



СВОЙСТВА РАСТВОРОВ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

И О Н Ы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	—	Р	М	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	Н	М	Н	М	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	—	—	Н	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	—	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	—	—	Н	М	—	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	—	М	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	—	—	Н	Н	Н	—	—
SiO ₃ ²⁻	Н	—	Р	Р	Н	Н	М	—	Н	—	—	Н	Н	—	—
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р РАСТВОРИМЫЕ
М МАЛОРАСТВОРИМЫЕ
Н НЕРАСТВОРИМЫЕ
— РАЗЛАГАЮТСЯ ВОДОЙ ИЛИ НЕ СУЩЕСТВУЮТ

Коллигативные свойства (от лат. Colligatus-собирать) - некоторые физические свойства разбавленных растворов (давление паров над раствором, температуры кипения и замерзания), зависящие от концентрации и не зависящие от природы растворенных веществ в растворе.

Идеальный раствор – раствор, образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменениями. Важнейшей характеристикой в поведении идеальных растворов является зависимость между парциальными давлениями пара компонентов раствора и их концентрациями.

Система пар - жидкость находится в равновесии: скорость испарения равна скорости конденсации. Движущиеся молекулы пара ударяются о стенку сосуда и оказывают на неё давление, которое называется **давлением пара**. Максимальное давление пара, которое может развить жидкость при данной температуре, называется **давлением насыщенного пара**.

Закон Рауля

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

$$(P^{\circ}-P)/P^{\circ}=X$$

X - мольная доля растворенного вещества,

P° - давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем,

P - давление насыщенного пара растворителя над раствором

$(P^{\circ}-P)/P^{\circ}$ - относительное понижение давления пара над раствором

$(P^{\circ} - P) = \Delta P$ - абсолютное понижение давления пара

Исследуя замерзание и кипение растворов, Рауль установил следующие закономерности:
1) повышение температуры кипения раствора пропорционально количеству молей растворенного вещества при условии, что количество молей растворителя постоянно:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E C_m$$

E - эбулиоскопическая константа не зависит от природы растворенного вещества;

C_m - моляльная концентрация вещества.

2) понижение температуры замерзания раствора пропорционально числу молей растворенного вещества при постоянном количестве растворителя:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C_m$$

K - криоскопическая константа

Осмос-явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану, сквозь которую могут просачиваться малые молекулы, но не способны проходить большие молекулы из разбавленного раствора в раствор более высокой концентрации. Давление, которое необходимо создать с той стороны мембраны, где находится раствор, чтобы приостановить осмос, называется **осмотическим давлением**.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем при той же температуре.

$\pi = CRT$ (закон Вант-Гоффа) – для неэлектролитов

$\pi = iCRT$ – для электролитов

π - осмотическое давление раствора, Па;

C - концентрация в моль/л;

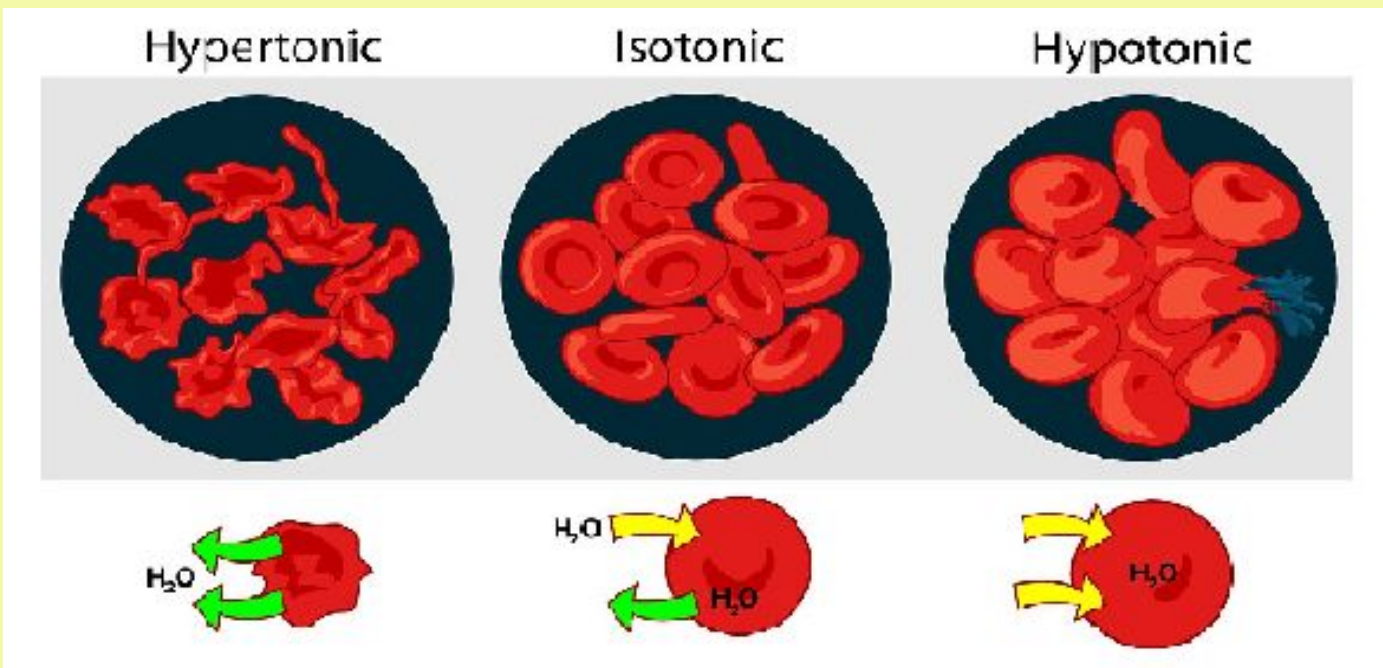
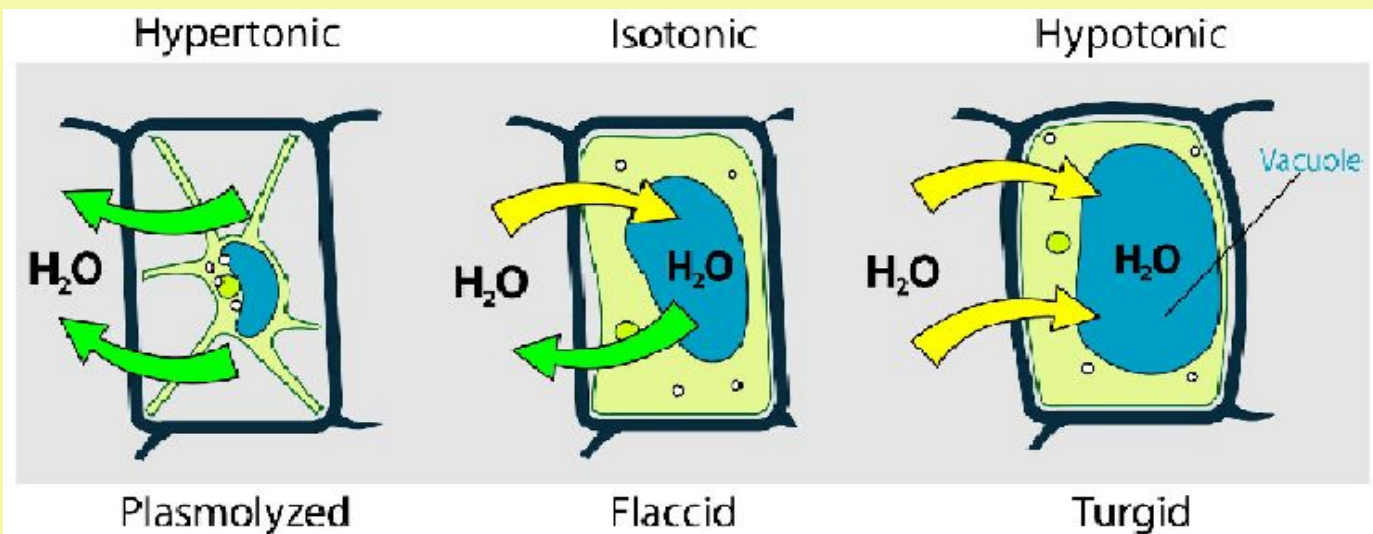
R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

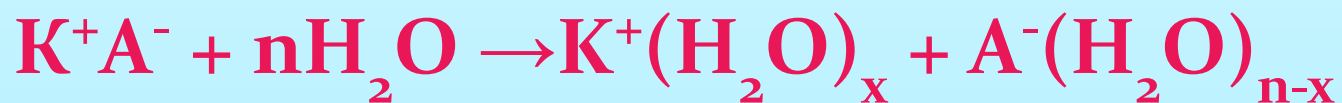
i – изотонический коэффициент

Растворы с равным осмотическим давлением, называются **изотоническими**.

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим давлением называются **гипертоническим**, с меньшим давлением – **гипотоническим**.



Вещества, которые растворяются в воде с образованием растворов, проводящих электрический ток, называются **электролитами**. Процесс распада веществ на ионы называется **электролитической диссоциацией**.



Степень электролитической диссоциации (α) равна отношению распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу молекул (N) электролита, введенных в раствор:

$$\alpha = (n/N) \cdot 100\%$$



$$K_d = (C(K^+) \cdot C(A^-) / C(KA))$$

$C(K^+)$, $C(A^-)$ - молярные концентрации ионов K^+ и A^-

$C(KA)$ - концентрация недиссоциированных молекул

Закон разбавления Оствальда:

С разбавлением раствора слабого электролита степень диссоциации увеличивается.

$$K_d = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

Чем **больше** K_d тем **сильнее** электролит.

Ионизация воды



$$K_p = \frac{C(\text{H}^+) C(\text{OH}^-)}{C(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K_p(\text{H}_2\text{O}) = C(\text{H}^+) C(\text{OH}^-) = K_w$$

K_w – ионное произведение воды

$$C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-) = 55,5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$K_w = C(\text{H}^+) C(\text{OH}^-) = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

$C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-)$ — среда нейтральная; $C(\text{H}^+) > C(\text{OH}^-)$ - среда кислая; $C(\text{H}^+) < C(\text{OH}^-)$ — среда щелочная

Водородный показатель

Для чистой воды $\text{pH} = -\lg (10^{-7}) = 7$

При увеличении $\text{C}(\text{H}^+)$ уменьшается

$$\text{pH}(<7)$$

При увеличении $\text{C}(\text{OH}^-)$ увеличивается

$$\text{pH}(>7)$$

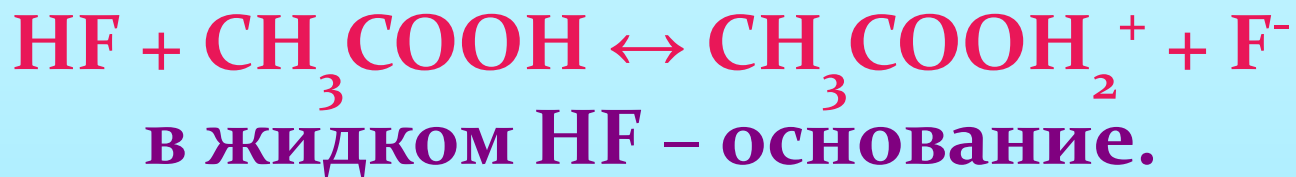
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Кислоты и основания по Аррениусу

Кислота -электролит, который при диссоциации образует ионы водорода, а **основание** – вещество, образующие в водном растворе ионы OH^- . Вещества, которые в водных растворах способны в зависимости от условий высвободить как H^+ , так и ионы OH^- , называются **амфотерными**.

Недостатки

Многие электролиты, содержащие водород, в одном растворителе диссоциируют как кислоты, в других – как основания.



Исследования подобного типа реакций и в особенности реакций, протекающих в неводных растворителях, привело к созданию более общих теорий кислот и оснований.

Кислоты и основания по Бренстеду- Лоури

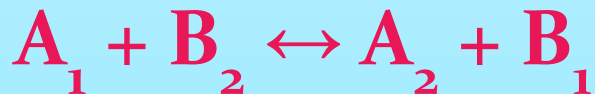
Кислоты - вещества, высвобождающие протоны (доноры протонов), а **основания** - вещества, способные соединяться с протонами (акцепторы протонов).



к о п



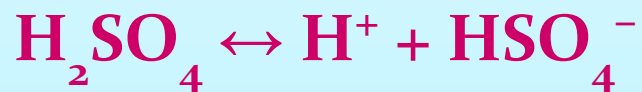
о п к



к о к о

Классификация кислот

1) нейтральные - HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 :



2) катионные - положительные ионы - NH_4^+ , H_3O^+ :



3) анионные - отрицательные ионы - HSO_4^- , H_2PO_4^- ,
 HPO_4^{2-} :

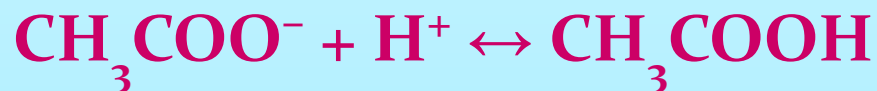


Классификация оснований

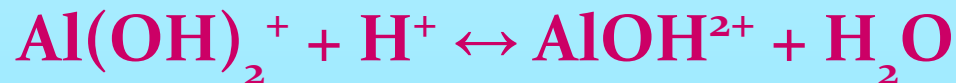
1) **нейтральные** - NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:



2) **анионные** - отрицательные ионы - Cl^- , CH_3COO^- , OH^- :



3) **катионные** - положительные ионы - $\text{Al}(\text{OH})_2^+$:



Вода, жидкий аммиак и анионы многоосновных кислот, которые могут быть и донорами и акцепторами протонов, являются амфолитами.

Во второй реакции вода выступает в качестве основания, в третьей – в качестве кислоты.

Кислота ₁		Основание ₂		Кислота ₂		Основание ₁	
1. H_3O^+	+	OH^-	$\leftrightarrow$	H_2O	+	H_2O	
2. HCl	+	H_2O	$\leftrightarrow$	H_3O^+	+	Cl^-	
3. H_2O	+	NH_3	$\leftrightarrow$	NH_4^+	+	OH^-	
4. H_2O	+	CO_3^{2-}	$\leftrightarrow$	HCO_3^-	+	OH^-	
5. H_2O	+	HCO_3^-	$\leftrightarrow$	H_2CO_3	+	OH^-	

Сила кислоты определяется
константой кислотности K_a



$$K_a = C(H^+) \cdot C(A^-) / C(HA)$$



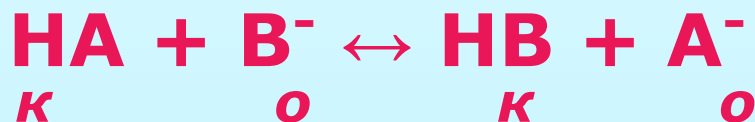
к о к о

Сила основания определяется
константой основности K_b



$$K_b = C(OH^-) \cdot C(B^+) / C(BOH)$$

Для осуществления равновесия в растворе необходимо присутствие акцептора протона, благодаря которому осуществляется переход протона от кислоты к основанию:



Реакции данного типа называются протолитическими, количественная сторона которых характеризуется константой равновесия (константой протолиза):

$$K_{\text{п}} = \frac{C(\text{НВ})C(\text{А}^-)}{C(\text{В}^-)C(\text{НА})}$$

Значения $K_{\text{п}}$ для НА и НВ можно определить следующим путем:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{А}^-)}{C(\text{НА})} \\ K_2^1 &= \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{В}^-)}{C(\text{НВ})} \\ K_{\text{п}} &= K_1 / K_2 \end{aligned}$$

Кислоты и основания по Льюису

Кислота - это вещество, которое акцептирует электронную пару; **основание** - это вещество, которое предоставляет электронную пару.

Взаимодействие между кислотой и основанием, согласно этому определению, заключается в возникновении ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму:



На основании определений Льюиса все обычные лиганды (NH_3 , CN^- , F^- , Cl^- и др.) можно рассматривать как основания, а все ионы металлов — как кислоты.

Расчет водородного показателя (pH)

сильной кислоты

$$pH = -\lg C(H^+)$$

сильного основания

$$pH = 14 - \lg C(OH^-)$$

слабой кислоты

$$pH = 1/2 pK_a - 1/2 \lg C_{(A)}$$

слабого основания

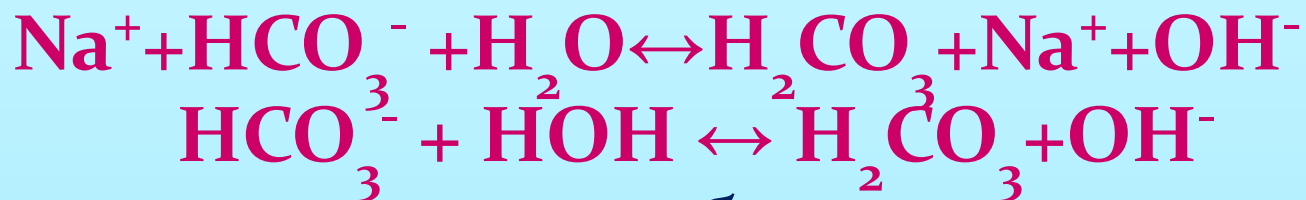
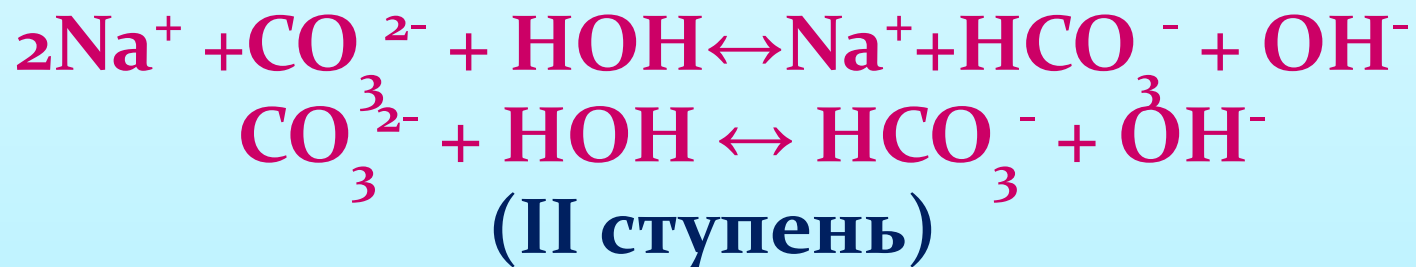
$$pH = 14 - 1/2 pK_b + 1/2 \lg C_{(B)}$$

ГИДРОЛИЗ

Гидролиз–взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого рН среды солей отличается от 7.

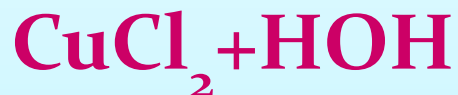
Соли слабых кислот и сильных оснований	Соли сильных кислот и слабых оснований	Соли слабых кислот и слабых оснований	Соли сильных кислот и сильных оснований
Na_2CO_3	NH_4Cl	$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	NaCl
гидролиз по аниону	гидролиз по катиону	гидролиз по аниону и катиону	не гидролизуется
среда слабощелочная	среда слабокислая	среда нейтральная	среда нейтральная

Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания



(раствор имеет слабощелочную среду, реакция протекает обратимо, гидролиз по второй ступени протекает в ничтожной степени)

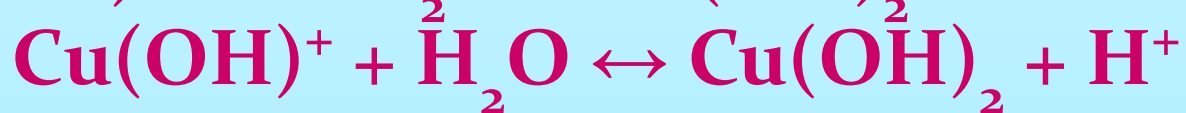
Гидролиз соли сильной кислоты и слабого основания



I ступень

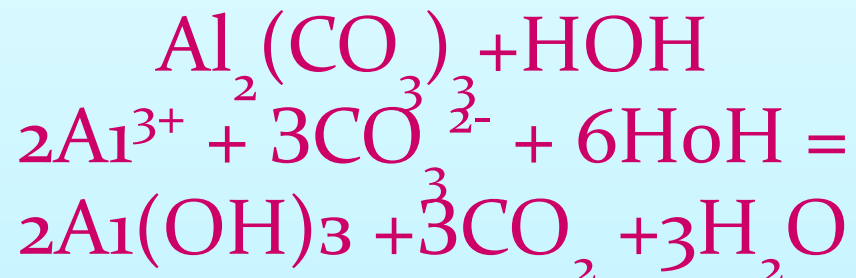


II ступень



(раствор имеет слабокислую среду, реакция протекает обратимо, гидролиз по второй ступени протекает в ничтожной степени)

Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания



(равновесие смещено в сторону продуктов, гидролиз протекает практически полностью, так как оба продукта реакции уходят из зоны реакции в виде осадка или газа, раствор нейтрален).

Соль сильной кислоты и сильного основания не подвергается гидролизу, и раствор нейтрален.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза $\alpha_{\text{Г}}$ и константой гидролиза $K_{\text{Г}}$.

Доля вещества, подвергавшаяся гидролизу, называется степенью гидролиза:

$$\alpha_{\text{Г}} = C_{\text{Г}}/C,$$

где $C_{\text{Г}}$ — концентрация гидролизованной части вещества;
 C — общая концентрация растворенного вещества.

Если представить в общем виде уравнение гидролиза



то для этого равновесия константа равна

$$K = [\text{HA}] [\text{MeOH}] / [\text{MeA}] [\text{H}_2\text{O}]$$

Учитывая, что в разбавленных растворах концентрация воды является практически постоянной величиной, то, обозначив $K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{г}}$, получим выражение для константы гидролиза соли

$$K_{\text{г}} = [\text{HA}] [\text{MeOH}] / [\text{MeA}]$$

Буферные растворы

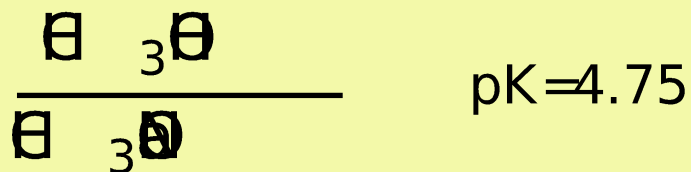
-растворы, величина рН которых практически не изменяется при добавлении к ним сильных кислот или щелочей или при разбавлении.



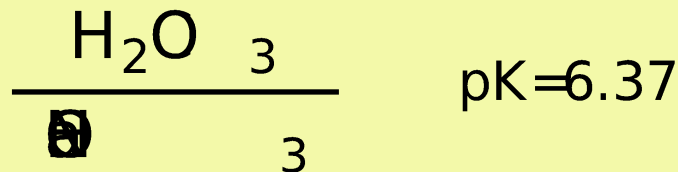
Классификация:

а) кислотные

1. Ацетатный буфер:

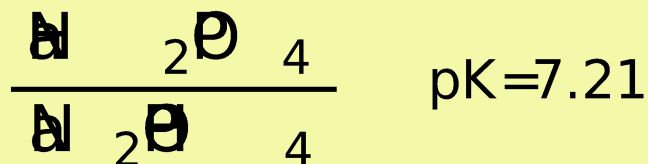


2. Бикарбонатный буфер:

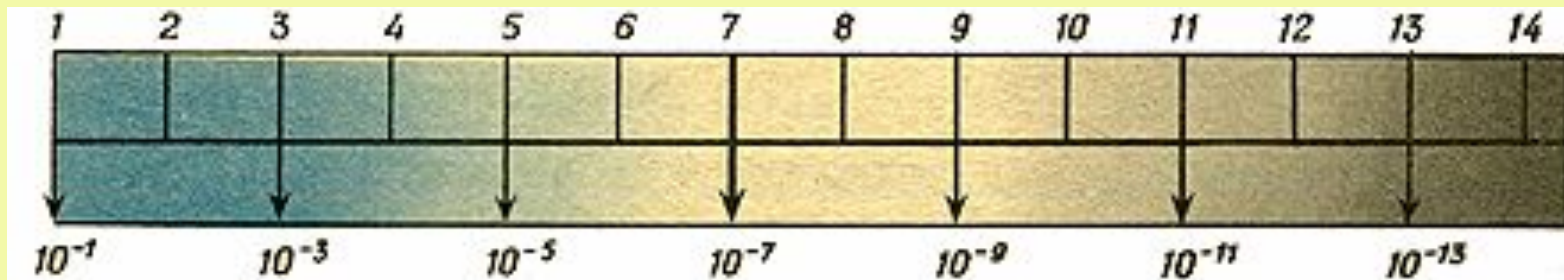
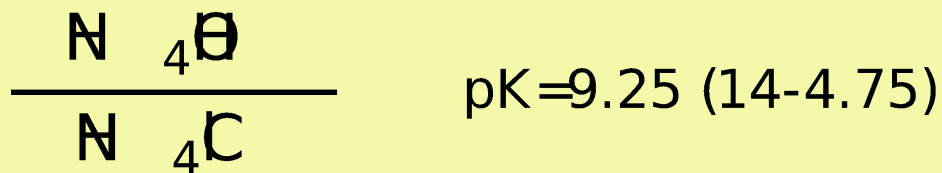


б) основные

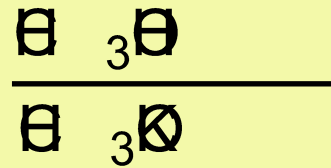
3. Фосфатный буфер:



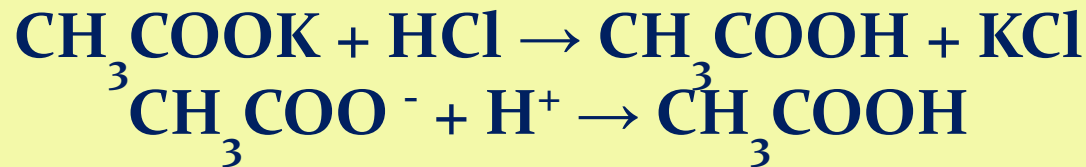
Аммиачный буфер:



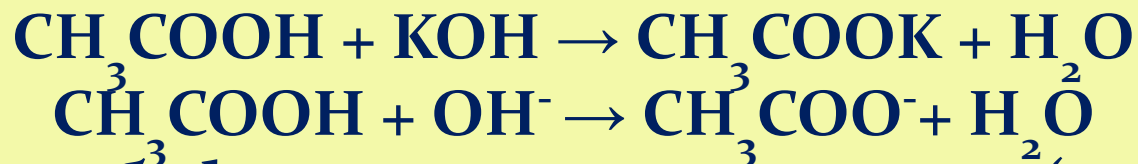
Механизм буферного действия



а) + HCl



б) + KOH



В основных буферных системах соль (анион-основание Бренстеда) работает против кислоты, кислота – против щелочи

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{дкисл}} + \lg \frac{C_{\text{с}}}{C_{\text{к}}}$$

В общем случае:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{дкисл}} + \lg \frac{C_{\text{сопр.основание}}}{C_{\text{сопр.кислота}}}$$

рН буферного раствора зависит от:

Природы компонентов (рК слабой кислоты или основания)

Соотношения концентраций компонентов (кислоты и соли)

Для основного буферного раствора:

$$pH = 14 - pK_{доcн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_c}$$

Уравнение нельзя применять :

если концентрации компонентов отличаются более чем в 100 раз;

если кислота (основание) слишком сильные - $pK_a < 3$ (нельзя пренебрегать диссоциацией);

если кислота (основание) слишком слабые - $pK_a > 11$ (нельзя пренебрегать гидролизом).

Буферная ёмкость

Буферная ёмкость (β) выражается количеством моль-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое следует добавить к одному литру буфера, чтобы сместить pH на единицу.

$$\beta = \frac{C_{\text{H}}(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

Буферные растворы, у которых $\text{pH} < \text{pK}$
(более кислое по отношению к pK)

лучше противостоят добавлению щелочи.

$$\beta = \frac{C_{\text{B}}(\text{BOH}) \cdot V(\text{BOH})}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

Буферные растворы, у которых $\text{pH} > \text{pK}$,
(более щелочное по отношению к pK)

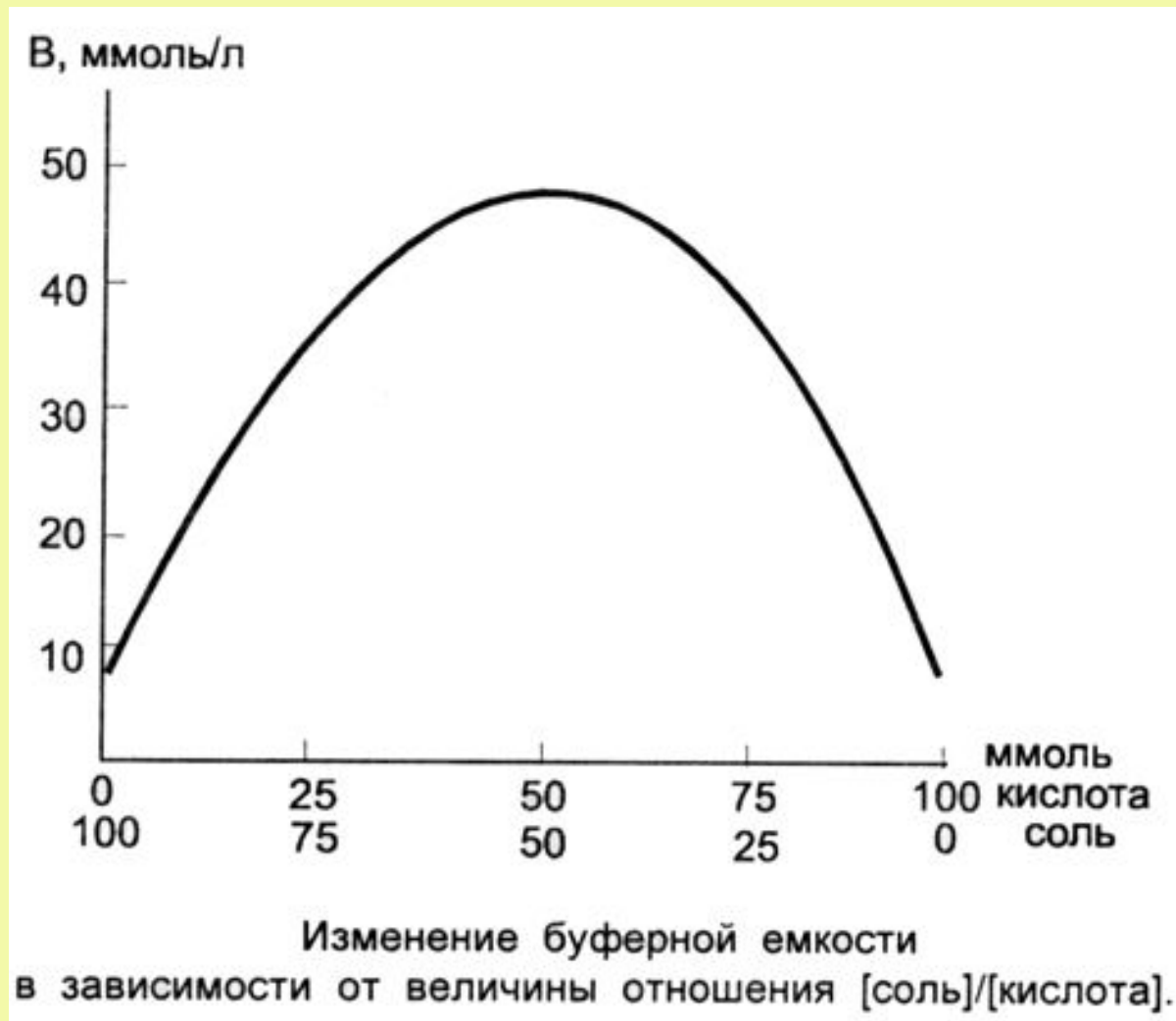
имеют большую буферную емкость по кислоте.

Буферная ёмкость зависит от:

Абсолютных концентраций компонентов

От соотношения компонентов

и максимальна при соотношении 1 / 1



В организме человека присутствуют различные буферные системы.

Из них наиболее важными являются:

**гидрокарбонатная,
гемоглобиновая,
фосфатная,
белковая.**

Они являются «первой линией защиты», препятствующей резким перепадам рН внутренней среды живых организмов.

Бикарбонатная буферная система

Бикарбонатная буферная система – мощная и, пожалуй, самая управляемая система внеклеточной жидкости и крови.

На долю бикарбонатного буфера приходится около 10% всей буферной емкости крови.

Продукт его взаимодействия с кислотами – CO_2 быстро выводится через легкие.

Бикарбонатный буфер также содержится в эритроцитах, почечной ткани и интерсти



Фосфатный буфер

Интересная особенность фосфатного буфера состоит в том, что оба его компонента являются сильными электролитами, но несмотря на это буфер удовлетворяет требованиям, предъявляемым к буферным системам, состоящим из слабых кислот и их солей с сильным основанием.

Фосфатная буферная система функционирует в основном в плазме.

В клетках он представлен солями K_2HPO_4 и KH_2PO_4 , а в плазме крови и в межклеточной жидкости Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 .

Белковая буферная система

Белковая буферная система имеет меньшее значение для поддержания КОР в плазме крови, чем другие буферные системы.

Белки образуют буферную систему благодаря наличию кислотно-основных групп в молекуле белков: он состоит из белка-кислоты и его соли, образованной сильным основанием.

Pt – COOH - белок-кислота

Pt – COONa – белок-соль

Белковая буферная система плазмы крови эффективна в области значений pH 7,2–7,4.

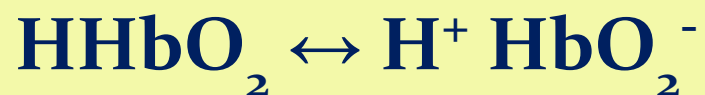
Гемоглобиновая буферная система

Гемоглобиновая буферная система - наиболее ёмкий буфер крови - составляет более половины всей её буферной ёмкости. Гемоглобиновый буфер является буферной системой эритроцитов.

Гемоглобиновый буфер состоит из кислого компонента - оксигенированного Нб - НбО₂ и основного – неоксигенированного Нб.

НбО₂ примерно в 80 раз сильнее диссоциирует с отдачей в среду Н⁺, чем Нб. Соответственно, он больше связывает катионов.

Механизм действия



(Все буферные системы организма обладают большей буферной емкостью по кислоте, чем по основанию, (поскольку характеризуются соотношением):

$$1 : 4 < [\text{акцептор протона}] / [\text{донор протона}] < 1 : 20$$

Это соотношение находится в соответствии с особенностями метаболизма человеческого организма, образующего больше кислотных продуктов, чем основных.

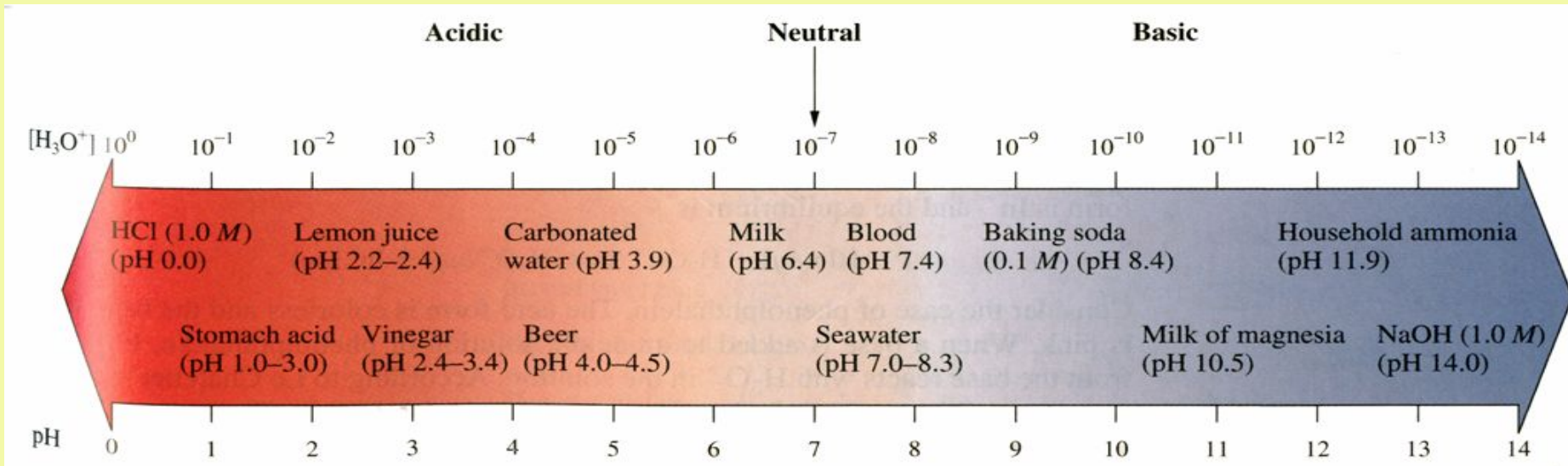
Именно поэтому очень важным показателем для физиологических сред является буферная емкость V_k по кислоте.

При заболеваниях органов дыхания, кровообращения, печени, желудка, почек, при отравлениях, голодании, диабете, ожоговой болезни может наблюдаться уменьшение или увеличение V_k по сравнению с нормой.

Возникают патологические явления: ацидоз и алкалоз.

Ацидоз

– накопление в организме кислых продуктов
уменьшение рН крови в сравнении с нормой
(уменьшение кислотной буферной емкости в сравнении с нормой)



Алкалоз

– накопление в организме щелочных продуктов
увеличение рН крови в сравнении с нормой
(увеличение кислотной буферной емкости в сравнении с нормой)

Значение постоянства кислотности жидких сред для жизнедеятельности человеческого организма :

- ✓ Ионы водорода оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения;
- ✓ Ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений pH;
- ✓ Минимальные изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления;
- ✓ Необходимость в приготовлении буферных растворов для введения в организм, и моделирования биопроцессов.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ