

Лекция 4

Растворы электролитов. Буферные растворы.

План

**4.1 Сильные и слабые
электролиты**

**4.2. Кислотность водных
растворов и биологических
жидкостей.**

4.3 Буферные растворы.

4.1. Электролиты – это

вещества, диссоциирующие в

растворах на ионы. К ним

относятся соединения с ионным

и ковалентным полярным

типом связи: соли, кислоты,

К слабым электролитам относятся

соединения, частично (обратимо)

диссоциирующие в водных растворах:



$$\alpha < 1$$

а) почти все органические и многие

неорганические кислоты: H_2S , H_2SO_3 ,

HNO_2 , HCN и др;

б) труднорастворимы и основания, NH_4OH

Равновесие между молекулами и ионами

в растворе описываются с помощью

констант равновесия, называемых

константами диссоциации ($K_{\text{дис}}$)

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Кат}] \times [\text{Ан}]}{[\text{КатАн}]}$$

Константы диссоциации кислот называются константами кислотности K_a , а константы диссоциации оснований – константами основности K_b



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



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

Слабые электролиты

подчиняются закону разбавления

при разбавлении раствора водой

Освальда:

степень электролитической

диссоциации электролита

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \times C_{\text{м}}, \text{ так как } \alpha \ll 1, \text{ то}$$

$$\alpha \approx \sqrt{K_{\text{дис}} / C_{\text{м}}}$$

**Сильные электролиты - это соединения,
полностью диссоциирующие в водных**



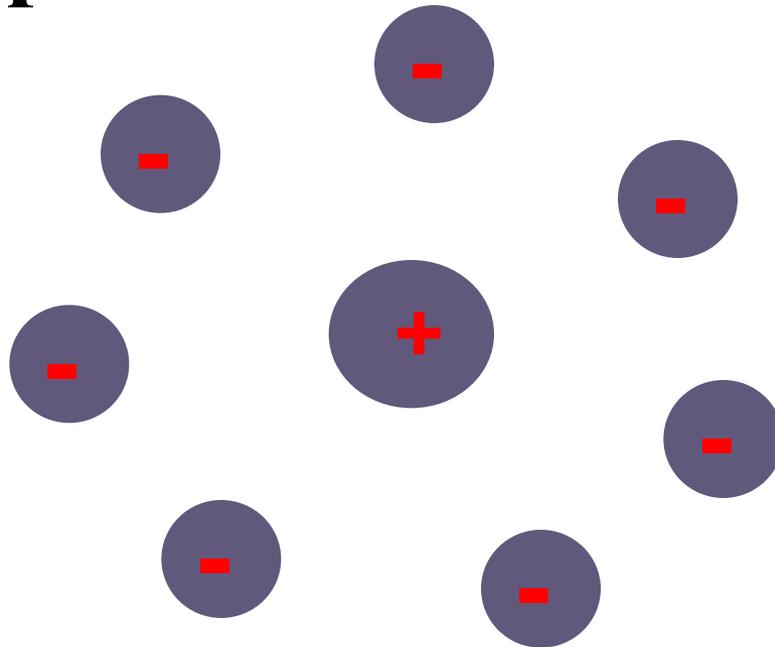
- **Некоторые неорганические кислоты: HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 и др.,**
- **Щелочи: NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.,**
- **Соли**

Из-за высокой концентрации ионов в растворе сильного электролита создается электромагнитное поле, интенсивность которого определяется величиной ионной силы раствора (I);

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \times Z_i^2$$

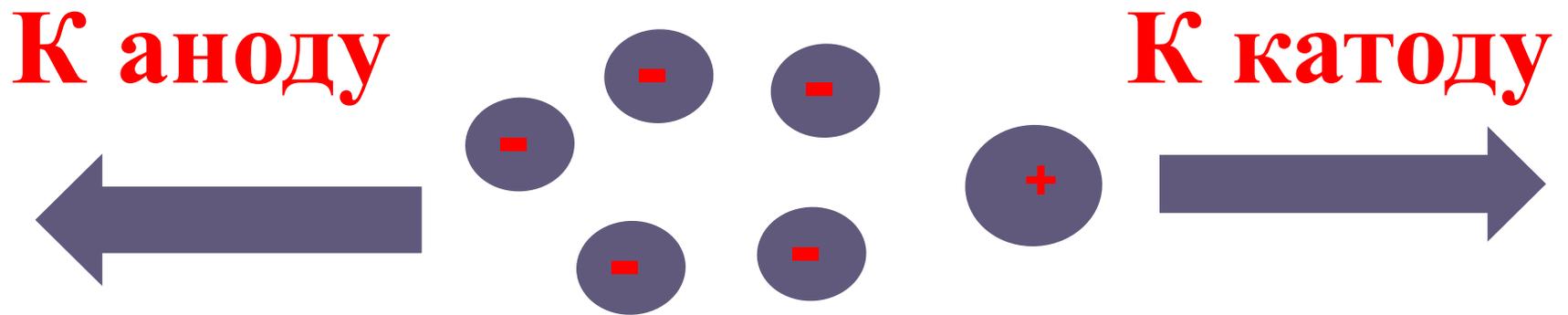
C_i -молярная концентрация каждого иона в растворе, Z_i -заряд каждого иона

**В растворе сильного электролита вокруг
каждый ион окружен **ионной**
атмосферой, состоящая из ионов
противоположного знака:**



**Плотность атмосферы зависит от
концентрации раствора**

Во внешнем электрическом поле ион и его атмосфера приобретают разнонаправленное движение, вследствие чего происходит **электрофоретическое торможение ионов** и уменьшение электропроводности раствора:



**Концентрация ионов,
рассчитанная по**

**электропроводности, меньше, чем
их истинная концентрация.**

**«Кажущаяся» концентрация
называется **активностью (a)****

$$**a = \gamma \times C_m**$$

**где γ – коэффициент активности
иона, зависящий от I ($\gamma < 1$).**

Электролиты в организме:

а) удерживают воду в виде гидратов;

б) создают осмотическое давление биологических жидкостей.

Существование перепадов осмотического давления является причиной активного транспорта воды;

В) ВЛИЯЮТ на **растворимость биологически активных соединений.**

В разбавленных растворах наблюдается **солевой эффект – увеличение растворимости веществ в присутствии электролитов; в концентрированных растворах – **эффект высаливания**, т.е. уменьшение растворимости веществ в присутствии электролитов.**

4.2 Кислотность является важной характеристикой как водных растворов, так и биологических жидкостей.

Она определяется соотношением концентраций ионов H^+ и OH^- .

Для характеристики кислотности
используется **водородный**
показатель (pH) :

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

а для сильных кислот лучше
использовать формулу

$$pH = - \lg a_{H^+}$$

Реже для характеристики
реакции среды используется
гидроксильный показатель

(pOH):

$$\text{pOH} = - \lg[\text{OH}^-],$$

а для щелочей лучше

использовать формулу

$$\text{pOH} = - \lg a_{\text{OH}^-}$$

**Для одного
раствора**

$$\mathbf{pH + pOH = 14}$$

**Константа равновесия,
описывающая диссоциацию воды
(ионное произведение воды),**

$$K_w = [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14},$$

В нейтральном растворе

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Соответственно

$$pH = -\lg 10^{-7} = 7$$

$$pOH = -\lg 10^{-7} = 7$$

В кислой среде:



$$\text{pH} < 7, \quad \text{pOH} > 7$$

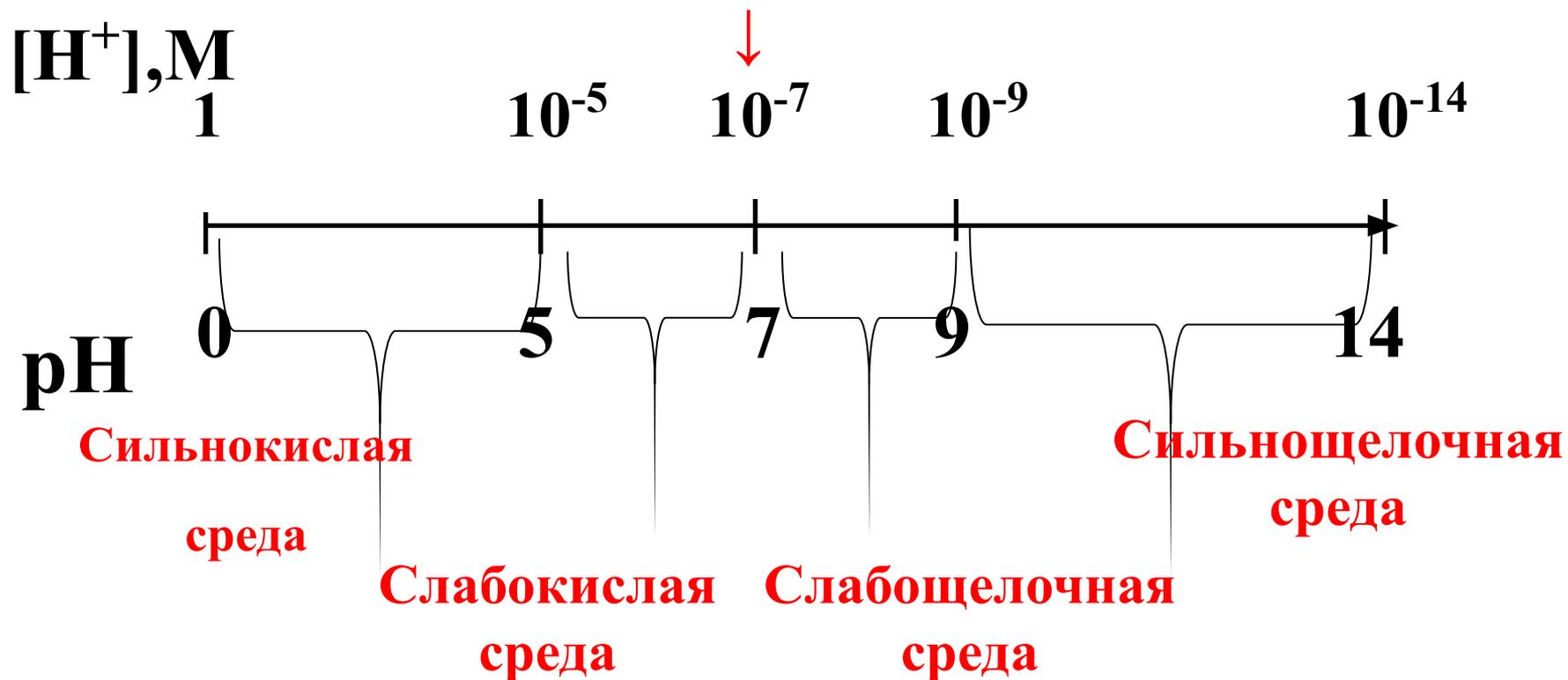
В щелочной среде:



$$\text{pH} > 7, \quad \text{pOH} < 7$$

Шкала рН

Нейтральная
среда



Кислотность биологических жидкостей человека

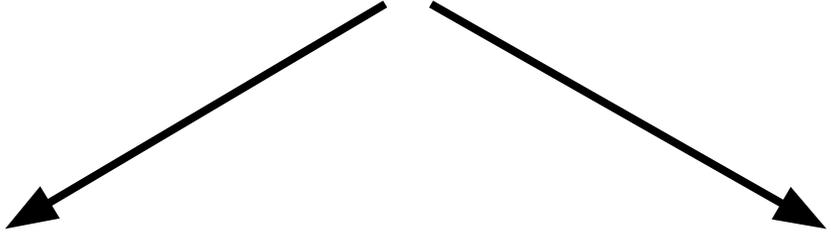
Биологическая жидкость	Среднее значение	Возможные колебания	
Кровь (плазма)	7,36	7,25	7,44
Спинально-мозговая жидкость	7,6	7,35	7,80
Желудочный сок	1,65	0,9	2,0
Моча	5,8	5,0	6,5
Слюна	6,75	5,6	7,9
Пот	7,4	4,2	7,8
Кожа	6,8	6,2	7,5

**Для биологических
жидкостей характерен
кислотно-основной гомеостаз
(постоянство значений рН),
обусловленный действием
биологических буферных
систем.**

Нарушение кислотно-основного равновесия приводит:

- К **ацидозу** – увеличение кислотности внутренней среды организма,
- К **алкалозу** – увеличение ее щелочности.

Ацидоз



Респираторный

- Гиповентиляция легких



- Избыточное потребление кислотных продуктов

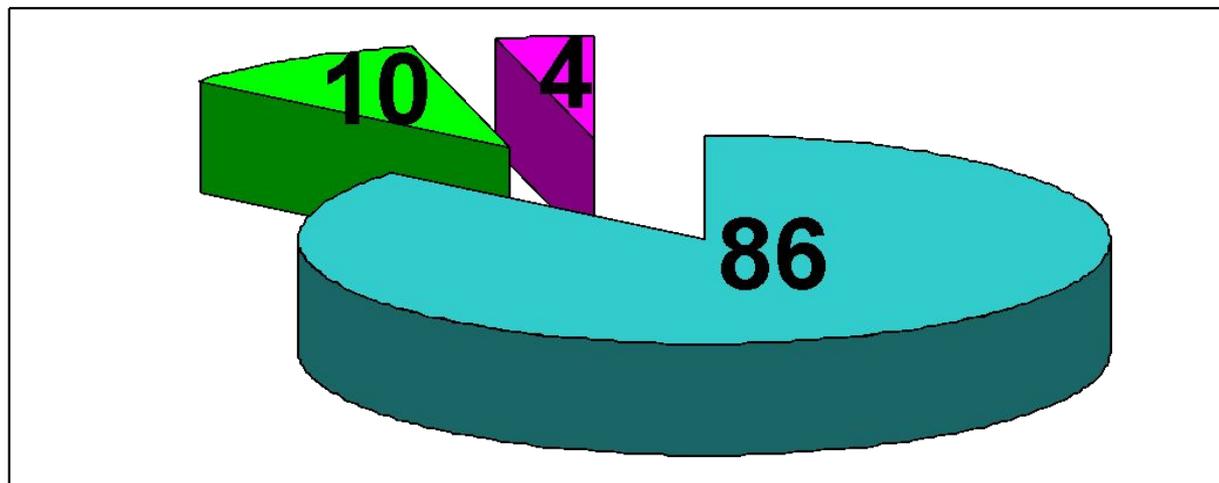
Метаболический

- Сахарный диабет и некоторые другие заболевания

**Здоровая диета
должна
содержать 60%
основных и 40%
кислотных
компонентов
пищи.**



По результатам опроса, проведенного в 2011 году, студенты ГГМУ были разделены на три группы.



■ преобладают кислотообразующие продукты

■ преобладают щелочеобразующие продукты

■ преобладают нейтральные продукты

Алкалоз

Гипервентиля-
ция легких
(неврастения)

Избыточное
потребление
щелочных
продуктов



Опасность изменения рН связана

- 1) со снижением активности ферментов и гормонов, активных в узком диапазоне рН; 2) с изменением осмотического давления биологических жидкостей;**

3) с изменением скорости биохимических реакций, катализируемых катионами H^+ .

При изменении рН крови на 0,3 единицы наступает тяжелое коматозное состояние, а на 0,4 единицы - смертельный исход.

**Коррекция ацидоза -
внутривенное введение 4%-ного
раствора NaHCO_3 :**



Антацидными (гипоцидными)

**называются лекарственные
препараты, снижающие
кислотность биологических
жидкостей**

Коррекция алкалоза-

**внутривенное введение
растворов аскорбиновой
кислоты (5% или 15%).**

4.3 Буферными называют растворы, рН которых не изменяется при добавлении небольших количеств кислот или щелочей, а также при разбавлении их водой.

**Протолитическая теория
кислот и оснований Бренстеда-
Лоури (1923) объясняет
механизм буферного действия.**

**Согласно этой теории,
кислота – это донор
протонов.**

Различают:

- **кислоты–молекулы**
(CH_3COOH),
- **кислоты-катионы** (NH_4^+),
- **кислоты–анионы** (H_2PO_4^-)

**Каждая кислота
сопряжена со своим
основанием.**

**Основание – это
акцептор протонов.**

Сопряженные пары кислот и оснований



Кислота

Сопряженное

основание



Кислота

**Сопряженное
основание**



Кислота

**Сопряженное
основание**

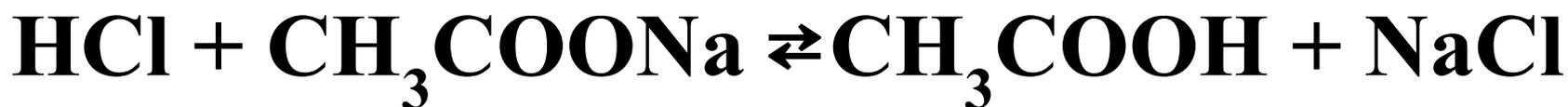
**Поскольку буферный
раствор содержит кислоту и
сопряженное с ней
основание, он нейтрализует
как добавленную кислоту,
так и добавленное
основание.**

Классификация буферных растворов

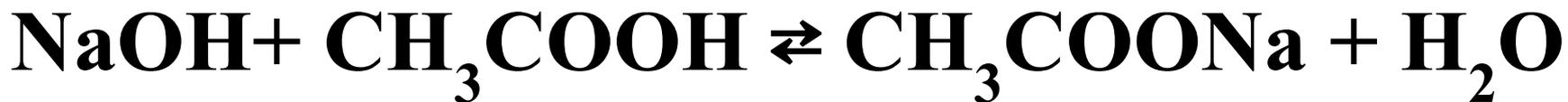
1) Слабая кислота/ ее соль

Ацетатный буфер: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

Механизм буферного действия



Нейтрализация добавленной кислоты



Нейтрализация добавленной щелочи

2) Слабое основание/его соль

Аммиачный буфер: $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$

Механизм буферного действия



*Нейтрализация добавленной
кислоты*



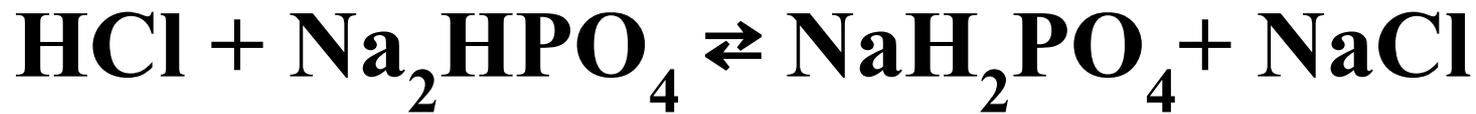
Нейтрализация добавленной щелочи

3) Две кислые соли

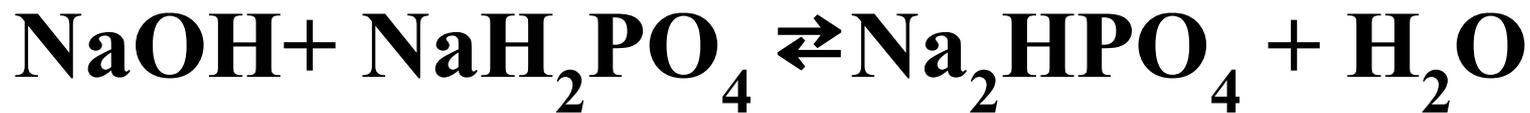
Гидрофосфатный буфер :



Механизм буферного действия



Нейтрализация добавленной кислоты



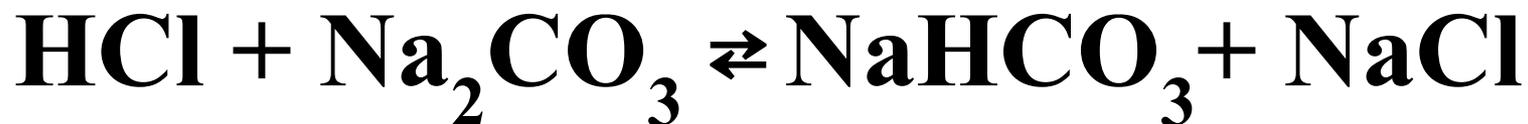
Нейтрализация добавленной щелочи

4) кислая соль/средняя соль

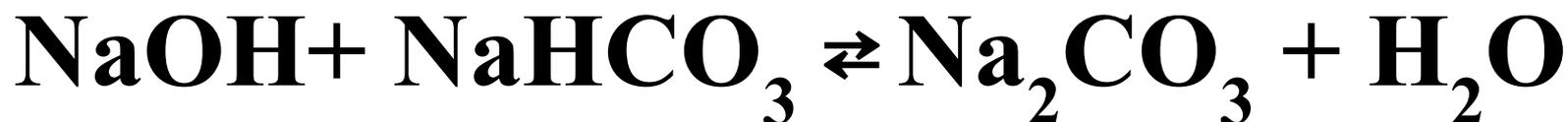
Карбонатный буфер:



Механизм буферного действия



Нейтрализация добавленной кислоты



Нейтрализация добавленной щелочи

Уравнение **Гендерсона- Гассельбаха**
позволяет рассчитать рН буферного
раствора:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{\text{[кислота]}}{\text{[сопряженное основание]}}$$

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

Буферная емкость раствора (В, ммоль/л) - это количества сильных кислот или щелочей, при прибавлении которых к 1 л буферного раствора его рН изменяется на единицу. **Чем больше буферная емкость раствора, тем эффективнее он поддерживает кислотно - основное равновесие.**

Буферная емкость зависит:

1) от концентрации: чем выше концентрация раствора, тем больше его буферная емкость;

2) от соотношения концентраций
КОМПОНЕНТОВ

$$B_{\max} \text{ при } \frac{[\text{комп. 1}]}{[\text{комп. 2}]} = 1$$

**Характеристиками биологических
буферных систем являются:**

V_K – буферная емкость по кислоте,

$V_{Щ}$ – буферная емкость по щелочи.

Как правило, $V_K > V_{Щ}$

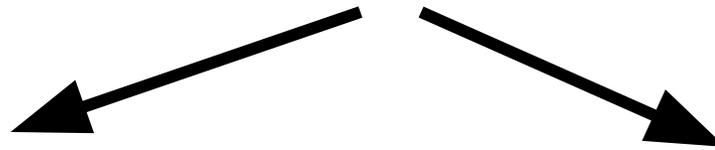
В организме человека в спокойном

состоянии ежедневно образуется

количество кислоты, эквивалентное

**Из буферных систем
организма наибольшей
емкостью характеризуются
буферные системы крови.
Они распределены между
эритроцитами и плазмой.**

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ КРОВИ



Плазма

Эритроциты

гидрокарбонатный

гидрофосфатный

белковый

**(альбумины,
глобулины)**

гемоглобин -

оксигемоглобин

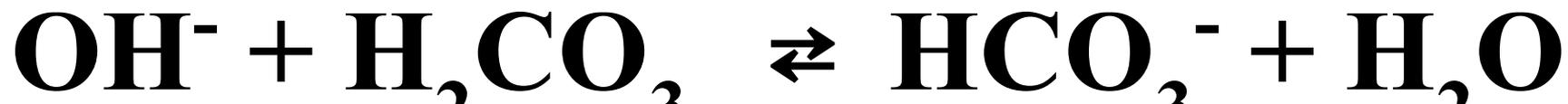
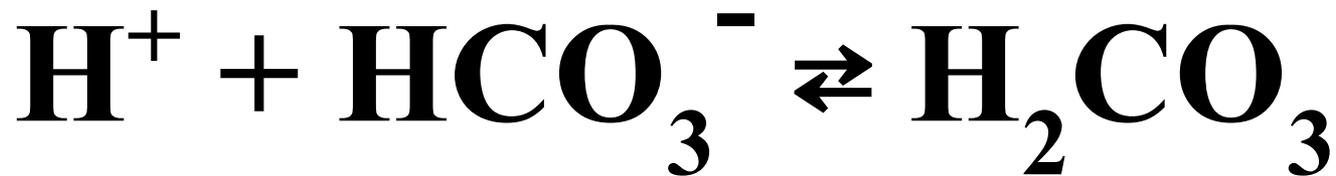
1. Гидрокарбонатный (водокарбонатный) буфер:



ферм.



Механизм буферного действия:



В крови

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{40}{1}$$

**избыток гидрокарбоната создает
щелочной резерв крови**

$$V_{\text{к}} = 40 \text{ ммоль/л;}$$

$$V_{\text{щ}} = 1-2 \text{ ммоль/л.}$$

Гидрокарбонатный буфер
связан со всеми буферными
системами вне- и внутри-
клеточных жидкостей. Всякие
изменения в них сказываются
на концентрации
составляющих данного
буфера.

Анализируя

содержание HCO_3^- в

крови можно

диагностировать

наличие дыхательных

и метаболических

нарушений.

2. Гидрофосфатная буферная

система $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

$V_k = 1-2$ ммоль/л;

$V_{щ} = 0,5$ ммоль/л

Низкая буферная емкость

объясняется низкой

концентрацией ионов в крови.

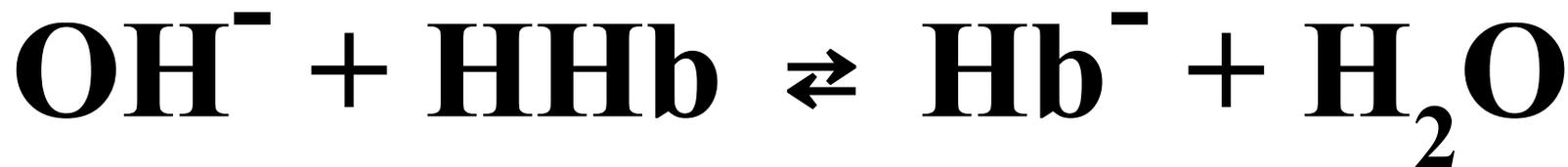
**Однако эта система играет
решающую роль в других
биологических жидкостях:
в моче, соках
пищеварительных желез, а
также во внутриклеточных
жидкостях.**

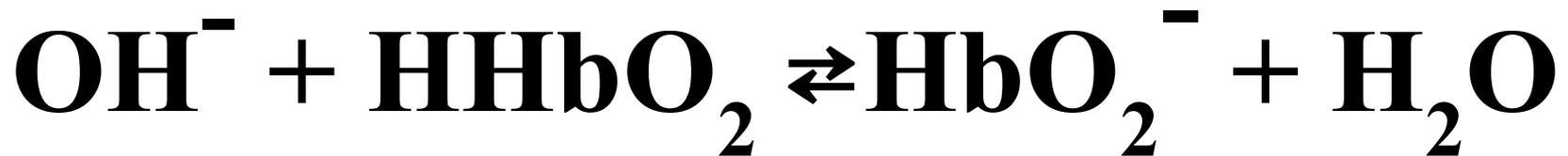
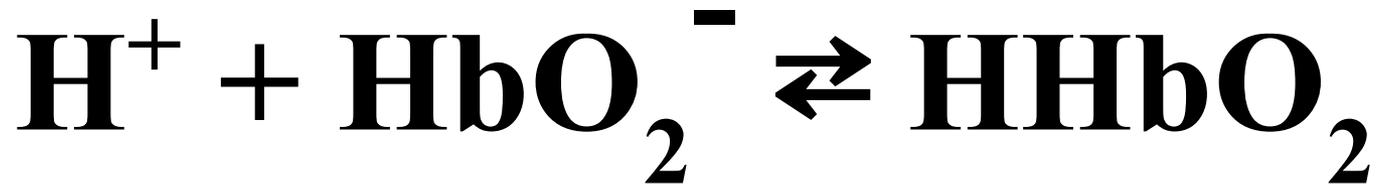
3. Гемоглобин-

оксигемоглобин: **HHb/Hb⁻**

HHb - слабая кислота

$$(K_a = 6,37 \cdot 10^{-9})$$

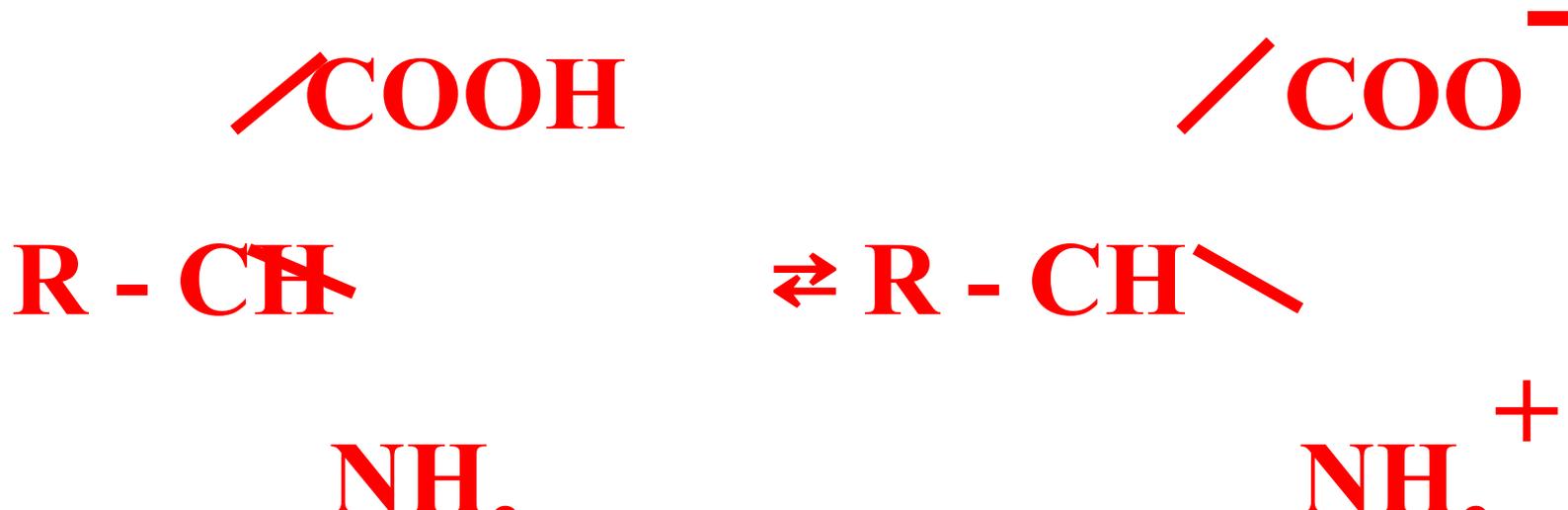




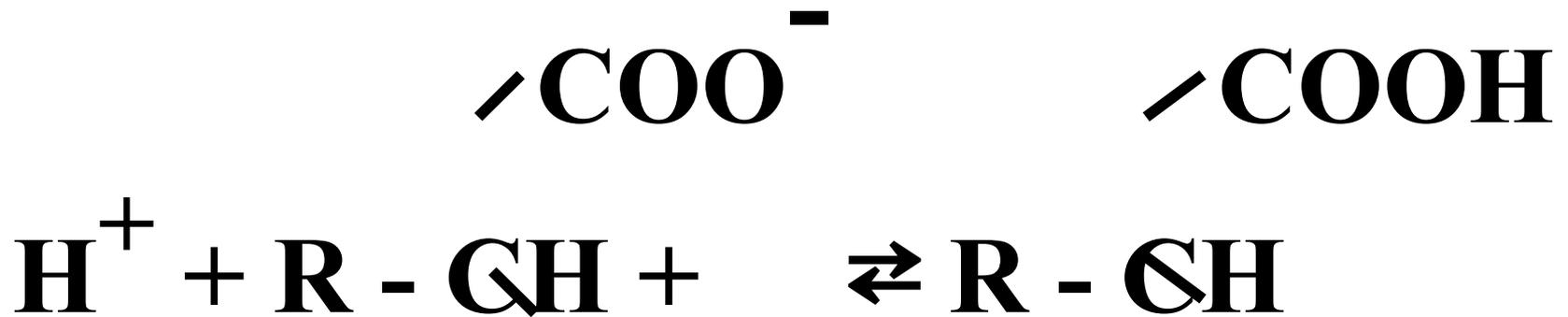
Буферная система
гемоглобин-
оксигемоглобин
обеспечивает 75%
буферной емкости
крови.

4. Белковая буферная система (альбумины, глобулины).

Белки являются амфотерными
полиэлектролитами,
существующими в виде
биполярных ионов:

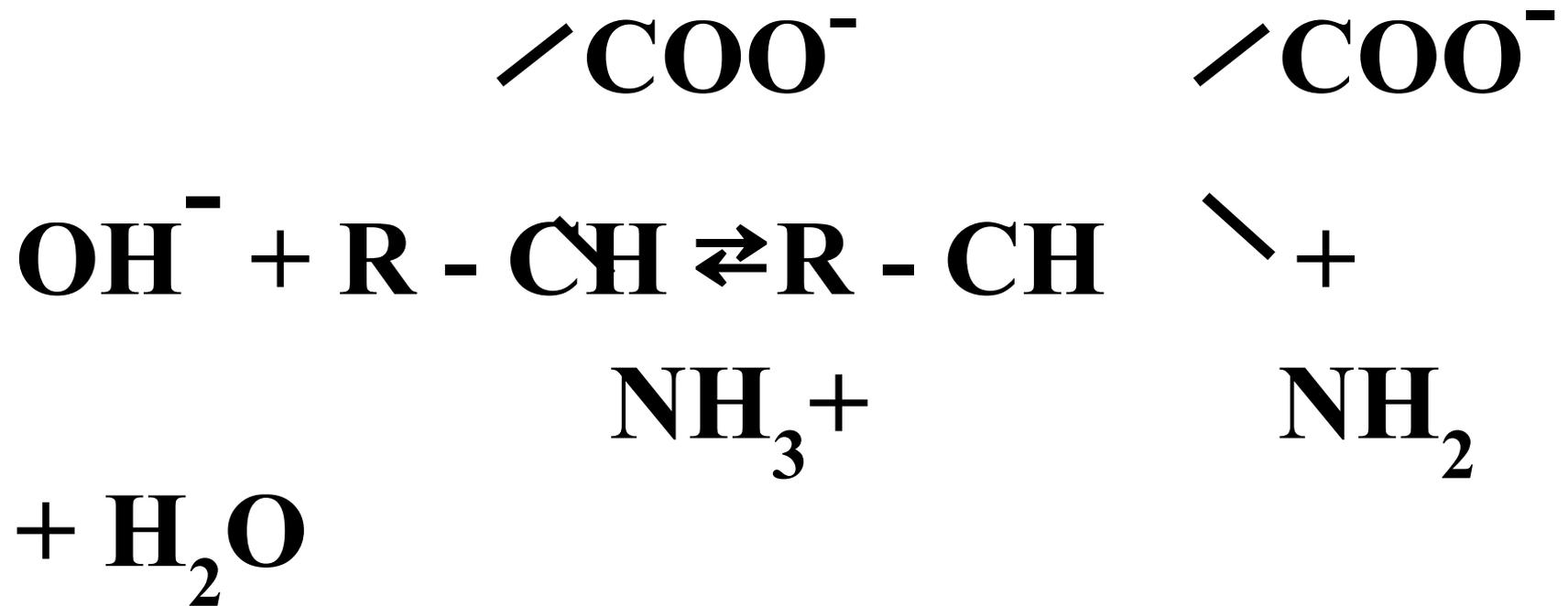


Механизм буферного действия:



Нейтрализация кислот

Механизм буферного действия:



Нейтрализация оснований

V_K (альбуминов) = 10 ммоль/л

V_K (глобулинов) = 3 ммоль/л

Белковые буферы

содержатся не только в

крови, но практически во

всех биологических

жидкостях.

**Буферные системы
организма
обеспечивают
кислотно-основной
гомеостаз человека.**

Благодарим

за

внимание!!!