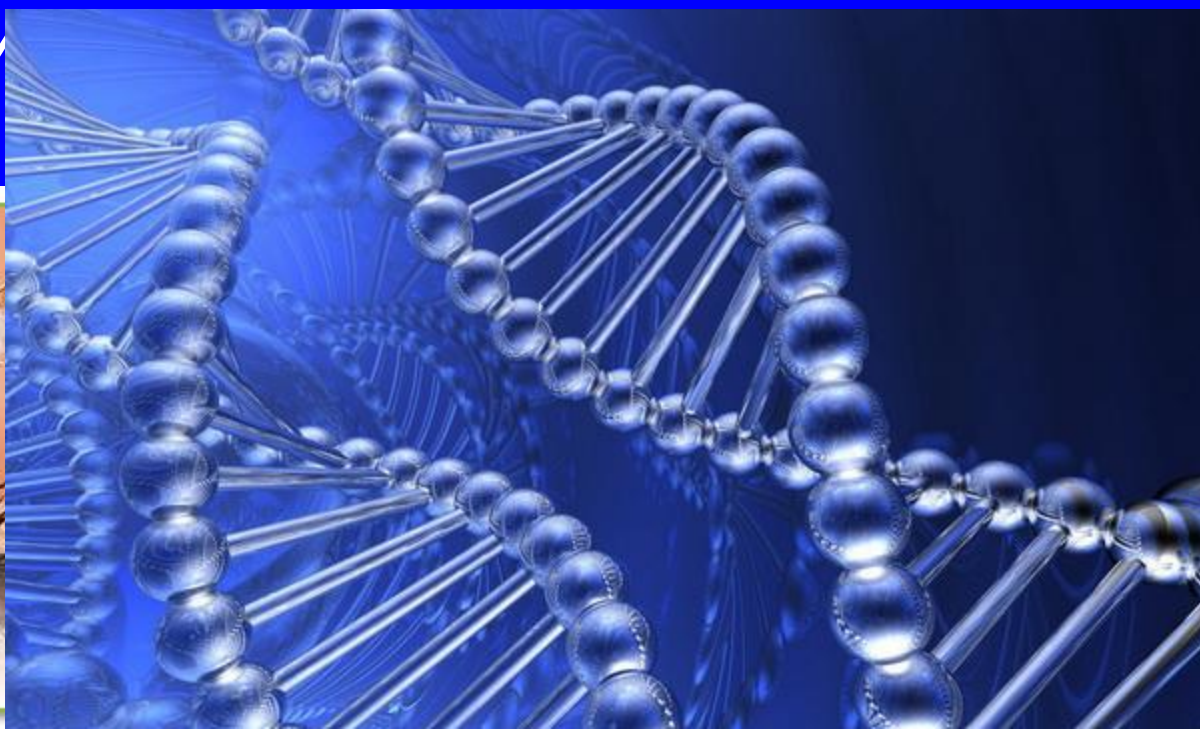


МОДУЛЬ 1



Вода, как среда и участник протекания биохимических изме



Контрольные вопросы

1. Учение о растворах.

Роль воды и растворов в жизнедеятельности

2. Физико-химические свойства воды

3. Термодинамика растворения

Растворы – это...

Растворитель – это...

Растворенное вещество -

Понятие

Раствор – гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух и более независимых компонентов (отдельные атомы, молекулы, и ионы) и продуктов их взаимодействия.

Растворитель – компонент, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. При одинаковых агрегатных состояниях компонентов растворителем считают то вещество, содержание которого в растворе больше.

Растворенное вещество – компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объеме растворителя.

Пример : Вода – это растворитель, если растворить твердое вещество (глюкозу) или газ (CO_2).

А если спирт и вода?

- если 3 % раствор спирта, то растворитель **вода**,
- если 90 % раствор спирта, то растворитель **спирт**,
- если 50 % раствор спирта, то есть право выбора **растворителя**.

Итог: самым распространенным растворителем на Земле является вода.

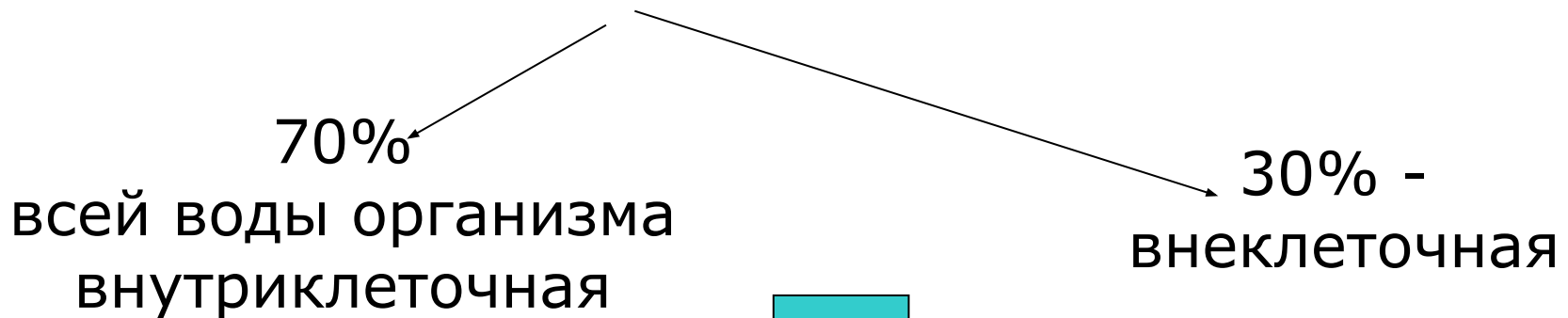


- Концентрационный гомеостаз

Содержание и распределение воды в организме человека

~ 60 % от общей массы тела человека составляет вода. У новорожденного -75%. Эмаль зубов содержит -10 %.

- На 70 кг приходится 45 л воды.



Их состав сильно
отличается:

A large teal arrow points downwards from the diagram area towards the text 'Их состав сильно отличается:'. The text is enclosed in a pink rectangular box.

<i>Вещество</i>	<i>Внутриклеточная жидкость</i>	<i>Внеклеточная жидкость</i>
Na⁺	10 ммоль/л	140 ммоль/л
K⁺	140 ммоль /л	4 ммоль /л
Ca²⁺	0,1 ммоль /л	2,5 ммоль /л
Mg²⁺	30 ммоль /л	1,5 ммоль /л
Cl⁻	4 ммоль /л	100 ммоль /л
HCO₃⁻	10 ммоль /л	27 ммоль /л
PO₄³⁻	60 ммоль /л	2 ммоль /л
Глюкоза	0 ÷ 1 ммоль /л	5,5 ммоль /л
Белок	16 г /дл	2 г /дл

Внеклеточная жидкость (30%)

```
graph TD; A[Внеклеточная жидкость (30%)] --> B[Внутрисосудистая (7%)  
т.е. воды плазмы крови]; A --> C[Межклеточная тканевая (23%)]; C --- D[или интерстициальная];
```

Внутрисосудистая (7%)
т.е. воды плазмы крови

Межклеточная
тканевая (23 %)

или
интерстициальная

Их состав почти одинаков, разница
лишь в содержании белков
(больше белка во внутрисосудистой жидкости)

- Вся вода организма обновляется примерно через месяц, а внеклеточное водное пространство за неделю.
- В условиях патологии возникает третье водное пространство (плевральное, брюшное и др.).

Факторы регуляции:

- осмотическое,
- онкотическое,
- гидростатическое давления, проницаемость и транспорт через гистогематические барьеры,
- нейроэндокринная регуляция деятельности органов выделения, питьевое поведение и жажда.

Регуляция водного баланса поддерживает постоянство общего объема жидкости в организме между водными пространствами и секретами организма

В биохимических процессах вода выступает как :

1. Растворитель
2. Реагент
3. Продукт реакции



1. Вода- универсальный растворитель

Существование межмолекулярных водородных связей определяет аномальные физические свойства воды:

Высокая теплоемкость -...75,3 Дж/моль·К

Высокая температура кипения

Большая теплота испарения (...40,8 кДж/моль

Высокое поверхностное натяжение

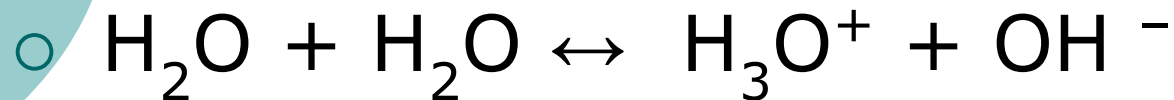
Низкая вязкость

Более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом (...)

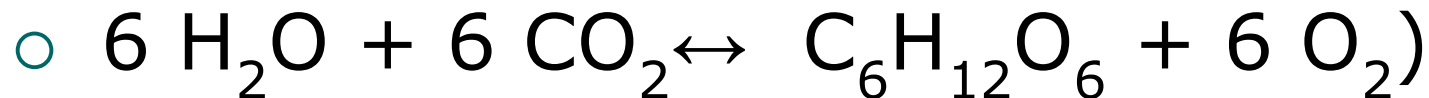
Высокая диэлектрическая проницаемость.. / $\epsilon=80$

2. Вода – реагент в биохимических реакциях:

кислотно-основных (автопротолиз воды)



- Окислено - восстановительных (окисление воды при фотосинтезе:



- гидратации (белков и нуклеиновых кислот)

- гидролизе (гидролиз АТФ)

3. Вода- продукт биохимических реакций

- 57 ккал/моль
- $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + Q$

Вывод:

- H_2O – универсальный растворитель, наличие аномальных свойств ее играет важную физиологическую и биологическую роль.
- Биохимические процессы в организме протекают в водных растворах или при ее (воды) участии как реагента или продукта реакции.



- **«Вода! У тебя нет ни вкуса, ни цвета, ни запаха, тебя не опишешь, тобой наслаждаешься, не понимая, что ты такое. Ты не просто необходима для жизни, ты и есть жизнь.»**
- *Антуан де Сент-Экзюпери*

Коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов



○ Свойства разбавленных растворов, зависящие только от концентрации частиц в растворе, но не зависящие от природы растворов, называют **коллигативными**.

К коллигативным свойствам раствора относятся:

осмотическое давление;

понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара растворителя над чистым растворителем;

повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя;

понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Осмоз, осмотическое давление ($\pi_{осм}$)

Закон Вант-Гоффа

Осмоз – процесс односторонней диффузии растворителя сквозь полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией.

- *Чем выше концентрация раствора, тем резче выражен осмос.*

Примерами полупроницаемых мембран могут быть перегородки животного или растительного происхождения.

Осмотическое давление – избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя (для крови это **вода**) через мембрану с избирательной проницаемостью отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

Осмотическое давление

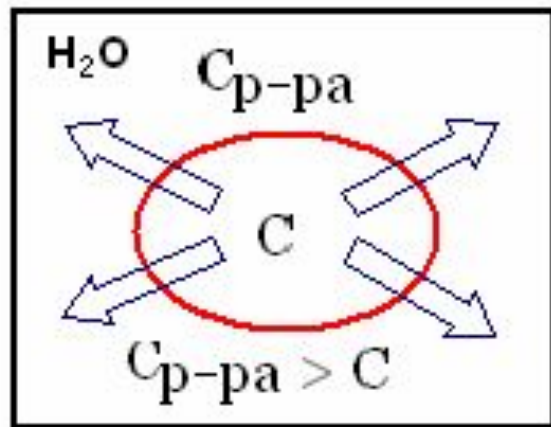
- Осмотическое давление крови человека довольно постоянно и при температуре 310 К (37°C) составляет 740-780 кПа (7,4-7,8 атм.).
- Осмотическое давление крови зависит в основном от растворенных в ней низкомолекулярных соединений (глюкозы, мочевины – неэлектролиты), главным образом солей

(электролиты Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

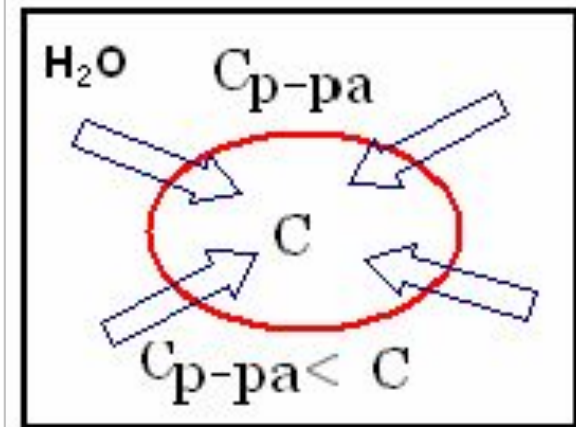
Форменные элементы крови на $\pi_{осм}$ не влияют.

Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота и т.д

Наблюдение явлений плазмолиза и гемолиза эритроцитов (см. рисунки 3.1 и 3.2)



$\pi_{осм} p-ра > \pi_{осм} крови$,
гипертонический раствор.
Сморщивание клеток
(кренация)- плазмолиз.



$\pi_{осм} p-ра < \pi_{осм} крови$,
гипотонический раствор.
Разрыв протоплазмы,
лизис клеток – гемолиз.


Рис.3.1. Эритроциты в условиях нарушения изотоничности среды

- **Плазмолиз**– это сжатие и сморщивание оболочки клетки, так как в результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму

$$/c_{нар} > c_{вн}, \pi_{нар} > \pi_{вн}/.$$

Например, если внутривенно ввести раствор, гипертонический по отношению к крови, то вследствие экзоосмоса эритроциты будут обезвоживаться и сморщиваться.

Гемолиз – это разрыв оболочки эритроцитов и выход гемоглобина в плазму, т.к. в результате эндосмоса вода диффундирует в клетку.

$$/ c_{нар} < c_{вн}, \pi_{нар} < \pi_{вн} /$$


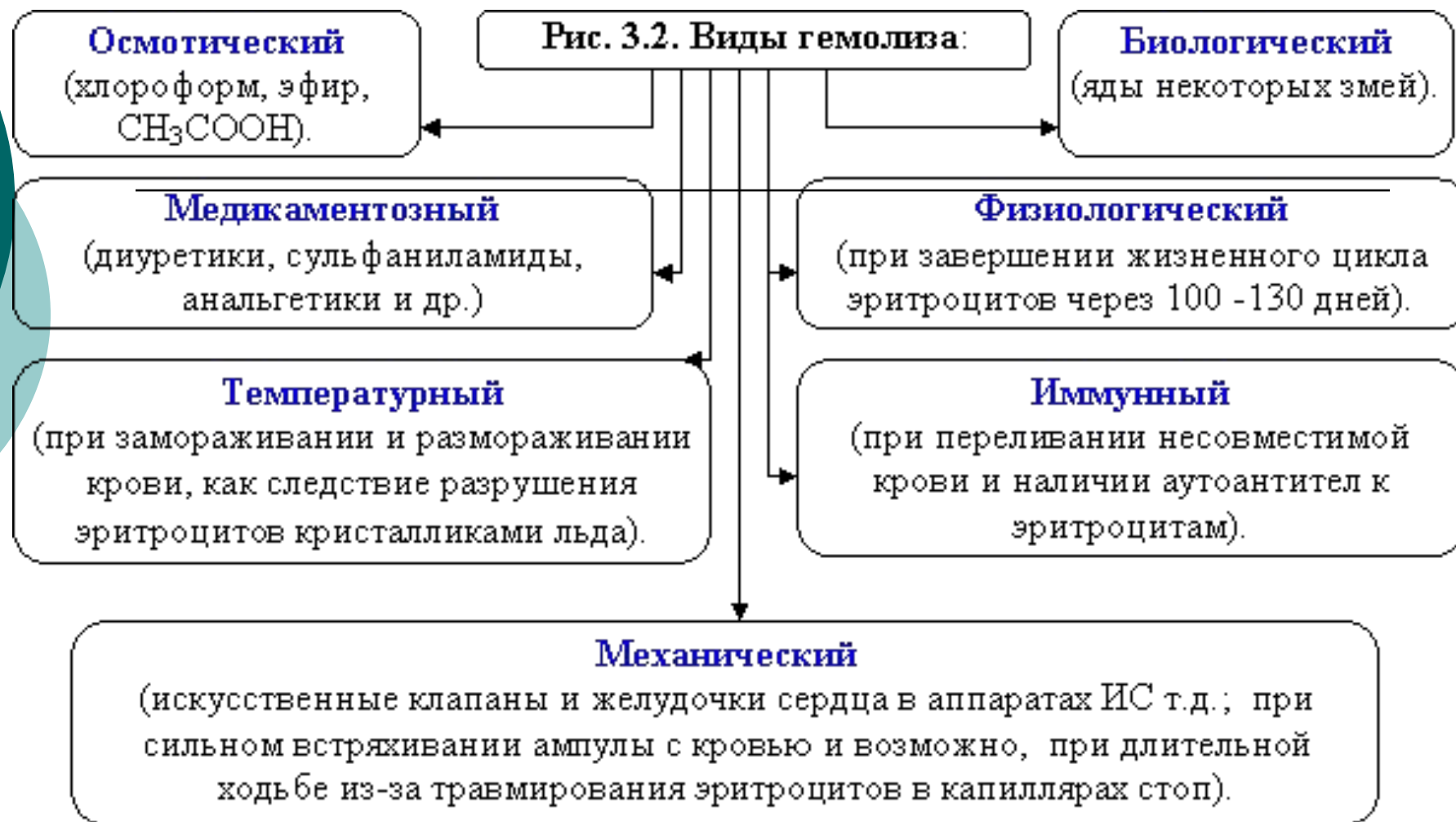
Например,

если внутривенно ввести раствор, гипотонический по отношению к крови, то наблюдается "осмотический шок" и вследствие эндоосмоса может произойти разрыв эритроцитарных оболочек и выход гемоглобина в плазму, благодаря чему кровь приобретает **лаковый цвет**.

- В результате концентрация гемоглобина в крови растёт, а общее количества циркулирующих эритроцитов при этом снижается (гемолитическая анемия).
- Начальная стадия гемолиза происходит при местном снижении осмотического давления

до 360-400 кПа (3,5-3,9 атм. или 0,42—0,48%),

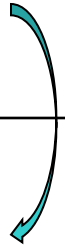
а полный гемолиз при 260-300 кПа (2,5-3,0 атм. или 0,30— 0,34%).



Онкотическое давление

- – это часть осмотического давления, создаваемое за счет содержания крупномолекулярных соединений (белков плазмы) в растворе, хотя и составляет в порядке 2,5-4,0 кПа, но играет исключительно важную роль в регуляции водного обмена.
- **Чем больше его величина, тем больше воды удерживается в сосудистом русле и тем меньше ее переходит в ткани и наоборот.**

Онкотическое давление влияет



- на образование тканевой жидкости, лимфы, мочи и всасывание воды в кишечнике. *Поэтому кровезамещающие растворы должны содержать в своем составе **коллоидные вещества**, способные удерживать воду.*
- *Для количественного изучения осмотического давления применяют специальные приборы – **осмометры**.*

Гипо–, гипер– и изотонические растворы

Если два раствора различных веществ обладают одинаковым $\pi_{осж}$

(осмотическим давлением) при одинаковой температуре и молярной концентрации, **то это изотонический раствор.**

К таким растворам для человека относятся

растворы 0,85-0,9 % NaCl (0,15 М) и 5% (0,3 М) $C_6H_{12}O_6$.

- Если раствор по сравнению с другим имеет более высокое $\pi_{осм}$,

то его называют **гипертоническим**,
а с более низким — **гипотоническим**.

Для обеспечения жизнедеятельности изолированных органов и тканей а также при кровопотере используют растворы, близкие по ионному составу к плазме крови (см. таблицу ..), но, однако из-за отсутствия коллоидов (белков) все эти растворы неспособны на длительное время задерживать воду в сосудистом русле — вода быстро выводится почками и переходит в ткани.

Название раствора	Ингредиенты, г/л воды						
	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>CaCl₂</i>	<i>NaHCO₃</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>NaH₂PO₄</i>	глюкоза
Рингера-Локка	9,0	0,42	0,24	0,15	-	-	-
Тироде	8,0	0,2	0,2	1,0	0,1	0,05	1,0

Расчетные формулы.

Вант Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчета осмотического давления разбавленных растворов

неэлектролитов

$$\pi_{осм.} = C_M RT$$

электролитов

$$\pi_{осм.} = i C_M RT$$

Где:

- C_M – концентрация растворенного вещества;
- T – температура раствора 0°C (273 K);
- R – универсальная газовая постоянная, не зависящая от природы газа. В системе СИ $R=8,314 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·K) или $R=8,314$ Дж/(моль·K)
- i – изотонический коэффициент

Осмотический закон Вант-Гоффа

- Осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы при данной температуре оно в виде газа занимало объём раствора

Пример: 1 М раствор $C_6H_{12}O_6$. Определите $\pi_{осм.}$.

$$\pi_{осм} = \frac{n_{в-ва}}{V_{р-рв}} \cdot RT = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 273}{1} = 22,4 \text{ атм. или } \pi_{осм.} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-в} \cdot V_{р-ра}} \cdot RT.$$

Примечание: Чем $\uparrow M_{в-ва}$, тем $\downarrow \pi_{осм.}$ (например, белки).



Поправочный (изотонический) коэффициент (i)

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз возрастает концентрация ионов за счет диссоциации электролита.

- В растворах электролитов вследствие электролитической диссоциации и увеличения числа частиц **опытное осмотическое давление всегда больше**, чем теоретически вычисленное по уравнению: $\pi_{\text{осм.}} = C_M RT$

Степень отклонения наблюдаемого осмотического давления

$\pi_{\text{он.}}$

от теоретически вычисленной величины

$\pi_{\text{выч}}$

выражается изотоническим коэффициентом (i) т.е

$$i = \frac{\pi_{\text{он.}}}{\pi_{\text{выч.}}}$$

Изотонический коэффициент i зависит:

от природы электролита



степени диссоциации его молекул.

Причем:

$i > 1$ – для электролитов

$i = 1$ – для неэлектролитов

$i < 1$ – для веществ, склонных к ассоциации

- Ассоциация молекул вещества – причина понижения значений коллигативных свойств по сравнению с вычисленными значениями

(например, As_2S_3).

изотонический) коэффициент (i) и степень диссоциации

Значение его увеличивается по мере разбавления электролита, приближаясь к определенному пределу для каждого отдельного электролита.

- В общем случае при распаде электролита с образованием K -ионов формула имеет вид:

$$i = 1 + (K - 1) \cdot \alpha \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{i - 1}{K - 1}$$

$$i = 1 + \alpha \quad \text{или} \quad \alpha = i - 1$$

Если при диссоциации молекулы образуется два иона: , то $K=2$ и формула примет простой вид:

Степень диссоциации

При вычислении степени диссоциации сильных электролитов говорят не об истинной, а о «кажущейся» степени диссоциации вещества в растворе,

- **Т.к. при опытном определении степень диссоциации сильных электролитов всегда оказывается меньше 100%. Это объясняется проявлением электростатического притяжения между ионами, вследствие чего активность их уменьшается и создается видимость неполной диссоциации.**

Степень диссоциации зависит от:

- природы электролита;
- природы растворителя;

- температуры раствора;
- степени его разбавления.

Осмолярная и осмоляльная концентрация

$C_{осж}$

- Осмолярная концентрация раствора характеризует содержание подвижных частиц в миллиосмолях в 1 л раствора
/ мОсм / л /,

а осмоляльная концентрация – в 1 кг растворителя
/ мОсм / кг /.

Биологические среды (сыворотка крови и моча) – это относительно разбавленные системы, поэтому разница между осмолярностью и осмоляльностью незначительная, т. е. эти термины взаимозаменяемые.

Определяется криометрией

Изоосмия

$\pi_{осм}$ внутри и вне клетки одинаково, т. е. осмоляльность внутриклеточной жидкости равна осмоляльности плазмы крови.

$\pi_{осм}$ крови человека соответствует осмолярная концентрация частиц от 290 до 300 мОсм/л.

Такое состояние – изоосмия.

Осмолярная концентрация связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент:

$$C_{осм} = i c (X)$$

Давление пара разбавленных растворов. Закон Рауля

2.1. Давление насыщенного пара растворителя

- Давление пара над раствором нелетучего вещества в каком-либо растворителе **всегда ниже**, чем над чистым растворителем при одной и той же температуре.
- Согласно закону Рауля (I закон), **относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:**

$$\frac{\Delta p}{p_o} = \frac{(p_o - p)}{p_o} = N(X)$$

p_o - давление пара над чистым растворителем, Па;

p - давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества, Па;

$|p_o - p|$ - абсолютное понижение давления пара над раствором, Па.

⇒ Величина $\frac{(p_o - p)}{p_o}$ - относительное понижение давления пара над раствором.

$N(X)$ - молярная доля растворенного вещества (X), которая определяется по формуле:

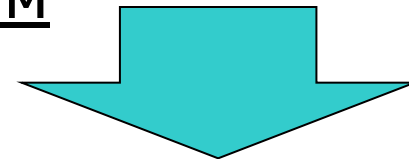
$$N(X) = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}}$$

⇒ Величина $\frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}}$ – мольная доля растворенного вещества.

Температура кипения и замерзания растворителя и раствора (II закон Рауля)

Изучая кипение и замерзание растворов, Рауль (1882) установил, **что повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов пропорционально моляльности растворов.**

- Эта закономерность называется вторым законом Рауля и его математическим выражением являются уравнения:



$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_{\text{э}} \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}}(\text{раствор}) - T^{\circ}_{\text{кип.}}(\text{растворитель})$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K_{\text{к}} \cdot C_m$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T^{\circ}_{\text{зам.}}(\text{растворитель}) - T_{\text{зам.}}(\text{раствор})$$

C_m - моляльность раствора;

$K_{\text{э}}$ - эбуллиоскопическая постоянная растворителя (от лат. «ebullire» — выкипать);

$K_{\text{к}}$ - криоскопическая постоянная растворителя (от греч. «криос» - холод);

T - температура кипения и замерзания раствора;

T° – температура кипения и замерзания чистого растворителя.

Постоянные константы K_3 и K_x не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель.

На измерениях температур кипения и замерзания

- основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ:

$$M(X) = \frac{1000 \cdot K_{\text{э}} \cdot m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{кип}}}$$

$$M(X) = \frac{1000 \cdot K_{\text{к}} \cdot m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}} \cdot \Delta T_{\text{зам}}}$$

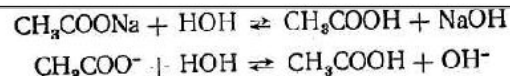
Второй закон Рауля иногда называют следствием первого

- Ряд ученых подразделяют все закономерности, установленные Раулем на три закона:
- **тоноскопический** (понижение давления пара над раствором);
- **криоскопический** (понижение температуры замерзания раствора);
- **эбуллиоскопический** (повышение температуры кипения раствора).

Вычисление константы гидролиза и степени гидролиза солей

А) гидролиз по аниону:

1) Молекулярное и ионное уравнение реакции гидролиза



2) Применив к обратимому процессу гидролиза закон действия масс, напишем уравнение константы химического равновесия:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K$$

3) Как постоянная величина $[\text{H}_2\text{O}]$ может быть перенесена в правую часть равенства, что даст новую постоянную величину — константу гидролиза:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

4) Численное значение $K_{\text{гидр}}$ найдем из величины ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и константы ионизации получающейся слабой кислоты, в данном случае $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Из уравнения ионного произведения воды $[\text{H}^+] \cdot$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

$[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ следует, что

Подставим выражение для $[\text{OH}^-]$ в уравнение $K_{\text{гидр}}$.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$$

Отношение $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}$ представляет собой величину, обратную константе ионизации

$$\frac{1}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

CH_3COOH , т.е.

Подставляя это значение в уравнение константы гидролиза, получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Пример: Пользуясь введённым уравнением, находим величину константы гидролиза. Для взятой нами соли CH_3COONa

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$