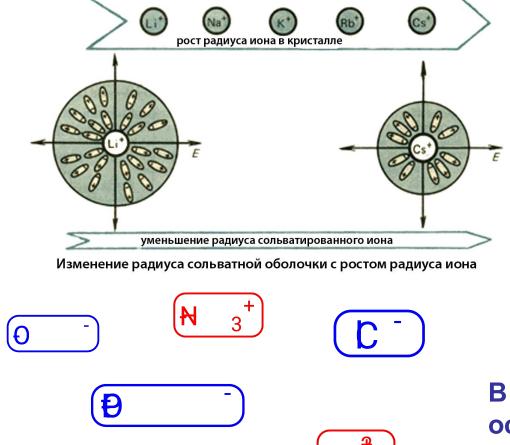


Значение растворов в жизнедеятельности организмов.

- ✓ Важнейшие биологические жидкости кровь, лимфа моча, слюна, пот являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде.
- Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние.
- ✓ Биохимические реакции в живых организмах протекают в растворах.
- ✓ Биожидкости участвуют в транспорте:
 - кислорода, питательных веществ (жиров, аминокислот),
 - лекарственных препаратов к органам и тканям,
 - выведении из организма метаболитов: мочевины, билирубина, углекислого газа
- ✓ Плазма крови является средой для клеток лимфоцитов, эритроцитов, тромбоцитов.

Значение электролитов в организме

Отвечают за осмолярность (концентрацию всех видов ионов) и величину ионной силы биосред





В организме человека осмолярность составляет примерно 290-300 мОсм/л или 0.3 моль/л.

Образуют биоэлектрический потенциал

Потенциал покоя клеточных мембран – 70-90 мВ (внутренняя поверхность мембраны заряжена отрицательно)

В возбужденном состоянии повышается до + 40-60 мВ

внутриклеточная внеклеточная среда среда ΑΤΦ АТФ-фаза $АДФ + PO_{a}^{3-}$ мембрана

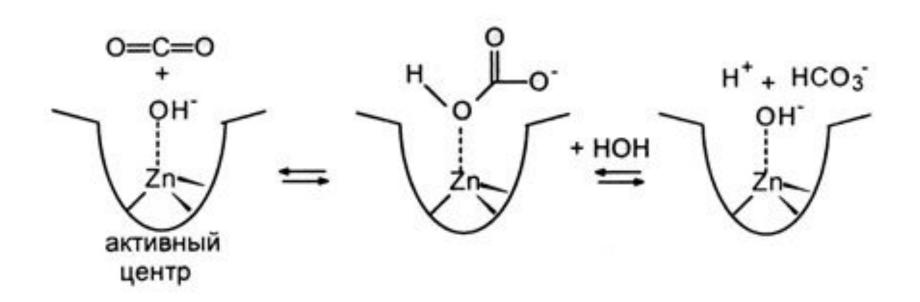
Потенциал действия изменяется в пределах ≈110-150 мВ

Схема действия Na⁺-, K⁺-АТФ-фазы и возникновение разности потенциалов на клеточных мембранах

Катализируют процессы обмена веществ

Участие активного центра карбоангидразы в гидратации углекислого газа

При поступлении крови в легкие карбоангидраза эритроцитов расщепляет бикарбонаты образуя свободный СО₂

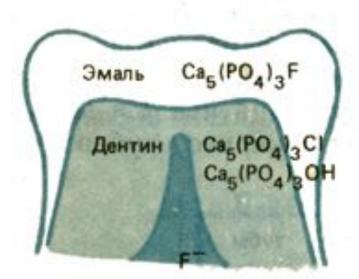


Участвуют в свертывающей системы крови



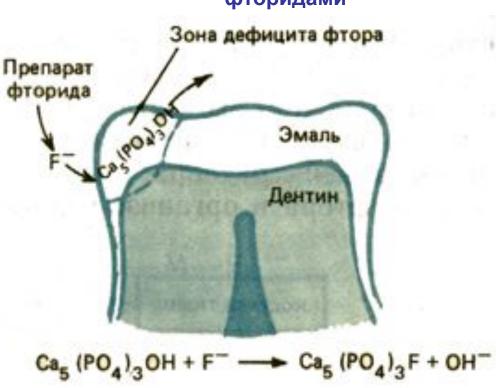
Стабилизируют костные ткани

Образование защитного эмалевого слоя





Лечение кариеса фторидами









Какие б чувства не таились Тогда во мне - теперь их нет: Они прошли иль изменились... Мир вам, тревоги прошлых лет! В ту пору мне казались нужны Пустыни, волн края жемчужны, И моря шум, и груды скал, И гордой девы идеал, И безыменные страданья... Другие дни, другие сны; Смирились вы, моей весны Высокопарные мечтанья, И в поэтический бокал Воды я много подмешал







КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ



Имеющую огромное значение для химии чистую воду... можно рассматривать как слабую кислоту или слабое основание. С. Аррениус

Ионное произведение воды

Вода в малой степени ионизирована по уравнению: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$.

Константа диссоциации К_{дисс}, в соответствии с законом действующих масс, выразится уравнением:

$$K_{_{\mathrm{J}}} = \frac{[\mathrm{H}^{+}] \cdot [\mathrm{OH}^{-}]}{[\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}]}$$

При 25 °C
$$K_{_{\rm I\! I}} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Концентрацию молекул воды как в чистой воде, так и в разбавленных водных растворах можно считать величиной постоянной и равной:

Ионное произведение воды:

$$K_{W} = [H^{+}][OH^{-}] = 10^{-14}$$
 (25° C)

В чистой воде при температуре 25 °C:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$$
 Моль-экв/л.

В соответствии с принципом Ле Шателье при добавлении кислот или оснований равновесие

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

смещается:

В кислой среде: $[H^+] > 10^{-7}$, $[OH^-] < 10^{-7}$,

В щелочной среде зависимость обратная

Диссоциация воды - эндотермический процесс, следовательно, Кw растет с повышением температуры:

Для наглядности удобно использовать величину $- \lg K_{H2O} = p K_{H2O}$.

К_w при различных температурах

t, °C	K _{H2O}	pK _{H2O}
0	1.2·10 ⁻¹⁵	14.93
20	$6.9 \cdot 10^{-15}$	14.96
25	$1.0 \cdot 10^{-14}$	14.00
37	$2.5 \cdot 10^{-14}$	13.60
50	$5.5 \cdot 10^{-14}$	13.27
100	5.1·10 ⁻¹³	13.29



Для удобства в расчетах пользуются величинами водородного и гидроксильного показателей - pH и pOH,

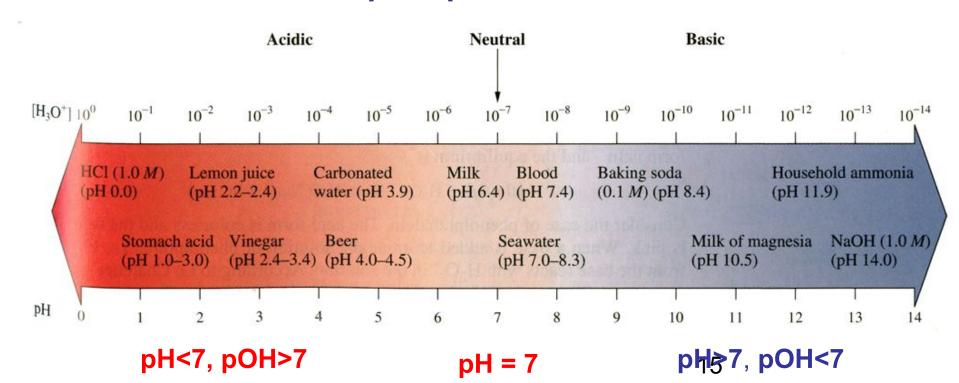
pH - power Hydrogene!!! p – отрицательный логарифм (-lg)

Шкала рН

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

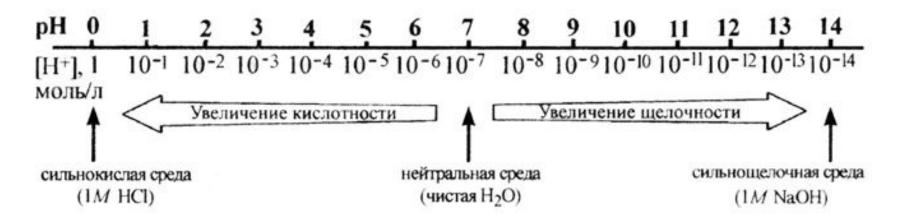
$$pH + pOH = 14$$

 $pOH = - lg[OH^-]$



ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ РН

$$pH = -lg[H^+]$$

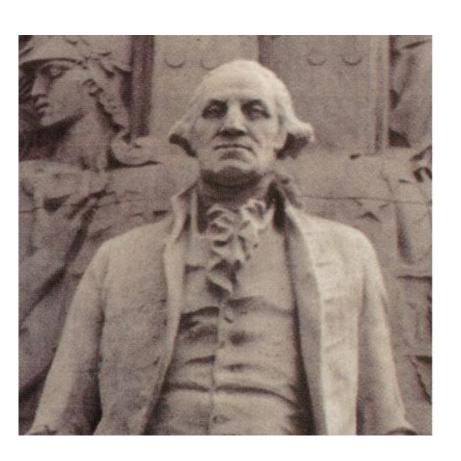


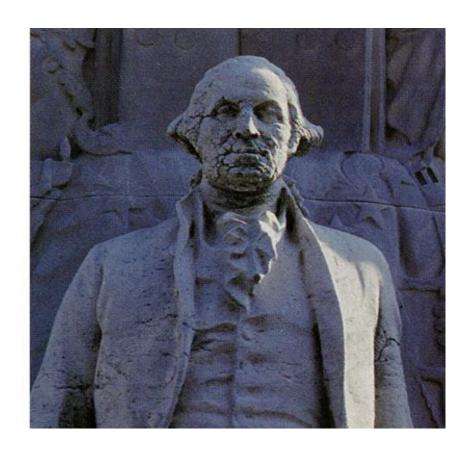
Система	pН
Дождевая вода	$5,5 \div 6,0$
Морская вода	8.0 ± 0.5
Торфяная вода	4.5 ± 1.0
Сок огуречный	6.9 ± 0.2
Сок яблочный	3.5 ± 1.0
Сок лимонный	2.5 ± 0.5
Кровь человека	$7,35 \pm 0,08$
Молоко	$6,6 \div 6,9$

Для чистой воды pH=7 Дождевая вода за счет растворенного ${\rm CO_2}$ имеет pH ~ 5.5 – 6.0



Мрамор $CaCO_3$ под действием слабокислой дождевой среды переходит в растворимый гидрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$

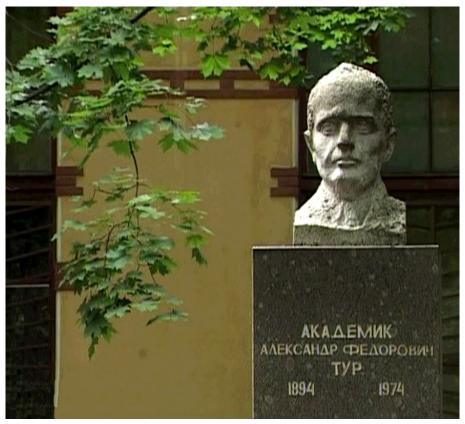




Памятник Джорджу Вашингтону в Нью-Йорке в момент открытия и через 60 лета



Бронзовый памятник во влажном воздухе медленно покрывается налетом основного карбоната меди $(CuOH)_2CO_3$



Александр Федорович Тур (1894–1974)

- ✓1930-1934 -заведующий кафедрой физиологии, гигиены и диететики ребенка
- ✓1934-1939 заведующий кафедрой пропедевтики детских болезней
- ✓1939-1974 заведующий кафедрой госпитальной педиатрии

А.Ф.Тур разрабатывал следующие научные проблемы:

- физиологические особенности и воспитание здоровых детей
- гематология и диететика здорового и больного ребенка
- физиология и патология здорового и больного ребенка
- **✓** выхаживание новорожденных и недоношенных детей
- ✓ дистрофия у детей в годы блокады
- ✓ рахит и его профилактика, детская эндокринология Лауреат Ленинской премии (1970 г.) ²⁰

Значения рН физиологических жидкостей

	Вероятное	Возможные
Среда	значение	колебания
	рН	
Желудочный сок	1.65	0.9-2.0
Желчь печеночная	7.35	6.2-8.5
Желчь пузырная	6.8	5.6-8.0
Кровь (плазма)	7.36	7.25-7.44
Моча	5.8	5.0-6.5
Пот	7.4	4.2-7.8
Слезная жидкость	7.7	7.6-7.8
Слюна	6.75	5.6-7.9
Спинномозговая жидкость	7.6	7.35-7.80
Сок верхнего отдела толстого	6.1	-
кишечника		
Сок поджелудочной железы	8.8	8.6-9.0
Сок тонкого кишечника	6.51	5.07-7.07



Наличие белкового буфера в составе слез поддерживает рН в пределах физиологической нормы! 21



Расчет рН в растворах сильных и слабых электролитах

Электролиты – вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток вследствие диссоциации на ионы.

Сильные электролиты диссоциируют полностью, необратимо, в одну ступень.

$$HCl \longrightarrow H^{+} + Cl^{-},$$
 $Al_{2}(SO_{4})_{3} \longrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_{4}^{2-}$
 $a = f \cdot c, 0 < f \le 1$
 $\emptyset \text{im } f = 1$
 $(c \rightarrow 0)$





a = c

а – активность иона

f – коэффициент активности, учитывающий межионное взаимодействи€3

При очень больших концентрациях некоторых электролитов f вновь начинает расти, что объясняется недостатком молекул воды для гидратации всех ионов. Ионы, частично или полностью лишенные гидратной оболочки, особенно легко подвижны

Изменение коэффициентов активности (f) КСІ, NaCl и LiCl в зависимости от молярного содержания раствора при 25 °C

Концентрац	Изменение f для								
ия, моль/кг	KCI	NaCl	LiCI						
0,001	0,965	0,966	0,965						
0,01	0,899	0,903	0,901						
0,1	0,754	0,778	0,779						
0,2	0,712	0,732	0,756						
0,5	0,597	0,656	0,757						
1,0	0,569	0,670	0,919						
2,0	0,571	0,714	1,174						
4,0	0,581	0,779	1,554						
5,0	0,599	1,019							

К сильным электролитам относятся:

- 1. Кислоты HCI , HBг , HI , H_2SO_4 , $H_2S_2O_7$, HNO $_3$, HCIO $_4$, HCIO $_3$, HMnO $_4$, H_2CrO_4 $H_2Cr_2O_7$
- 2. Щелочи: І группа LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH II группа Ca (OH)₂ Sr(OH)₂ Ba(OH)₂
- 3. Все растворимые соли (см. таблицу растворимости)

P	PAC	TBO	OP	1M	OC	ТЬ				الانساة								ЕЙ	В	BC	ДЕ		
ионы	H	Li	NH_4	K	Na	Ag	Ba	Ca	Mg	Zn	Mn	Cu	Cu	Hg	Hg	Pb	Fe	Fe	Al	Cr	Bi	Sn	Sr
ОН		P	P	P	P	-	P	M	Н	Н	Н	н	Н	_	_	н	н	н	н	н	н	н	М
NO ₃	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	_	Р
F	P	P	Р	Р	P	P	M	н	Н	M	M	н	_	н	M	н	М	Р	P	Р	н	Р	М
Cl	P	P	Р	P	P	Н	P	P	P	P	Р	P	Р	Н	P	М	P	P	P	Р	-	Р	P
Br	P	P	Р	P	P	н	P	P	P	P	P	P	_	н	M	М	Р	Р	Р	Р	_	Р	P
I	Р	P	Р	P	P	н	Р	Р	Р	Р	Р	-	_	н	-	н	P	Р	P	_	_	M	P
S ²⁻	P	P	Р	P	P	Н	_	_	_	Н	Н	Н	_	н	Н	Н	Н	н	_	_	н	н	P
SO ₃	P	P	P	P	Р	M	M	М	M	M	н	_	Н	н	_	н	М	_	_	_	н	н	Н
SO ₄	P	P	Р	P	Р	М	Н	М	P	Р	P	P	P	М	-	M	P	Р	Р	Р	Р	Р	Н
CO ₃	Р	P	Р	Р	Р	М	M	н	М	_	н	_	_	н	н	н	Н	_	-	_	Н	_	Н
SiO ₃	н	Р	Р	P	Р	н	н	М	_	Н	н	_	_	_	_	н	Н	_	_	_	н	_	н
PO ₄	P	Н	Р	P	Р	н	н	Н	М	Н	н	Н	н	н	н	н	Н	М	н	н	Н	н	н
CrO ₄	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	M	Р	н	н	н	_	_	_	Н	_	_	_	_	Н	_	М
CH ₃ COO	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	P	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	P

Ионная сила растворов

Ионная сила растворов - величина, измеряемая полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда (понятие введено Г. Льюисом)

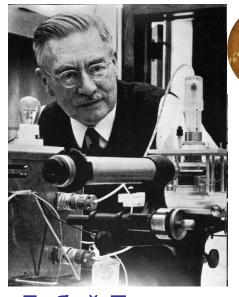


$$I = \frac{1}{2} \left(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + ... + C_n z_n^2 \right)$$

Ионная сила характеризует общее число ионных зарядов в единице объема, независимо от их знаков. Размерность - обратна размерности объема.

Ионная сила – удобная характеристика раствора, учитывающая взаимодействие ионов, что важно для изучения биологических систем и физиологических растворов, ионная сила которых, в том числе и 0.9% (0.15м) NaCl равна, как правило, 0.15.

27



Уравнение Дебая-Хюккеля

$$\lg f = -0.5Z_i^2 \sqrt{I}$$



Дебай Петер (24.III.1884–2.XI.1966)

Йозеф Хюккель (9.09.1896— 16.021980)

Коэффициенты активности ионов *f* при различных ионных силах раствора

Ионная	Зар	яд ион	на z	Ионная	Заряд иона z			
сила створа	±1	±2	±3	сила раствора f	±1	±2	±3	
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14	
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17	
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21	

Слабые электролиты диссоциируют

а) обратимо

$$CH_3COOH \longleftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

б) ступенчато

$$1cm. Zn(OH)_2 \longleftrightarrow OH^- + ZnOH^+$$

$$2 cm. ZnOH^+ \longleftrightarrow OH^- + Zn^{2+}$$

Степень диссоциации (ионизации) - отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул в растворе.

$$\alpha = \frac{n_{\text{диссоц}}}{n_{\text{общ}}}, \quad 0 < \alpha \le 1$$

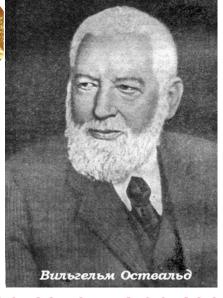
α зависит от:

- ✓ Природы вещества и растворителя;
- **✓** Концентрации;
- ✓ Температуры;
- ✓ Присутствия одноименного иона.

Закон разведения Оствальда

$$\alpha = \frac{C_{\text{диссоц.}}}{C_{\text{обш.}}}, \ 0 < \alpha \le 1$$





$$K_{_{\mathrm{I}}} = \frac{\mathrm{C}\alpha^2}{1-\alpha}$$

Нобелевская премия (1909г)

« в знак признания работ по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакций»

(02.09.1853 - 4.06.1932)

В 1887 г. – Лейпцигском университете создал первую в истории науки кафедру физической химии, где работали более 60 химиков многих стран: нобелевские лауреаты С. Аррениус, В. Нернст, У. Рамзай, Ф. Габер и русские ученые И. А. Каблуков, П. И. Вальден, Н. Д. Зелинский и другие. Ученики Оствальда говорили: "Стоит только поговорить с Оствальдом полчаса, и ты будешь иметь работу на полгода"

Вывод закона разведения Оствальда

$$CH_3^{C-C\alpha} \longleftrightarrow CH_3^{C00} \xrightarrow{C\alpha} + H^+$$

$$K_{A} = \frac{[CH_{3}COO^{-}][H^{+}]}{[CH_{3}COOH]} = \frac{C\alpha C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^{2}}{1 - \alpha}, \quad \alpha << 1$$

При
$$\alpha << 1$$
 $K_{\mu} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{q}^2$

$$\alpha = \sqrt{K_{_{\boldsymbol{\mathcal{I}}}}/C}$$

$$[H^+] = C \cdot \alpha = C\sqrt{K_{_{\mathcal{I}}}/C} = \sqrt{C^2K_{_{\mathcal{I}}}/C} = \sqrt{K_{_{\mathcal{I}}}\cdot C}$$

$$[\mathbf{H}^+] = \sqrt{\mathbf{K}_{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{C}}$$



$$\alpha = \frac{C_{\text{диссоц.}}}{C_{\text{общ.}}}, \ 0 < \alpha \le 1$$

- 1. На каждые 20 нераспавшихся молекул кислоты НХ приходится 5 ионов H⁺ и 5 ионов X⁻. Укажите степень диссоциации кислоты:
- 1) 0,05
- 2) 0,10
- 3) 0,15
- 4) 0,20
- 2. Степень диссоциации кислоты НХ равна 0,25. Какое суммарное число ионов H⁺ и X⁻ приходится в ее растворе на каждые 100 нераспавшихся молекул (ответ округлите до целого числа)?
- 1) 16
- 2) 33
- 3) 67
- 4) 85

Расчет рН в растворах сильных электролитах

Рассчитать pH, pOH, [OH⁻] для 0,001 м HNO₃

HNO₃
$$\longrightarrow$$
 H⁺ + NO₃⁻

pH = -lg10⁻³ = 3

pOH = 14-3 = 11

[OH⁻] = 10^{-pOH} = 10⁻¹¹

$$\left[H^{+}\right] = \frac{K_{H_{2}O}}{\left[OH^{-}\right]}$$

$$pH = 14 - pOH$$

$$[H^{+}] = 10^{-pH};$$

 $[OH^{-}] = 10^{-pOH}$
 $[OH^{-}] = 10^{14-pH}$

$$\left[OH^{-}\right] = \frac{K_{H_{2}O}}{\left[H^{+}\right]}$$

$$pOH = 14 - pH$$

Задача 1. рН яблочного сока равен 4,57. Найти [H⁺] и [OH⁻] (моль/л).

$$[\mathbf{H}^{+}] = \mathbf{10}^{-\mathbf{pH}} = \mathbf{10}^{-4.57} = 10^{-5} \cdot 10^{+0.43}$$

= $2.69 \cdot 10^{-5}$ моль - экв/л

$$[OH^{-}] = 10^{-pOH}$$

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{2.69 \cdot 10^{-5}} = 3.72 \cdot 10^{-10} \text{ моль - экв/л}$$



pOH = 14 - pH

Для очень разбавленных растворов сильных кислот (C_{HA} < 10^{-6} моль/л) концентрации H^{\dagger} , образующихся в процессах ионизации кислоты и воды, становятся соизмеримыми, и для нахождения точной концентрации ионов H^{\dagger} необходимо учитывать оба процесса и расчеты ведутся по формуле:

$$[H^+] = \frac{[A^-] + \sqrt{[A^-]^2 + 4K_w}}{2}$$

Для растворов сильных электролитов с высокой концентрацией при расчетах pH и pOH следует использовать значения активности ионов H⁺ и OH⁻:

$$pH = -lga_{H^{+}} = -lgf_{H^{+}}c_{H^{+}}$$

 $pOH = -lga_{OH^{-}} = -lgf_{OH^{-}}c_{OH^{-}}$

Расчет [H⁺] и рН для растворов слабых электролитов



Кислоты

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{\tiny $\mathcal{I}(\kappa)$}} \cdot C_{(\kappa)}}$$

$$pH = \frac{1}{2}pK_{\pi(\kappa)} - \frac{1}{2}lgC_{(\kappa)}$$

Смесь кислот

$$[H^{+}] = \sqrt{C_{1}K_{\mu 1(\kappa)} + C_{2}K_{\mu 2(\kappa)}}$$

Основания

$$[OH^{-}] = \sqrt{K_{\text{д (осн.)}} \cdot C_{\text{(осн.)}}}$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_{\mu(och.)} - \frac{1}{2}lgC_{(och.)}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}pK_{\mu (\text{och.})} + \frac{1}{2}lgC_{\text{(och.)}}$$

Для смеси оснований

$$[OH^{-}] = \sqrt{C_1 K_{\text{Д1(осн.)}} + C_2 K_{\text{Д2(осн.)}}}$$

Задача 2. Найти рН, [H+] и [OH-] 0,3 м раствора муравьиной кислоты (Кд=1.8·10⁻⁴)

$$[H^+] = \sqrt{K_{\partial(\kappa)} \cdot C_{(\kappa)}} = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 0.3} = 7.3 \cdot 10^{-3}$$
 моль - экв/л

$$pH = - lg[H^{+}] = - lg7.3 \cdot 10^{-3} = - lg7.3 - lg10^{-3} =$$

$$= 3 - \lg 7.3 = 3 - 0.86 = 2.14$$



Общая, активная и потенциальная кислотность

Активная кислотность – концентрация свободных катионов H⁺, имеющихся в растворе при данных условиях.

Мерой активной кислотности является значение pH раствора: $pH = -lg[H^+]$

Потенциальная кислотность – концентрация катионов H+, связанных в молекулы или ионы слабых кислот, имеющихся в растворе.

Сильные кислоты:
$$HC1 \longrightarrow H^+ + C1^-$$

$$[H^+]_{akt} = [H^+]_{obm}$$
 $[H^+]_{not} = 0$.

Слабые кислоты:
$$CH_3COOH \longleftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$[H^{+}]_{\text{общ}} = [H^{+}]_{\text{пот}} + [H^{+}]_{\text{акт}}$$
 $[H^{+}]_{\text{пот}} > [H^{+}]_{\text{акт}}$

Для :Хорунжий В. От: Выт

От: Выпускники 1987 года: «Улыбнитесь!»

Кислотно- основной инстинкт.

Хотите о любви повествование? Извольте: расскажу начистоту Историю о том, как основание Однажды повстречало кислоту.

Бесцветная, в пробирочке с бюреткою, Но так чиста, беспримесна, светла, Смотрела кислота не щелочь едкую Сквозь слой лабораторного стекла.

И прошептала щелочь, словно пьяная: С крепышки не сводя влюбленный взор: «Ах, милая! Какая Вы соляная! О, этот водород! О, этот хлор!

Клянусь, что никого не видел краше я! Я, едкий натр, всю жизнь о Вас мечтал! О-АШ мой так пленился Вашей АШею, Что раскален мой щелочной металл!

Мне так соединиться с Вами хочется! Сольемся же, любимая в одно! О, как нам в общей колбе заклокочется, А может быть, в пробирке- все равно!»

И...дрогнула соляночка прекрасная, Прониклась той же радостной мечтой... И вот десница лаборанта властная Соединила щелочь с кислотой!

Она была активная и сильная, Был крепок он, являя свой задор, К АШ- плюсу льнула группа гидроксильная, И к натрию притягивался хлор...

И слышалось шипение, бурление, Вскипала страсть, искрились пузыри... И это длилось целое мгновение. От силы- два. Не более, чем три...

И что осталось от былой активности? Одна солоноватая вода, Да мокрый лакмус, бледный до противности. (Чего краснеть? – Нейтральная среда...)

Шизель









Спасибо за внимание!