

Процессы в растворах

Лекция №1

для студентов 1 курса,
обучающихся по специальности
060609.65-Медицинская кибернетика
Лектор: ассистент кафедры
Шадрина Людмила Борисовна



Цель лекции

- Познакомиться с основными понятиями тем: "Растворы", "Равновесия в растворах слабых электролитов", "Кислоты и основания Аррениуса и Брэнстеда".
- Рассмотреть гидролиз солей, как один из видов протолитического равновесия.
- Научиться рассчитывать **pH** растворов кислот, оснований и солей.



Актуальность

- Растворы представляют для медицины особый интерес, т. к. все важнейшие биологические системы (цитоплазма, кровь, лимфа, слюна, моча, пот и др.) являются водными растворами солей, белков, углеводов, липидов.



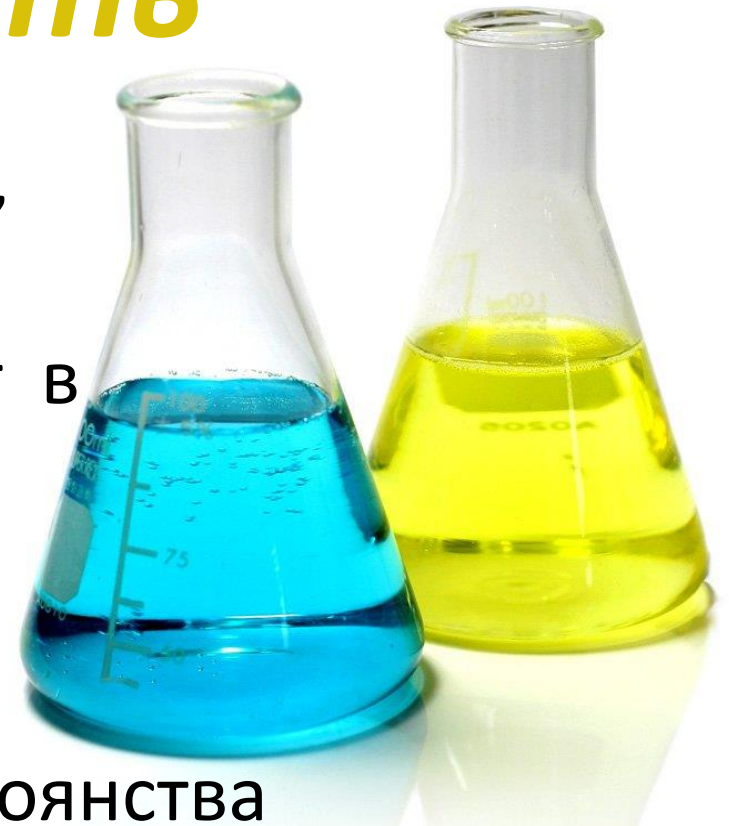
-
- Усвоение пищи, транспорт метаболитов, большинство биохимических реакций в живых организмах протекают в растворах.

-
- Вода одновременно является средой, растворителем и метаболитом для живых организмов.



Актуальность

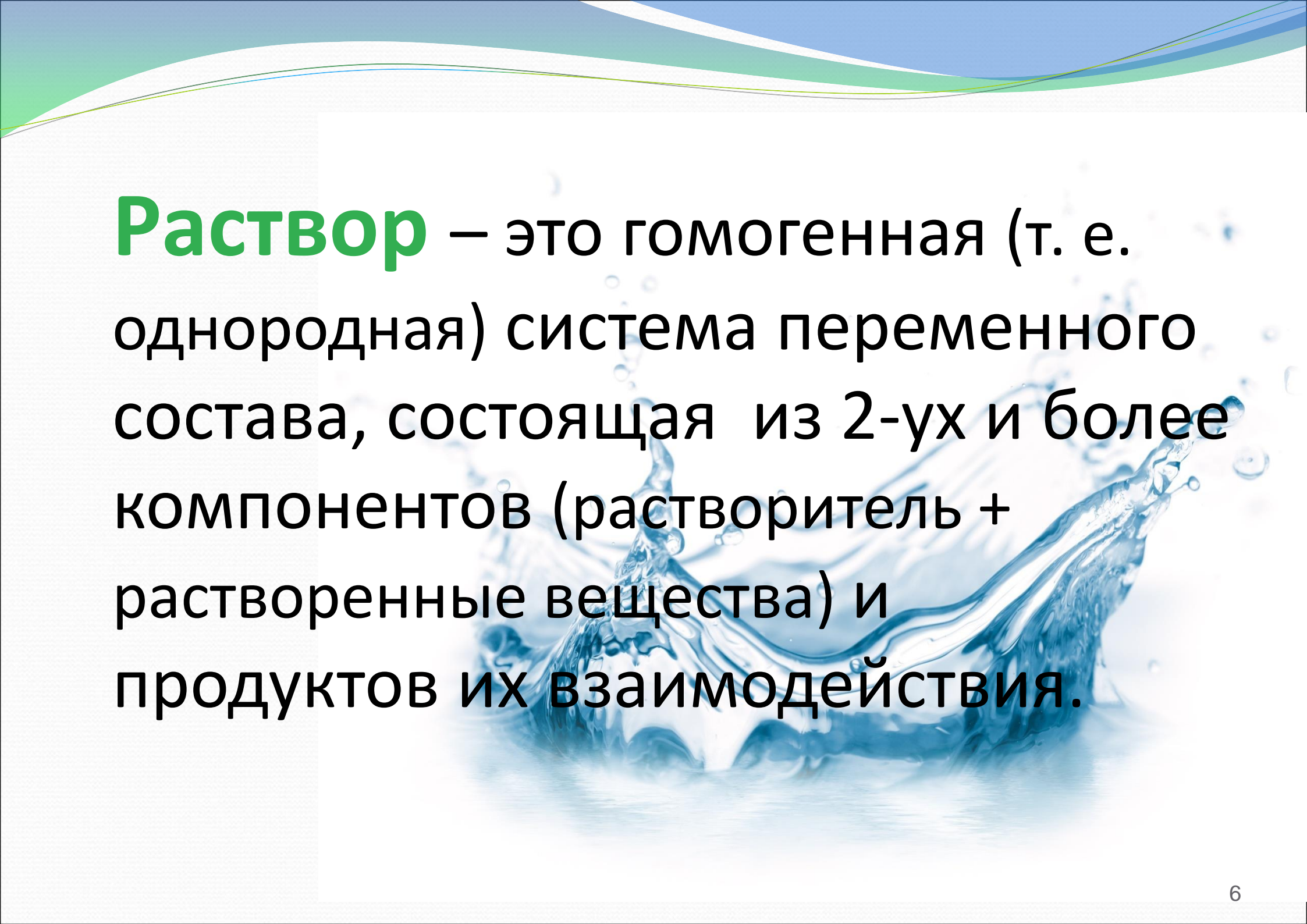
- Многие реакции (протолитические, окислительно-восстановительные, комплексообразования) протекают в водных растворах.
- Знание свойств водных растворов позволяет понять механизмы протолитического гомеостаза (постоянства состава), причины нарушения протолитической регуляции и способы её корректировки.



План лекции

- Понятие и классификация растворов.
- Ионизация воды, ионное произведение, водородный показатель. Реакция среды.
- Диссоциация (ионизация) кислот и оснований Аррениуса (электролитическая теория кислот и оснований).
- Расчёт pH растворов кислот и оснований.
- Гидролиз солей и расчет pH их растворов.



A dynamic splash of clear blue water against a white background, with several droplets captured in mid-air. The splash is centered and occupies the lower half of the slide.

Раствор – это гомогенная (т. е. однородная) система переменного состава, состоящая из 2-ух и более компонентов (растворитель + растворенные вещества) и продуктов их взаимодействия.

- **Растворитель** – компонент, который не меняет своего агрегатного состояния при растворении (или преобладающий компонент раствора).
- **Растворённое вещество** – компонент, молекулы или ионы которого равномерно распределены в объёме растворителя.



**Таблица 1. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ
ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ.**

| Тип раствора | Фазовое состояние | | Примеры |
|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------------|
| | Растворяемое вещество | Растворитель | |
| Газовый | Газ | Газ | Воздух |
| Жидкий | Газ | Жидкость | Кислород в воде; HCl в воде |
| | Жидкость | Жидкость | Спирт в воде |
| | Твёрдое | Жидкость | Соль в воде |
| Твёрдый | Газ | Твёрдое | Водород в платине |
| | Жидкость | Твёрдое | Ртуть в серебре |
| | Твёрдое | Твёрдое | Серебро в золоте |

Жидкие растворы

- Вода морей и океанов, водопроводная вода.
- Биологические жидкости:
 - ✓ кровь, лимфа
 - ✓ спинномозговая жидкость
 - ✓ пот
 - ✓ желудочный сок
 - ✓ слюна
 - ✓ желчь
 - ✓ моча и др.



КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРОВ

По строению частиц растворённого вещества:

➤ **ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ**

(размер частиц $10^{-10} \div 10^{-9}$ м)

➤ **КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ**

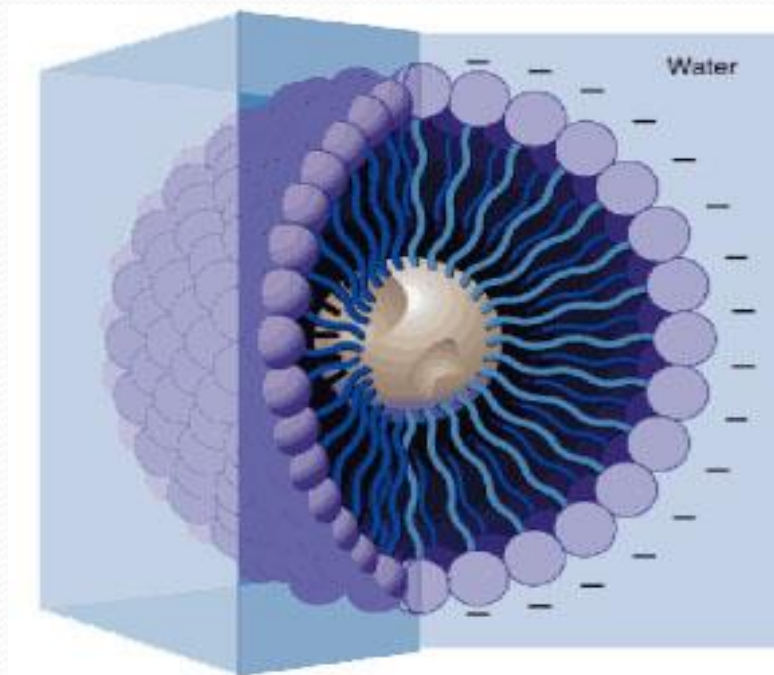
(размер частиц $10^{-9} \div 10^{-6}$ м)

➤ **РАСТВОРЫ ВМС**

Истинные растворы – растворы, где частицы растворенного вещества находятся в воде или другом растворителе в виде молекул, атомов или ионов. *Например*, растворы низкомолекулярных соединений (**солей, кислот, щелочей и водные растворы органических соединений**).

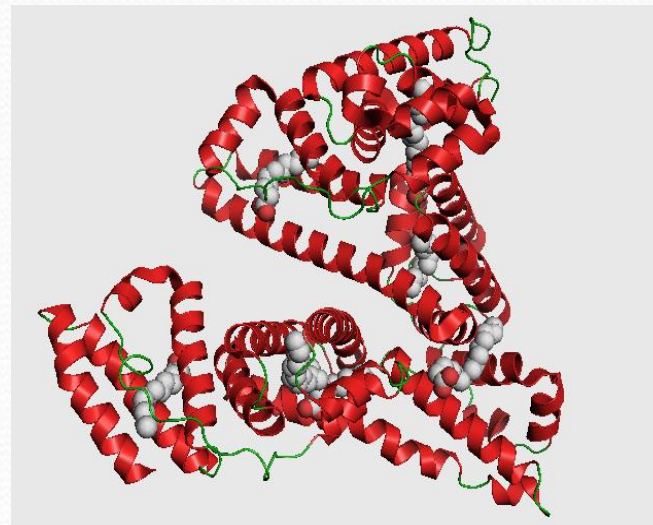
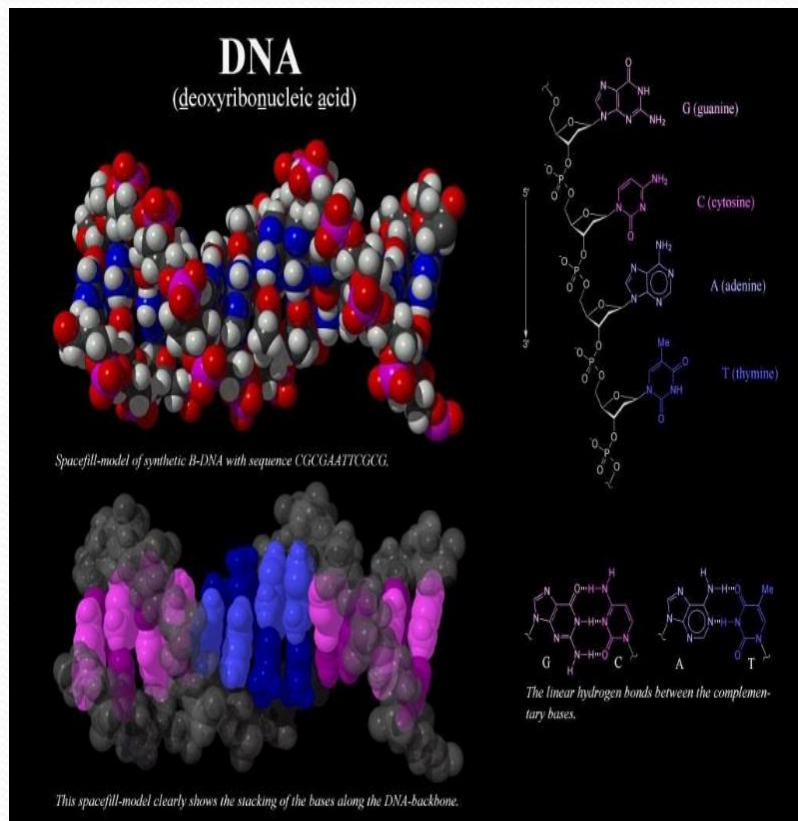


Коллоидные растворы – это растворы, относящиеся к дисперсным системам, где частицы дисперсной фазы находятся в дисперсионной среде в виде мицелл, размеры которых превышают молекулярные.

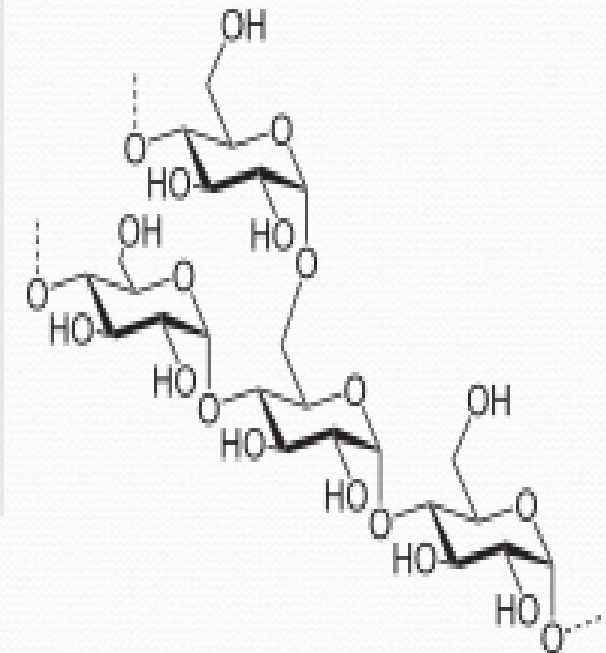


Мицелла коллоидного раствора
(уменьшительное от лат. *mīsa* – частица, крупинка)

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) – это растворы белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов.



Альбумин



Крахмал

ДНК – полимерная молекула большой длины, состоящая из повторяющихся блоков (нуклеотидов)

Способы выражения концентрации растворов

| Концентрация | Формула | Определение |
|----------------------------|--|--|
| Массовая доля | $\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p - pa)} \cdot 100\%$ | Отношение массы растворённого вещества (X) к массе раствора |
| Молярная | $C_M = \frac{n(X)}{V(p - pa)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p - pa)}$ | Отношение количества вещества (X), содержащегося в растворе, к объёму этого раствора, моль/л |
| Эквивалентная (нормальная) | $C_{\text{Э}}(X) = \frac{n(\frac{1}{z} X)}{V(p - pa)} = \frac{m(X)}{M(\frac{1}{z} X) \cdot V(p - pa)}$ | Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объёму этого раствора, моль/л |
| Моляльная | $C_M^- = \frac{n(X)}{m(p - ля)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(p - ля)}$ | Отношение количества вещества к массе растворителя, моль/кг |
| Титр | $T(X) = \frac{m(X)}{V(p - pa)}$ | Масса вещества X, содержащегося в 1 мл раствора, г/мл |

Водородный показатель pH

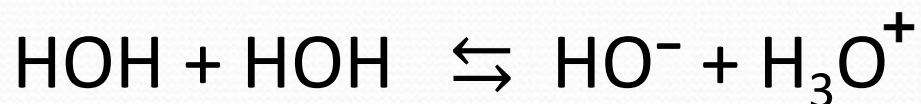
(от лат. **potentia Hydrogenii** – сила водорода)

- **pH** – это отрицательный десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$
- **pH** – это **мера активности** ионов водорода в растворе (в случае разбавленных растворов отражает концентрацию), **количественно выражающая его кислотность**.
- **pH** используется для характеристики кислотно-основных свойств биологических сред.
 - Кислотность среды имеет особое значение для биохимических реакций в живых системах.
 - Концентрация в растворе ионов H^+ оказывает влияние на свойства и биологическую активность белков и нуклеиновых кислот.
 - В организме в различных органах водородный показатель различен.

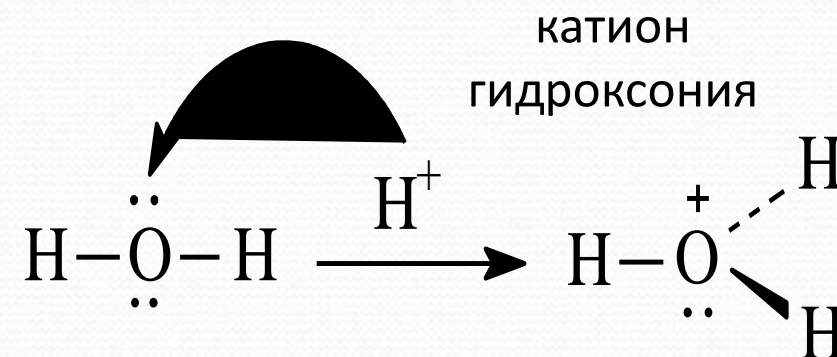
Ионизация воды

☐ Вода – слабый электролит.

• Уравнение диссоциации (автопротолиза) воды:



Упрощённо:



$$K_p = K_d (\text{HON}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HON}]} = \text{const при данной } t \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

при 25 °C $K_d (\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$

$$[\text{НОН}] = C_M(\text{НОН}) = \frac{m(\text{НОН})}{M(\text{НОН}) \cdot V_{\text{л}}} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Сгруппируем постоянные величины в уравнении (2) и обозначим их произведение – K_w :

$$K_w = K_d(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{НОН}] = \underbrace{[\text{H}^+] \cdot [\text{НО}^-]}_{\text{ионное произведение воды}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 \approx 10^{-14} \quad \text{при } 25^\circ \text{C} \quad (3)$$

Ионное произведение воды K_w – величина постоянная при данной температуре или *константа автопротолиза воды*.

С увеличением температуры K_w тоже увеличивается.

Постоянство ионного произведения $[\text{H}^+] \cdot [\text{НО}^-]$ характерно не только для чистой воды, но и для любых водных растворов.

Роль K_w : зная K_w и концентрацию одного из ионов воды, можно всегда найти концентрацию другого иона:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (\text{при } t^\circ = 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

Для чистой воды:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ среда нейтральная

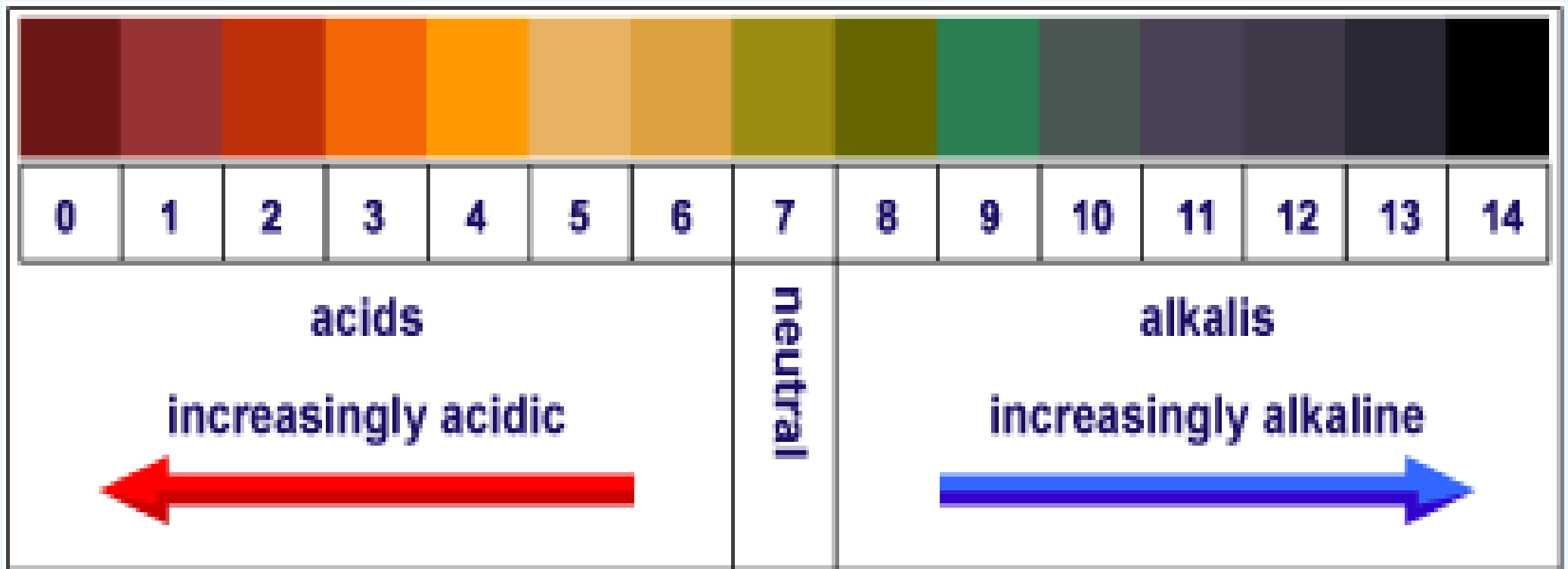
$[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л

ОЦЕНКА РЕАКЦИИ СРЕДЫ

| среда | $[H^+]$ | $[OH^-]$ | $pH = -\lg [H^+]$ |
|-------------|-------------|-------------|--------------------------------------|
| Нейтральная | 10^{-7} | 10^{-7} | 7 ($-\lg 10^{-7}$) |
| Кислая | $> 10^{-7}$ | $< 10^{-7}$ | < 7 |
| Щелочная | $< 10^{-7}$ | $> 10^{-7}$ | > 7 |

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

$$pOH = -\lg [OH^-] \quad (5)$$



ПЕРЕВОД В ЛОГАРИФМИЧЕСКУЮ ШКАЛУ

$$-\lg [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = -\lg 10^{-14}$$

$$\underbrace{-\lg[\text{H}^+]}_{\text{pH}} - \underbrace{\lg[\text{HO}^-]}_{\text{pOH}} = -(-14)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{при } t^\circ = 25^\circ\text{C} \quad (6)$$

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

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

pH биологических жидкостей

| Жидкость | pH |
|----------------|-----------|
| Желудочный сок | 1 ÷ 2 |
| Моча | 4,8 ÷ 7,5 |
| Слюна | 6,8 ÷ 7,4 |
| Кровь | 7,36 |
| Кишечный сок | 9 |



рН пищевых продуктов



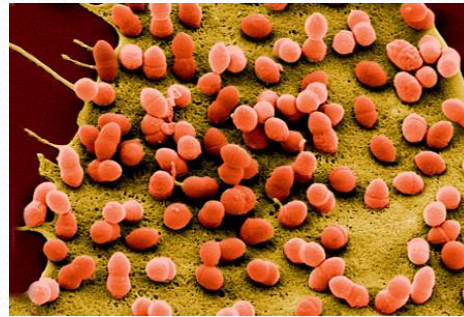
| Жидкость | рН |
|--------------|-----------|
| Кока-кола | 3 |
| Яблочный сок | 3 |
| Кофе | 5 |
| Чай | 5,5 |
| Молоко | 6,6 ÷ 6,9 |
| Чистая вода | 7 |



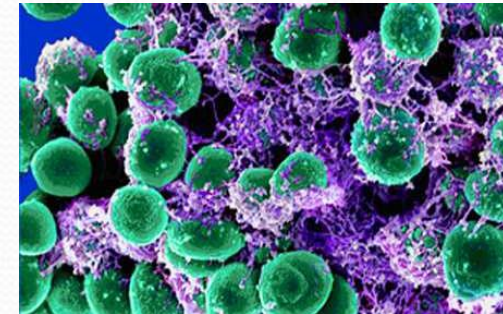


Значение **pH** среды, оптимальное для развития патогенных для человека бактерий практически совпадает с **pH** плазмы крови:

➤ pH для стрептококков и менингококков $7,4 \div 7,6$



➤ pH для стафилококков $7,4$



➤ pH для пневмококков $7,0 \div 7,4$



Методы определения значения pH

- **1. Кислотно-основные индикаторы** – это слабые органические кислоты и основания, имеющие различную окраску в диссоциированной и молекулярной формах.

| Индикатор | Окраска I (pH) | Окраска II (pH) | Смешанная окраска (в точке $pT \pm 1$) |
|--------------|----------------|-----------------|---|
| ФЕНОЛФТАЛЕИН | бесцветный | ярко-малиновый | розовый |
| МЕТИЛОРАНЖ | красный | жёлтый | оранжевый |
| ЛАКМУС | красный | синий | фиолетовый |

ИНДИКАТОРЫ

- Значение рН среды, при котором индикатор ионизирован на 50% и цвет раствора смешанный, называется точкой перехода цвета индикатора рТ.
- $pT(\text{инд.}) = pK_a(\text{инд.}) = -\lg K_a(\text{инд.})$ – это силовая характеристика индикатора, показатель титрования.
- $pT \pm 1$ – это зона перехода цвета индикатора, когда концентрация одной из форм преобладает над другой в 10 раз ($\lg 10 = 1$).



НЕЙТРАЛЬНАЯ ФОРМА

ОКРАСКА 1

(при $pH < pK_a - 1$)

СМЕСЬ ФОРМ

ПЕРЕХОДНАЯ

ОКРАСКА

($\Delta pH = pK_a \pm 1$)

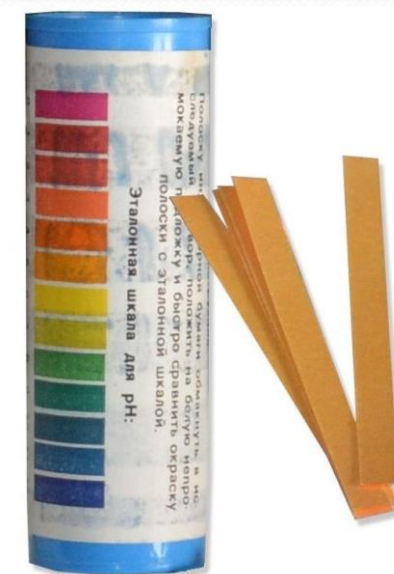
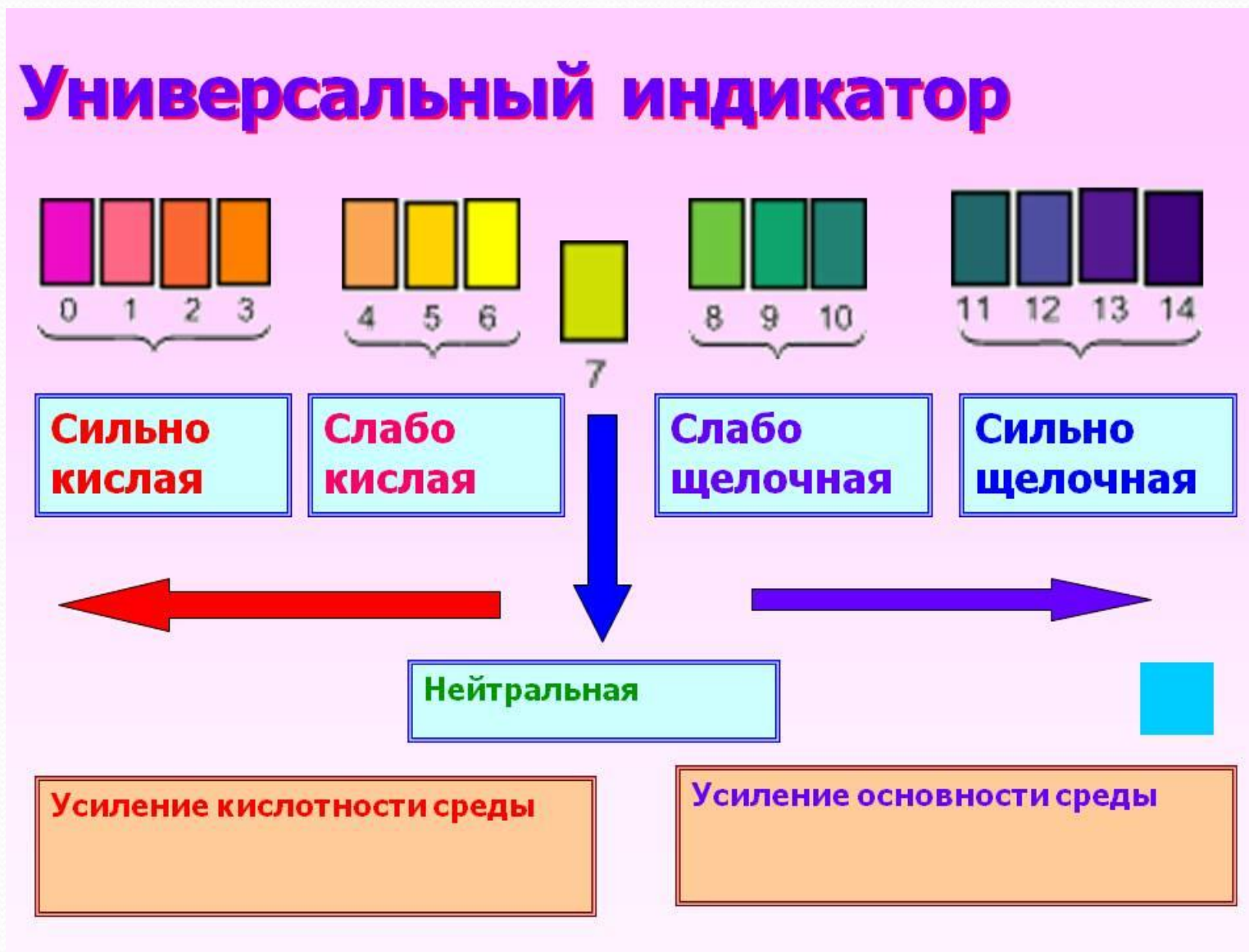
ЗАРЯЖЕННАЯ ФОРМА

ОКРАСКА 2

(при $pH > pK_a + 1$)

Методы определения значения pH

➤ 2. Универсальный индикатор



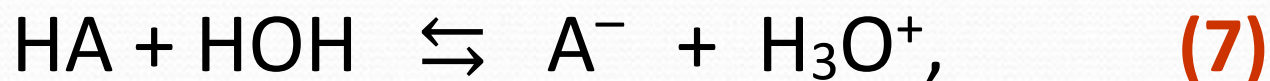
Методы определения значения pH

- Приборы, позволяющие измерять pH в более широком диапазоне и более точно (до 0,01 единицы pH), чем с помощью индикаторов – pH-метры.



Ионизация кислот

Кислоты – это молекулы или ионы, которые при растворении в воде освобождают H^+ . Сила кислот определяется их способностью отдавать протон. Мерой этой способности служит **константа кислотности** (K_a).



где HA – кислота в общем виде,
 A^- – кислотный остаток.

Упрощённо (без учёта гидратации):




!!! Вероятность нахождения протона H^+ в свободном виде чрезвычайно мала.

Константа кислотности K_a

$$K_p = K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \text{const} \text{ при данной } t^0, \text{ (9)}$$

где $K_a(\text{HA})$ – константа ионизации (диссоциации) кислоты **HA** или константа кислотности, характеризует силу кислоты:

 **чем выше K_a** (соответственно чем выше доля ионизированной формы вещества), **тем сильнее кислота.**

Чем больше K_a и чем меньше pK_a , тем сильнее кислота!

$$pK_a = -\lg K_a \quad (10)$$

Физический смысл K_a : это **pH** среды, при котором кислота ионизирована на 50%.

Для сильных кислот $pK_a < 0$, для слабых кислот $pK_a > 0$.

Ионизация оснований

Основания – это молекулы или ионы, которые при растворении в воде освобождают OH^- .

Сила оснований определяется их способностью принимать протон. Мерой этой способности служит K_b .

Рассмотрим основания, дающие при ионизации одну OH-группу:



$$K_p = K_b = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NaOH}]} = \text{const при данной } t \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b \quad (12)$$

$\text{p}K_b$ – это pOH среды, при котором основание ионизируется на 50%.

СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ КИСЛОТЫ

| Сильные кислоты | Слабые кислоты |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| HI иодоводородная | HF фтороводородная |
| HBr бромоводородная | H_3PO_4 фосфорная |
| HCl хлороводородная | H_2SO_3 сернистая |
| H_2SO_4 серная | H_2S сероводородная |
| HNO_3 азотная | H_2CO_3 угольная |
| | H_2SiO_3 кремниевая |

pH РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

$$\text{pH}_{(\text{сильн.к-ты})} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C_{\text{Э}}(\text{HA}) = \text{p}C_{\text{Э}}(\text{сильн.к-ты})(\text{HA}) \quad (13)$$

Кислотность среды для растворов сильных кислот определяется показателем их эквивалентной концентрации: $\text{pH}_{\text{сильн. к-ты}} = \text{p}C_{\text{Э}} (\text{сильн. к-ты})$

$$C_{\text{Э}} = C_{\text{M}} \cdot z$$

рН РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ

(KOH, NaOH, Ca(OH)₂ и др.)

$$pOH_{(\text{сильн.осн.})} = -\lg[OH^-] = -\lg C_{Э(\text{осн})} = pC_{Э(\text{сильн.осн})} \quad (14)$$

т. к. $pH = 14 - pOH$, то:

$$pH_{\text{сильн. осн.}} = 14 - pC_{Э(\text{сильн. осн.})}$$

РАСЧЁТ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ КИСЛОТ

Слабые одноосновные кислоты диссоциируют обратимо:



$$\text{pH}_{\text{слабой кислоты}} = \text{p}\alpha + \text{p}C_{\text{M}}(\text{HA}) \quad (15)$$

α – степень диссоциации (показывает долю ионизированных молекул электролита от общего числа молекул в растворе).

Степень диссоциации

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad \alpha\% = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

$$\text{pH}_{\text{слаб. к-ты}} = \frac{-\text{lg}K_{\text{a}} - \text{lg}C_{\text{M}}}{2} = \frac{\text{p}K_{\text{a}} + \text{p}C_{\text{M}}}{2} \quad (16)$$

РАСЧЁТ pH РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

1. Через α (степень диссоциации):

$$pOH_{\text{слаб.основ.}} = p\alpha + pC_{M(\text{осн.})} \quad (17)$$

где α – степень диссоциации

$$pH = 14 - (p\alpha + pC_{M(\text{осн.})}) \quad (18)$$

2. Через K_b (константу основности):

$$pH_{\text{слаб. основ.}} = 14 - pOH = 14 - \frac{pK_b + pC_M}{2} \quad (19)$$

ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

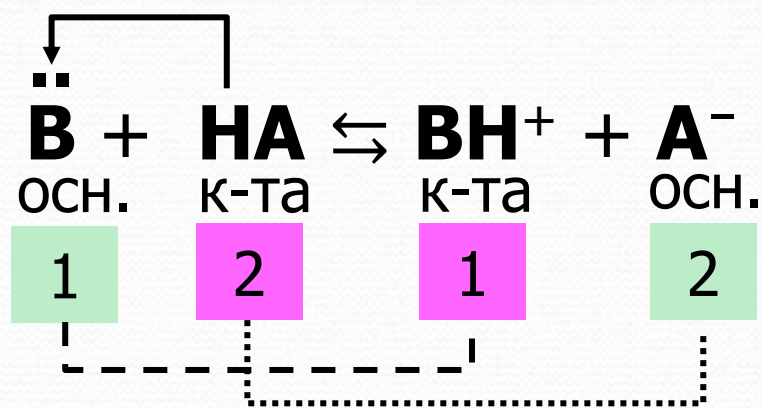
КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

- **Кислоты Брэнстеда** – нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (**доноры протона H^+**).
- **Основания Брэнстеда** – это нейтральные молекулы или ионы, способные принимать протон (**акцепторы H^+**).

Кислотность и основность соединений – понятия относительные. Если одно соединение в конкретной реакции выступает в роли кислоты, то другое обязательно – в роли основания.

Сопряжённая кислотно-основная пара

– это две формы одного и того же соединения, отличающиеся на один протон H^+ (катион водорода).



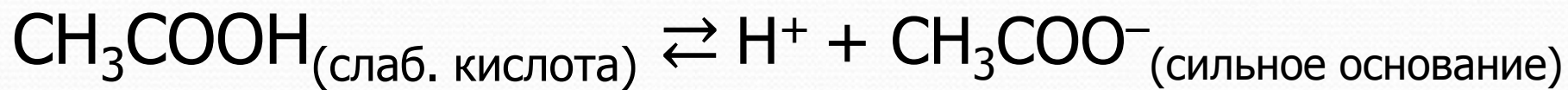
Записывается сопряжённая пара так:

АКЦЕПТОР ПРОТОНА / ДОНОР ПРОТОНА

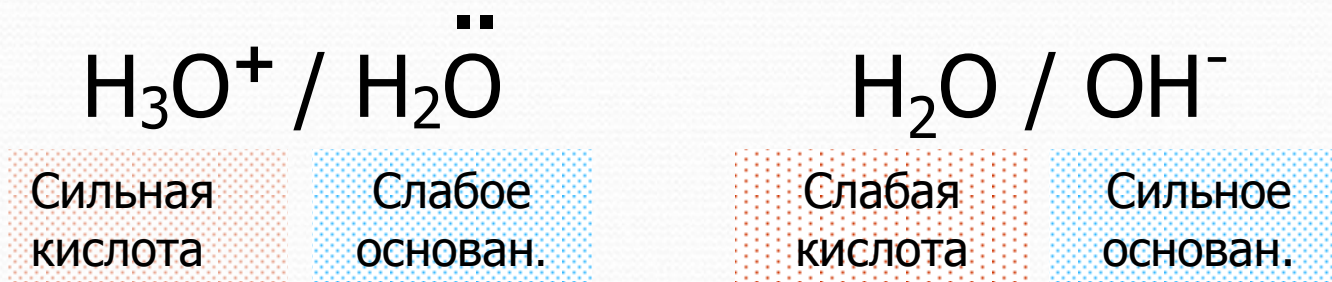
В данном случае B/BH^+ и A^-/HA – две сопряжённые кислотно-основные пары в одной реакции.

Кислотно-основное взаимодействие – это перенос протона H^+ с кислоты на основание, с образованием новой кислоты и нового основания, сопряжённых исходным.

!!! Сильной кислоте соответствует слабое сопряжённое основание, а слабой кислоте – сильное сопряжённое основание.



Почти в любой сопряжённой кислотно-основной паре один из компонентов сильный, другой слабый:



Кислотность по Брэнстеду считается сильной, если силовой показатель кислоты $pK_a < 2$ и слабой, если $pK_a > 11$.


Основность, наоборот, считается слабой при $pK_a < 2$ и сильной при $pK_a > 11$.

Силовая характеристика КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ

pK_a – показатель кислотности, характеризующий оба компонента этой пары: **чем меньше pK_a , тем сильнее кислотность и слабее основность в данной сопряжённой паре.** Так,

$$pK_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\ddot{\text{O}}) = -1,7$$

в этой паре очень сильная кислотность (H_3O^+) и очень слабая основность (H_2O).

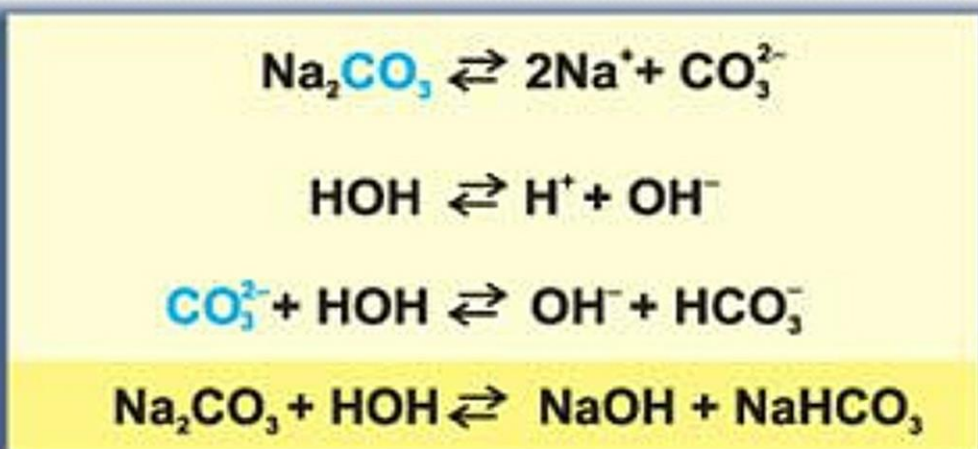
 При **25°C** в водном растворе сумма силовых показателей кислоты и основания в сопряженной протолитической паре равна:

$$pK_a + pK_b = 14$$

Гидролиз солей

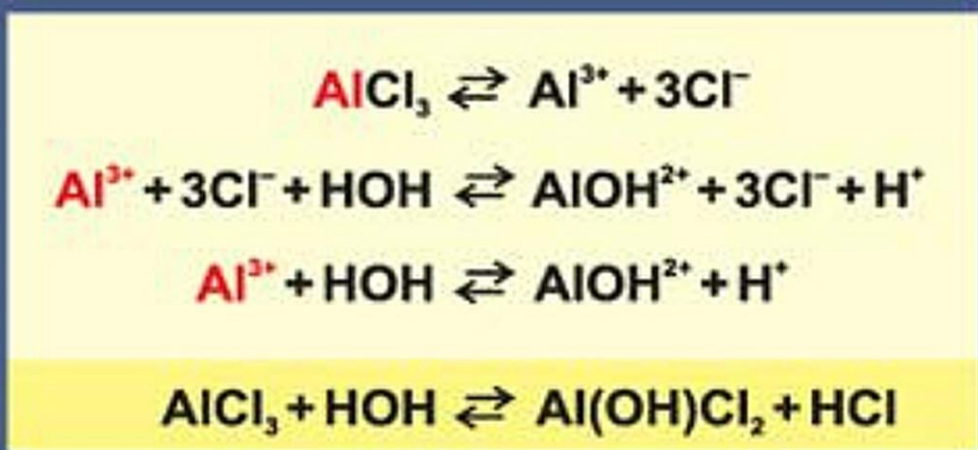
- ✓ **Гидролиз солей** – это реакция обменного разложения между солью и водой, в результате которого рН среды солей отличается от 7.
- ✓ **Гидролиз солей** – это реакция взаимодействия ионов слабого электролита, входящего в состав соли, с водой, в результате которой получается слабый электролит.
- ✓ **Гидролиз соли** – это слабое кислотно-основное взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к разрушению не только соли, но и воды.

Гидролиз по аниону



$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$
ЩЕЛОЧНАЯ СРЕДА

Гидролиз по катиону



$[\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$
КИСЛАЯ СРЕДА

Гидролиз не идет



$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$
НЕЙТРАЛЬНАЯ СРЕДА

Расчёт pH растворов солей

Для солей, гидролизующихся по аниону (pH > 7)

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{pK}_a + \lg C_M}{2}$$

Для солей, гидролизующихся по катиону (pH < 7)

$$\text{pH} = 7 - \frac{\text{pK}_b + \lg C_M}{2}$$

Для солей, гидролизующихся по катиону и аниону (pH ≈ 7)

$$\text{pH} = 7 + \frac{\text{pK}_a - \text{pK}_b}{2}$$

СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА – это отношение числа гидролизованных молекул соли к общему числу растворённых молекул (выражается в долях к единице или в процентах).

$$\alpha = (n_{\text{гидр}}/N_{\text{общ}}) \cdot 100\%$$

Степень гидролиза α зависит:

- ✓ **от природы соли** (характеристики pK_a и pK_b).
- ✓ **от температуры** (повышается $\uparrow t^0$ – растёт гидролиз, так как гидролиз – это эндотермический процесс);
- ✓ **от концентрации** (чем меньше концентрация соли, тем лучше идёт гидролиз);
- ✓ **от pH среды:** кислоты и щёлочи будут усиливать определённый тип гидролиза (соответственно, по аниону или катиону, а также по обоим ионам).

A photograph of a white lighthouse with a red lantern room, situated on a dark, rocky cliff. The scene is captured during sunset, with the sky transitioning from blue to orange. The lighthouse is illuminated by the warm light of the setting sun. In the background, there are evergreen trees and a view of the ocean with distant islands.

Спасибо за
внимание!

Литература

Основная:

1. Слесарев В. И. – Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов. – 4-е изд., испр. – СПб: Химиздат. – 2007. – 784 с.

Дополнительная:

- Пузаков С. А. – Химия: Учебник, 2-е изд. испр. и доп. М.: ГЭОТАР-Медиа Медицина, - 2006. – 624 с.
- Артеменко А. И. – Справочное руководство по химии. – М.: Высшая школа, 2003