



Общая теория протолитических равновесий и процессов. Буферные системы

Доцент кафедры химии и биохимии ФГБОУ ВО ЧГМА, к.б.н.
Бондаревич Е.А.

План лекции

- Классификация кислот и оснований.
- Понятие о протолитических реакциях.
- Буферные системы и механизм их действия.
- Протолитические процессы, протекающие в организме в норме и при патологии

Теории кислот и оснований



Теория электролитической диссоциации Аррениуса - Оствальда

□ **Кислоты** - это вещества, образующие в водном растворе гидратированные катионы водорода H^+ (ионы гидроксония H_3O^+) и анионы кислотного остатка:



Теория электролитической диссоциации Аррениуса - Оствальда

Основания -

вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов металла и гидроксид-анионов OH^- :



Протонная (протолитическая) теория Брёнстеда – Лоури (Лаури) (1923)



Йоханнес-Николаус Брёнстед
1879 - 1947 - датский физикохимик.



Томас Мартин Лаури (Лоури)
1874 - 1936 - британский химик.

Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований была предложена в 1923 году независимо друг от друга датским учёным Й. Брёнстедом и английским учёным Т. Лаури.

Кислота – молекула или ион способные отдавать катион водорода (протон - H^+).
Кислота - донор протонов.

Кислота отдавая H^+ превращается в частицу, стремящуюся его принять, которая называется **сопряженным основанием**:

Кислота $\rightleftharpoons H^+$ + Сопряженное основание

Сопряженная кислотно-основная пара

Основание – молекула или ион, способный присоединять катион водорода. Основание – акцептор протонов.

Основание, присоединяя протон, превращается в частицу, стремящуюся его отдать, которая называется **сопряженной кислотой**:

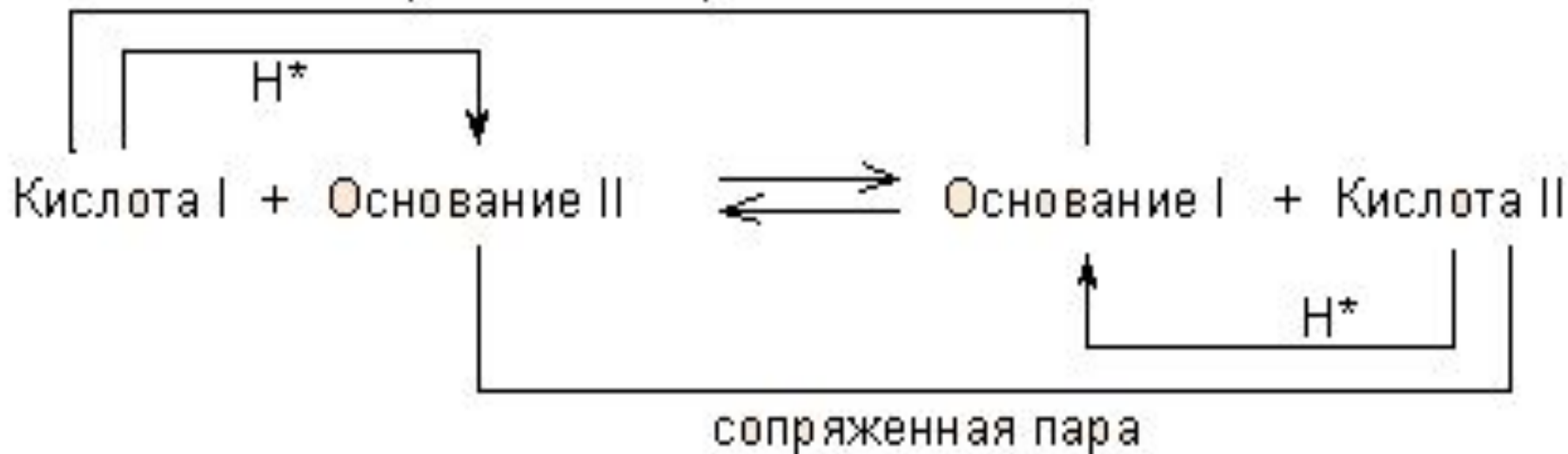
Основание + H^+ \rightleftharpoons Сопряженная кислота

Сопряженная кислотно-основная пара

Сопряженные кислотно-основные пары

- Совокупность кислоты и её сопряженного основания или основания и его сопряженной кислоты называются сопряженными кислотно-основными парами

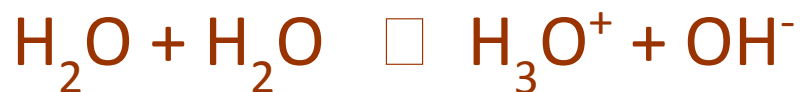
сопряженная пара



Амфолиты

□ **Амфолиты** – молекулы или ионы, способные как отдавать, так и присоединять протон, а следовательно, вступать в реакции, характерные как для кислот, так и для оснований.

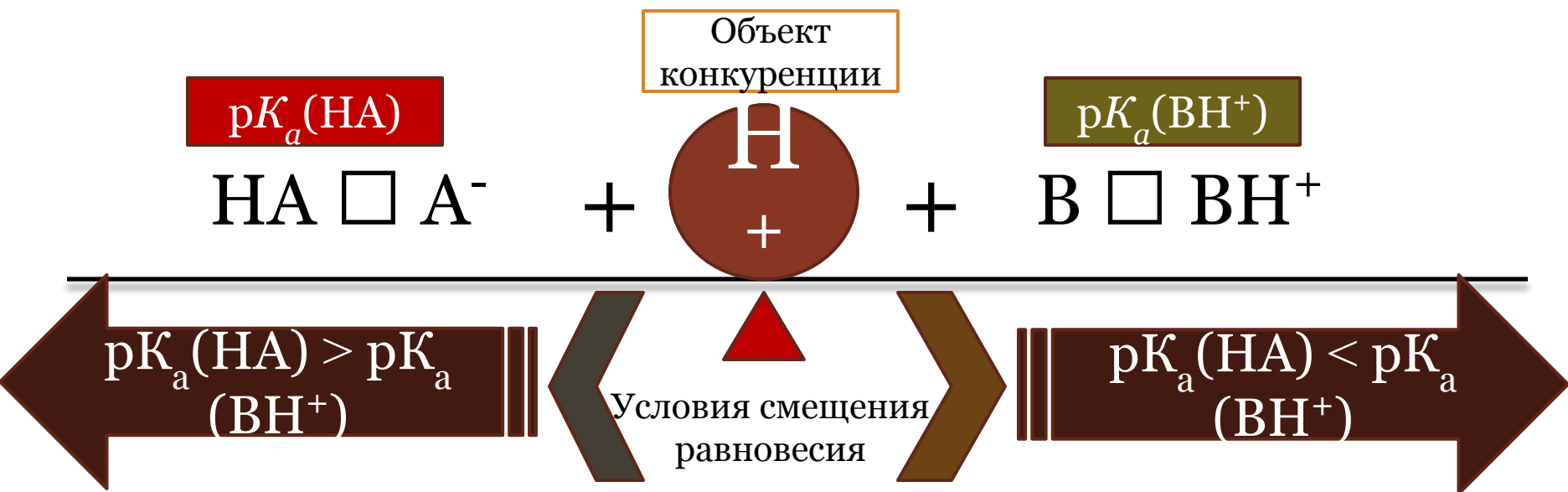
В биологических системах главным растворителем – амфолитом является вода.



Примеры иных амфолитов организма: гидроанионы многоосновных кислот – HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , аминокислоты, белки.

Протолитическое или кислотно-основное равновесие

- устанавливается в результате конкуренции за протон между основаниями взаимодействующих сопряженных кислотно-основных пар. Протолитическое равновесие всегда смещается в сторону образования более слабой кислоты.



Константа кислотности и её показатель (pK_a)



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \Rightarrow$$

$$pK_a = -\lg K_a$$

- Слабая кислота тем слабее, чем больше значение её pK_a . Слабое основание тем слабее, чем меньше значение pK_a его сопряженной КИСЛОТЫ.

Сила кислоты определяется её способностью отдавать протон, т.е. сильная кислота – активный донор протонов.

Сила основания определяется его способностью присоединять протон, т.е. сильное основание – активный акцептор протонов.

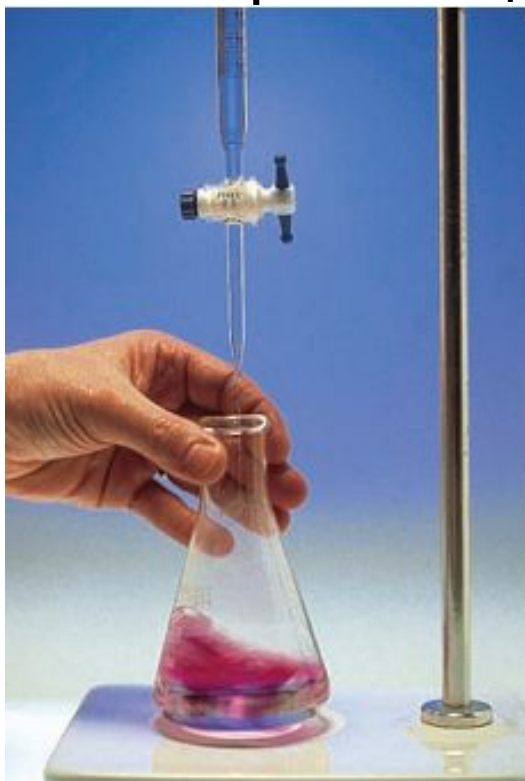
Кислота HA		Основание A ⁻	
HClO ₄	} Сильные кислоты, полностью диссоциируют в водном растворе	ClO ₄ ⁻	} Очень слабые основания, практически не протонируются в водном растворе
HCl		Cl ⁻	
H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻	
HNO ₃		NO ₃ ⁻	
H ₃ O ⁺	} Слабые кислоты, диссоциируют обратимо, в растворе - смесь HA, A ⁻ и H ₃ O ⁺	H ₂ O	} Слабые основания, обратимо протонируются в водном растворе
HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻	
H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	
HNO ₂		NO ₂ ⁻	
HF		F ⁻	
CH ₃ CO ₂ H		CH ₃ CO ₂ ⁻	
H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻	
H ₂ S		HS ⁻	
NH ₄ ⁺		NH ₃	
HCN		CN ⁻	
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻		
H ₂ O	} Очень слабые кислоты, практически не диссоциируют	OH ⁻	} Сильные основания, протонированы на 100%
NH ₃		NH ₂ ⁻	
OH ⁻		O ²⁻	
H ₂		H ⁻	

Сила кислот

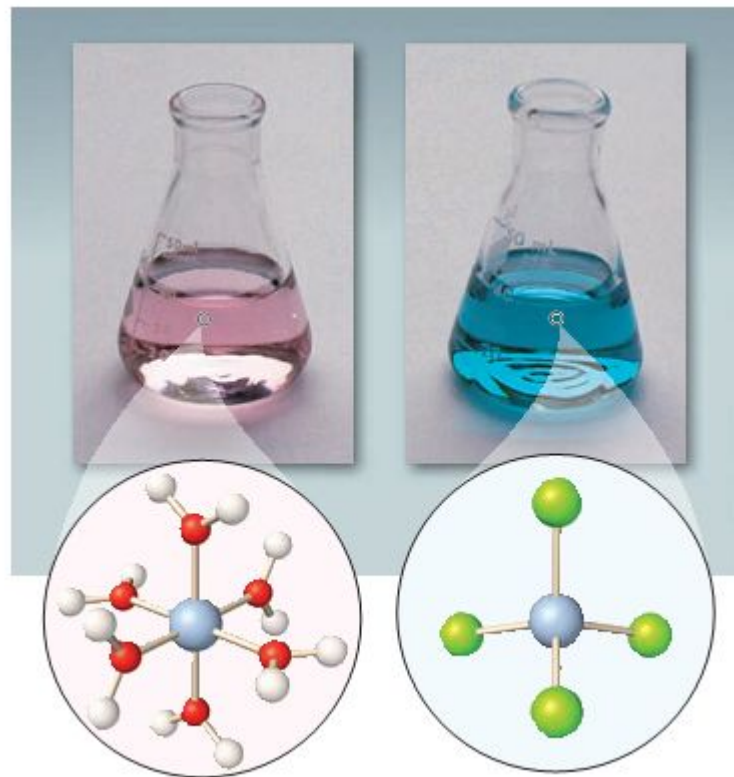
Сила оснований

Понятие о протолитических реакциях

- Гидролиз;
- Нейтрализация.



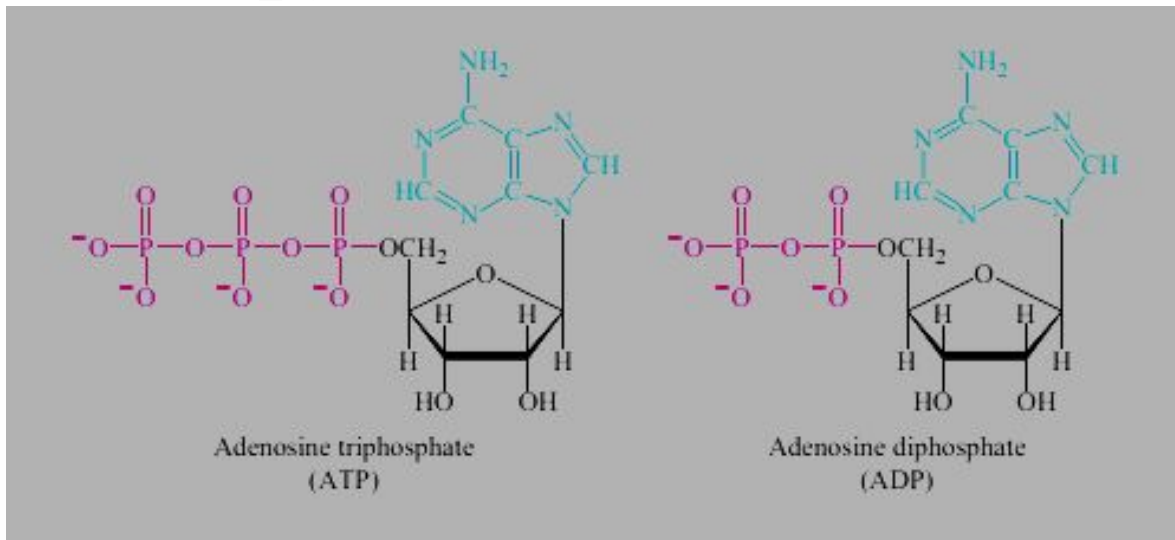
Кислотно-основное титрование в присутствии фенолфталеина.



Смещение равновесия в растворе хлорида кобальта (II). В левой колбе раствор при $\text{pH} \approx 7$, в правой – при $\text{pH} < 7$ (добавлен раствор HCl). Происходит усиление гидролиза по катиону.

Гидролиз

- протолитический процесс взаимодействия ионов солей с молекулами воды, в результате, которого образуются мало диссоциирующие молекулы или ионы.



Апротонная или электронная теория Льюиса (1923)



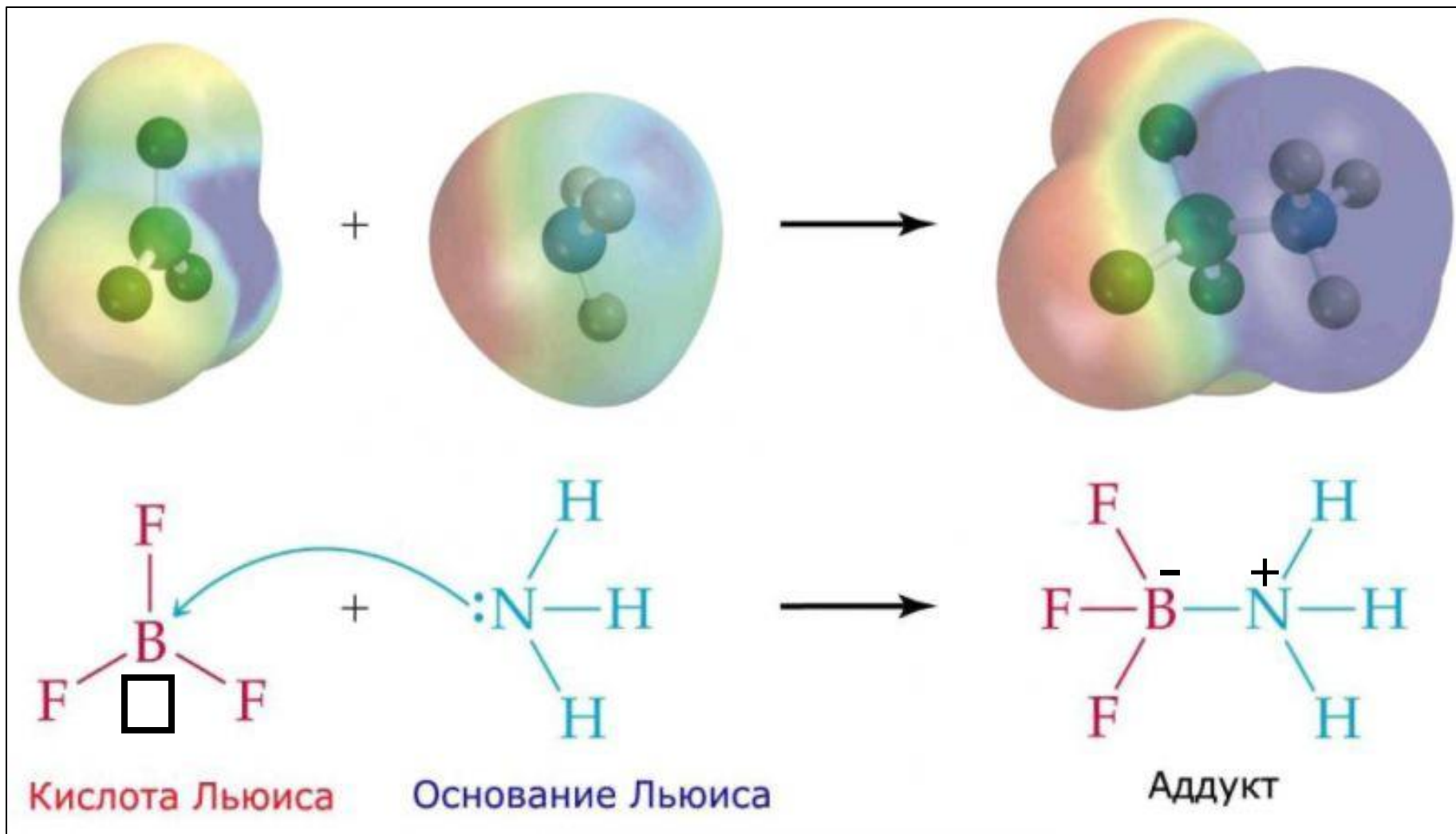
Гилберт Ньютон Льюис (1875-1946), выдающийся американский физикохимик.

Кислота

- вещество, принимающее электронные пары – т.е. акцептор электронных пар (H^+ , AlCl_3 , BF_3 , SiF_4 , катионы металлов (Ag^+ , Fe^{3+}), оксиды некоторых неметаллов (SO_3 , SiO_2)).
- Кислоты Льюиса, не содержащие ионов водорода, называются апротонными. Протонные кислоты рассматриваются как частный случай класса кислот.

Основание

- вещество, поставляющее электроны для образования химической связи – т.е. донор электронов (H_2O , NH_3 , Cl^-).



Буферный раствор

- это раствор, содержащий протолитическую равновесную систему, способную поддерживать практически постоянное значение рН при разбавлении или при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

Типы буферных систем

- **Кислотные** - содержат слабую кислоту – донор H^+ и соль этой кислоты – акцептор H^+ .

Примеры: ацетатная, гидрокарбонатная, гидрофосфатная, формиатная, цитратная;

- **Основные** – содержат слабое основание – акцептор H^+ и соль этого основания – донор H^+ .

▶ ²¹ Примеры: аммиачная.

Механизм действия буферных систем кислотного типа

Ацетатная буферная система



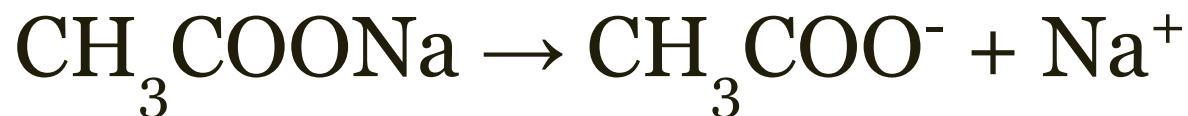
Акцептор H^+ / Донор H^+

Ацетатная буферная система

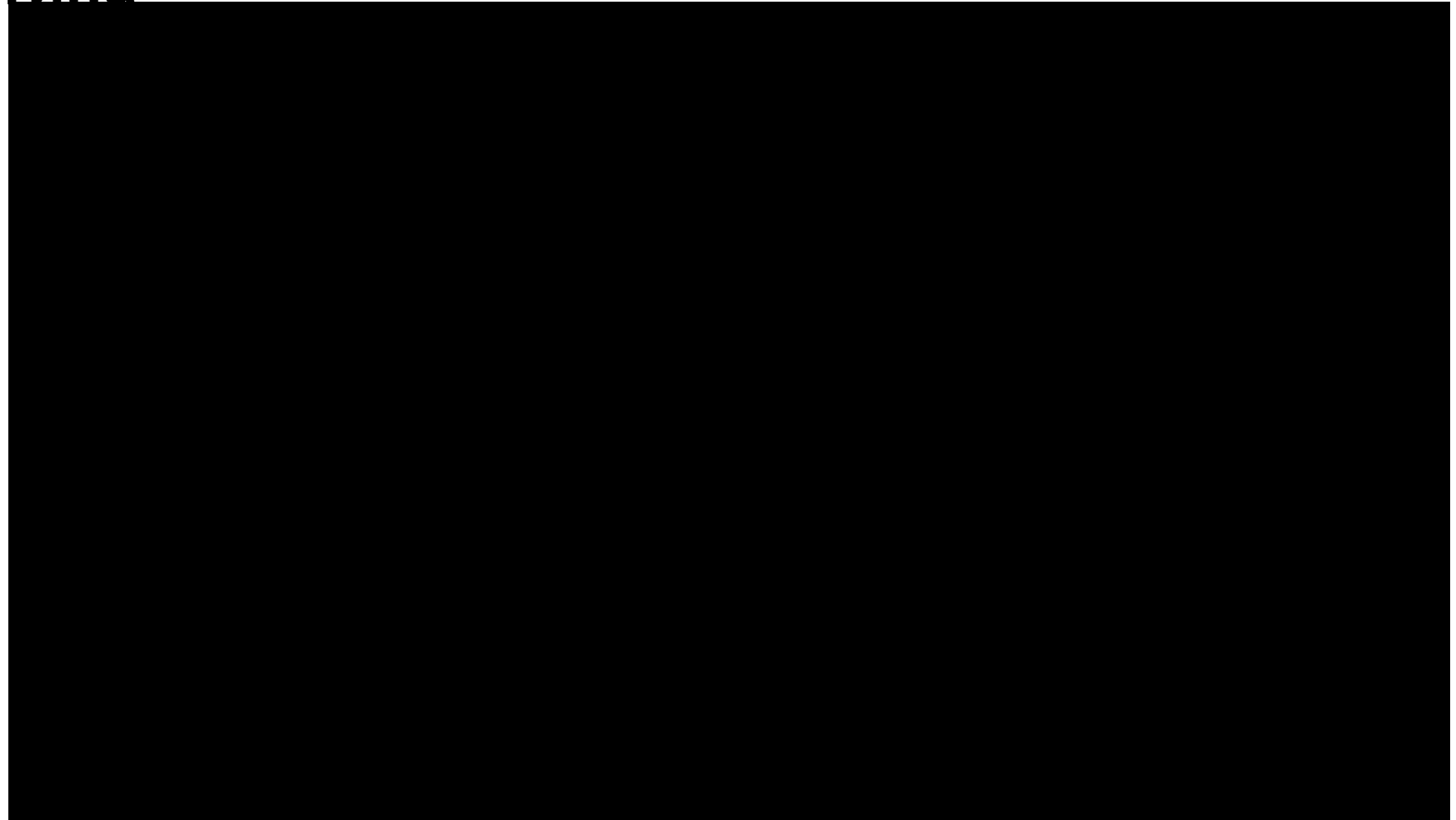
Обратимый процесс – частичная диссоциация слабой кислоты:



Необратимый процесс – диссоциация соли, которая является основным поставщиком ацетат – ионов в систему:



Уравнение Гендерсона - Хассельбаха для расчета рН буферной системы кислотного типа



Механизм действия буферных систем основного типа

Аммиачная буферная система



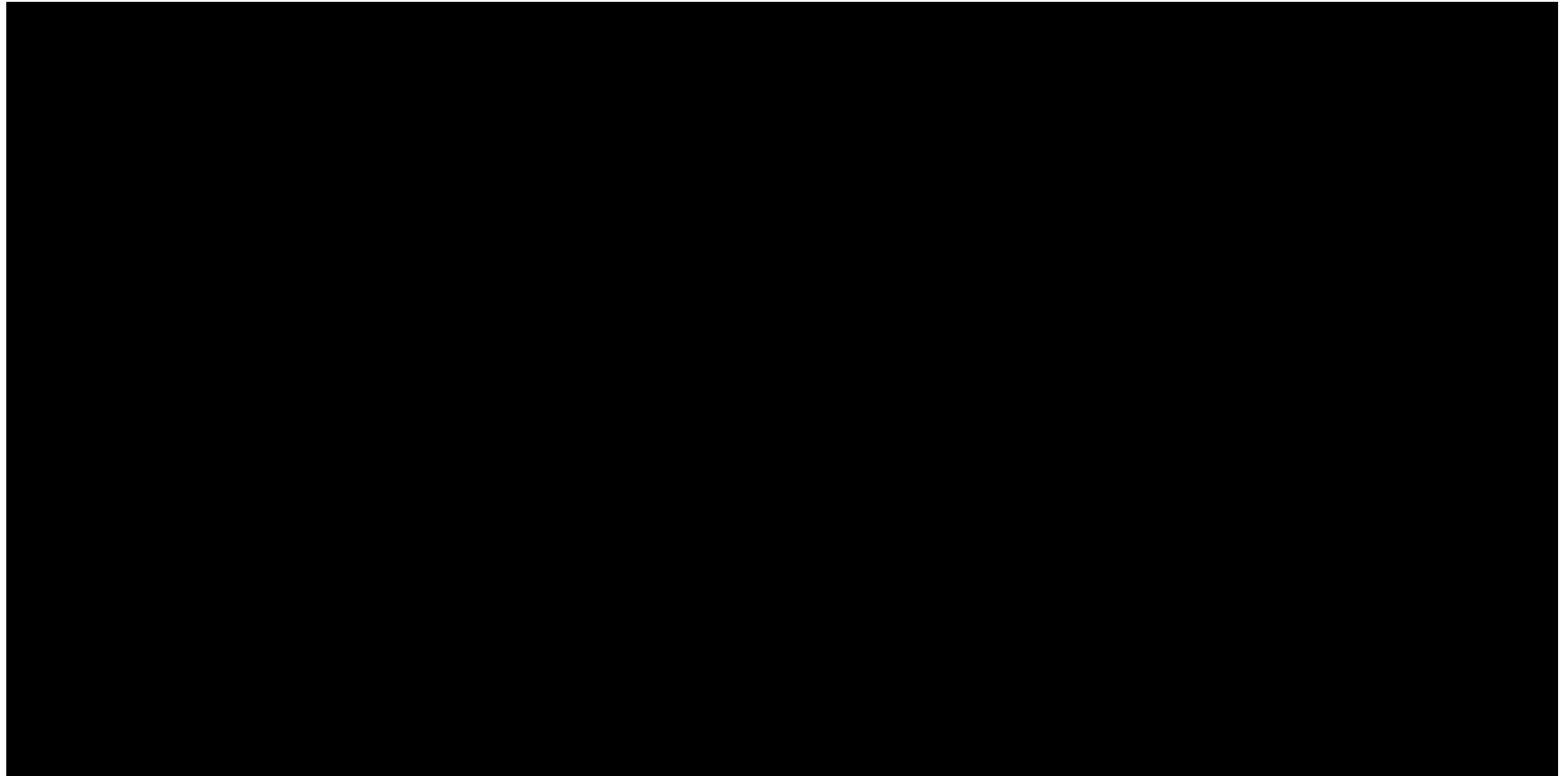
Акцептор H^+ / Донор H^+

Обратимый:



Необратимый: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

уравнение Гендерсона-Хассельбаха для расчета рН буферной системы основного типа



Буферное действие



Буферная ёмкость

По кислоте:

По основанию:

Буферные системы организма

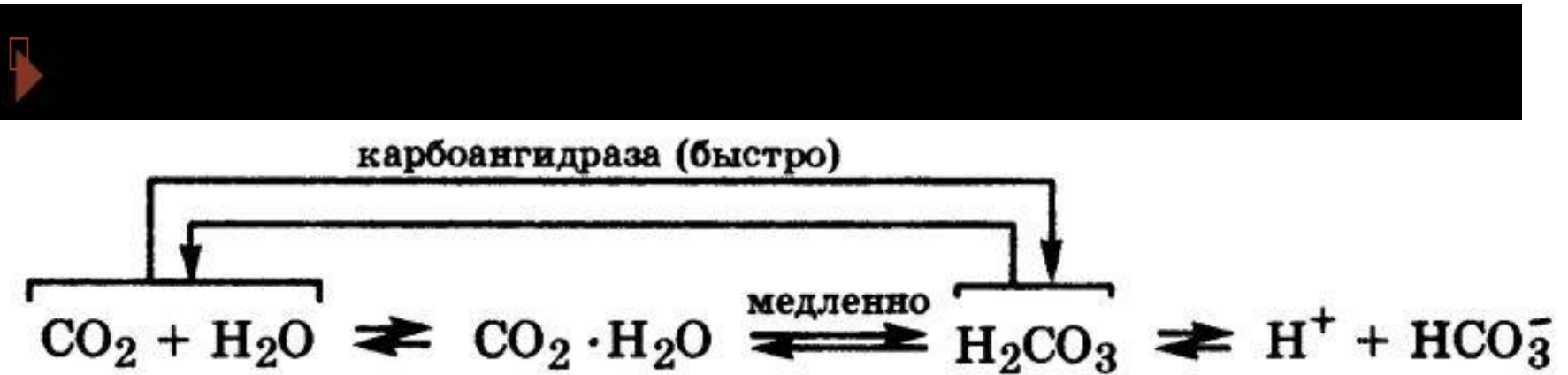




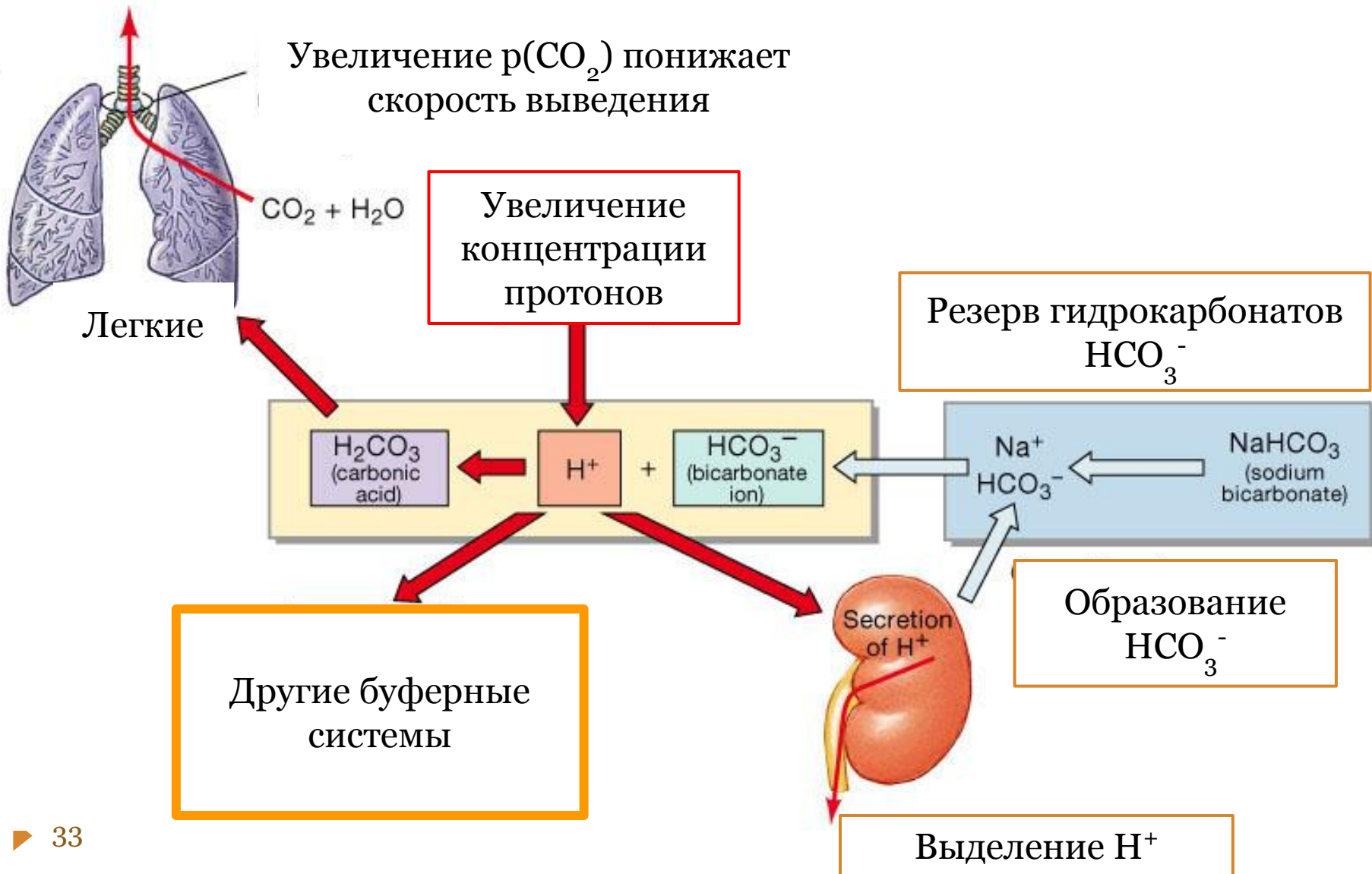
Значения pH важнейших биологических жидкостей

Жидкость	Норма pH
1. желудочный сок	$1,85 \pm 0,15$
2. моча	5,0 - 8,0
3. слюна	$6,6 \pm 0,3$
4. желчь	$6,9 \pm 0,4$
5. плазма крови (артериальная)	$7,4 \pm 0,05$
6. слезная жидкость	$7,7 \pm 0,1$
7. сок поджелудочной железы	$8,8 \pm 0,2$

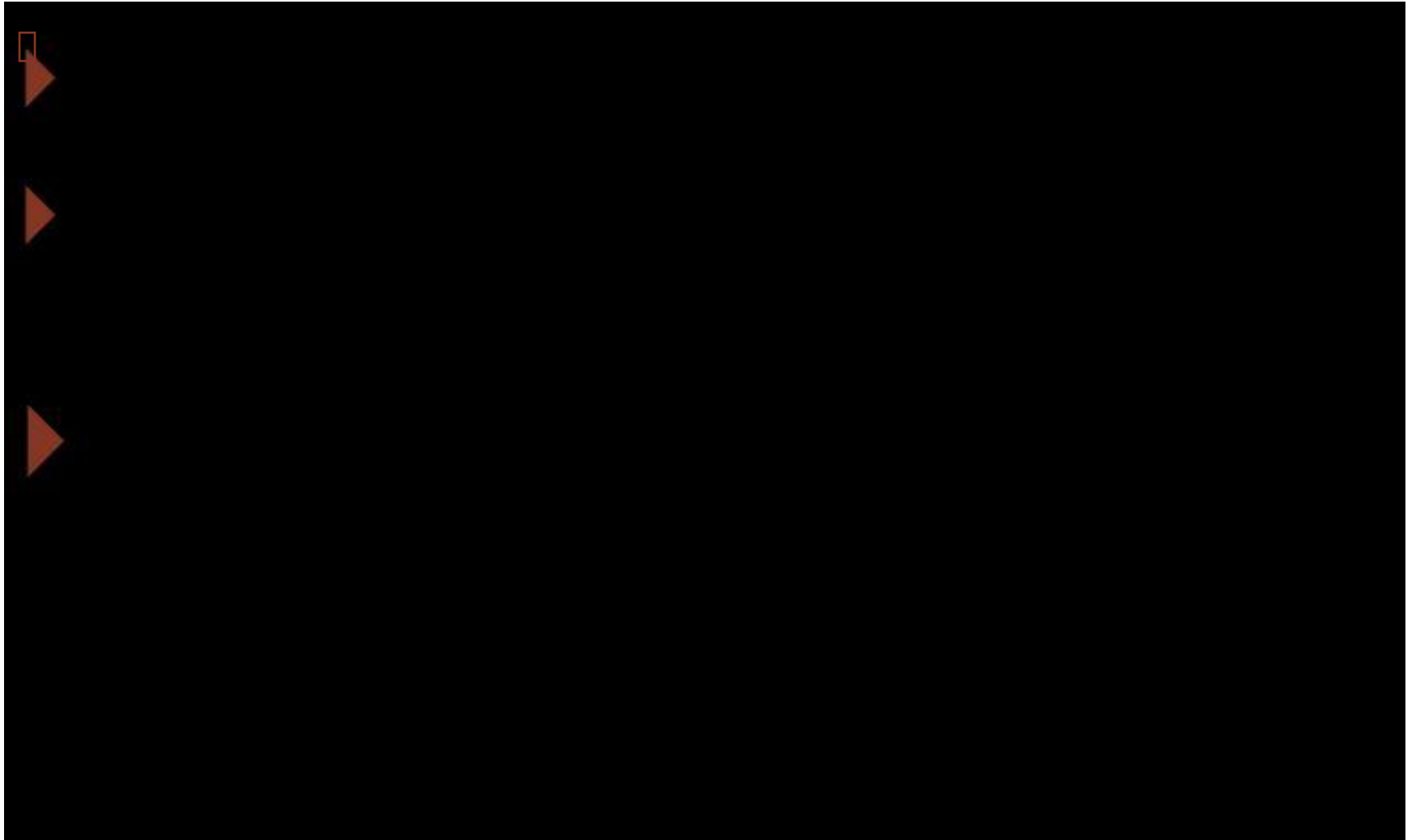
Гидрокарбонатная БС



Гидрокарбонатная буферная система



Гидрофосфатная буферная система

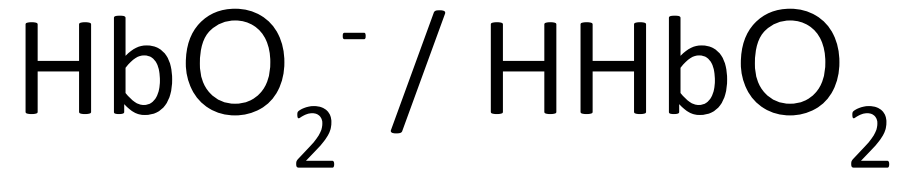


Гемоглобиновая и оксигемоглобиновая БС

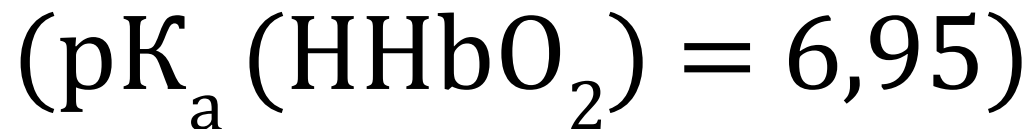
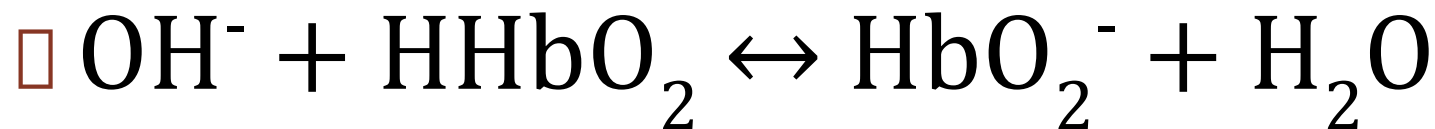
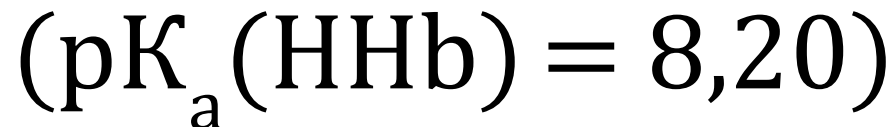
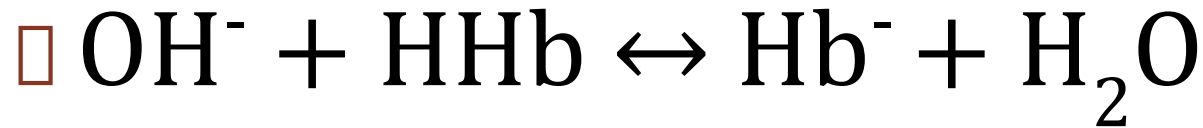
Гемоглобиновая БС:



Оксигемоглобиновая БС:



Механизм действия гемоглобиновой БС



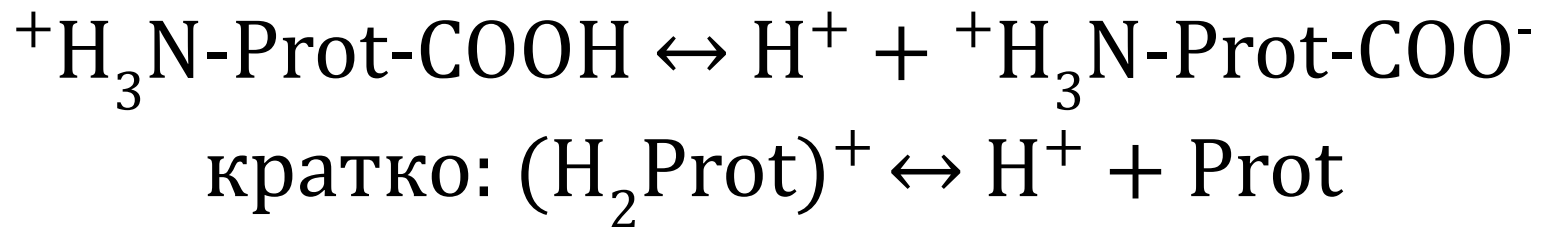
Белковые (протеиновые) БС

- Бывают анионного и катионного типа, в зависимости от изоэлектрической точки входящих в систему белков.
- Анионовый белковый буфер работает при $pH > pI$ белка и состоит из донора протонов – молекулы белка $HProt$, имеющей биполярно-ионное строение, и акцептора протонов – аниона белка – $Prot^-$. Протолитическое равновесие в этой сопряженной системе отражается следующим образом:

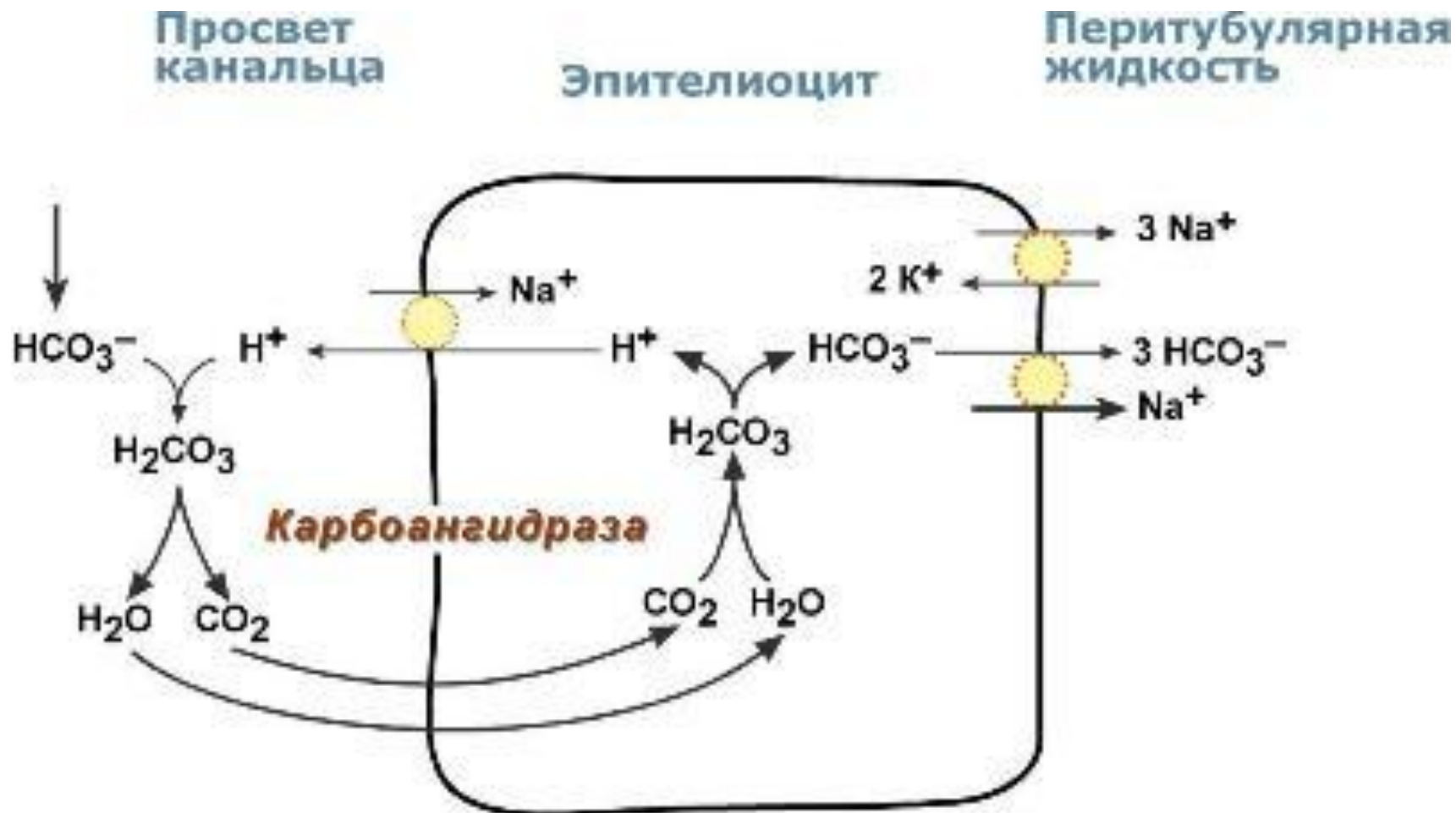


□ Катионный белковый буфер работает при $\text{pH} < \text{pI}_{\text{белка}}$ и состоит из донора протона – катиона белка и акцептора – молекулы белка.

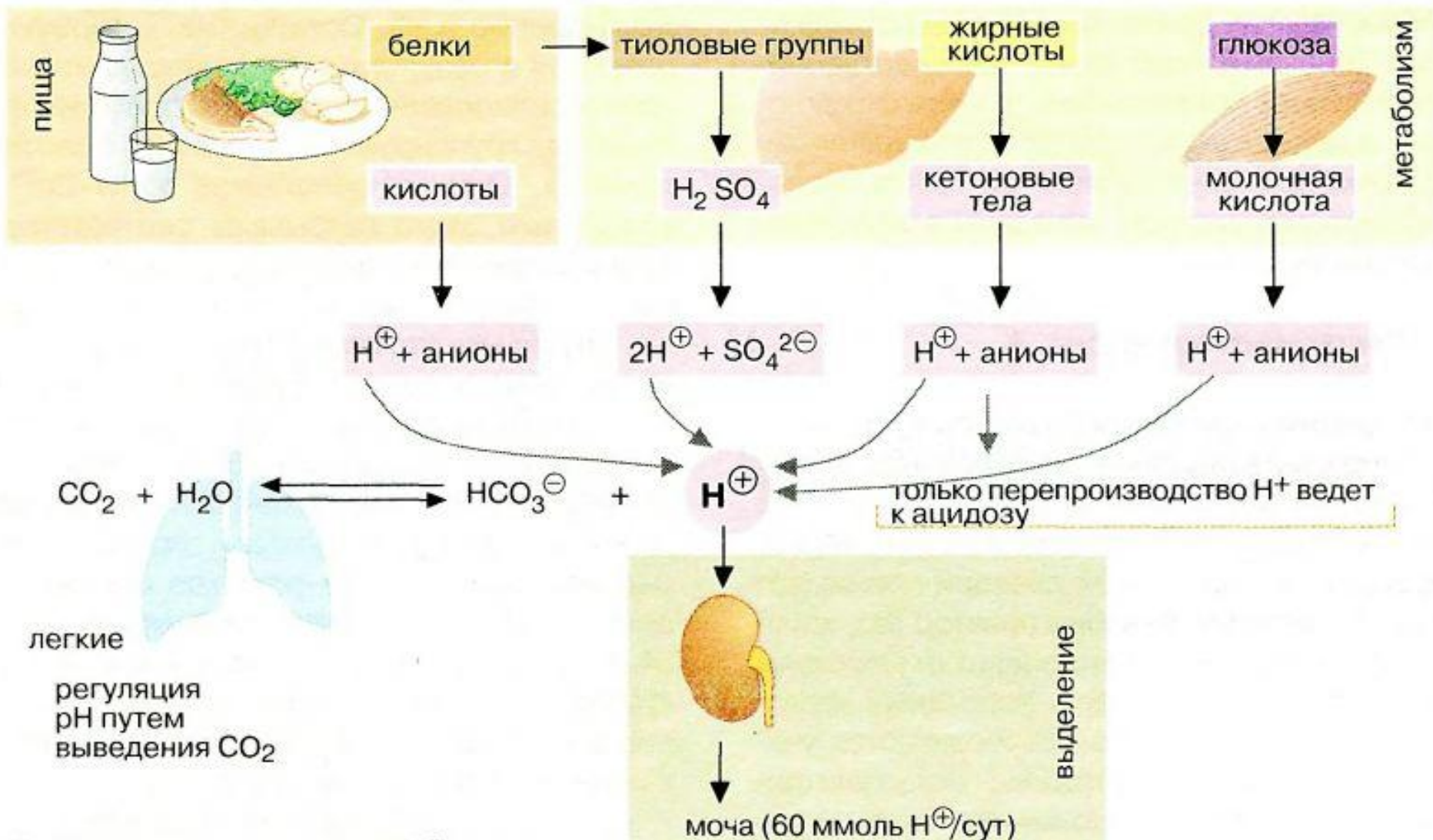
Протолитическое равновесие в этой сопряженной кислотно-основной паре отражается:



ВЗАИМОСВЯЗЬ БУФЕРНЫХ СИСТЕМ ОРГАНИЗМА



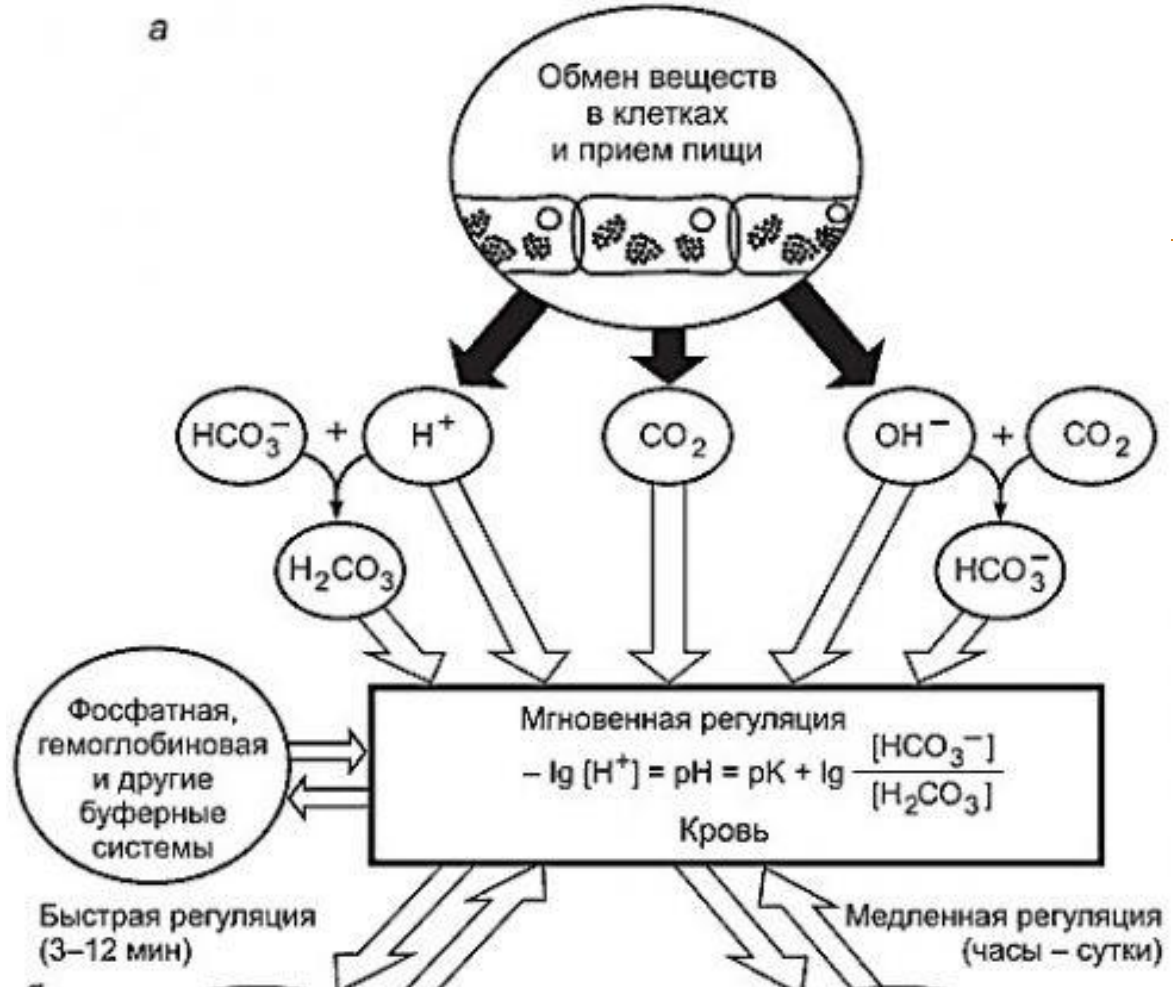
Кисотно-основный баланс



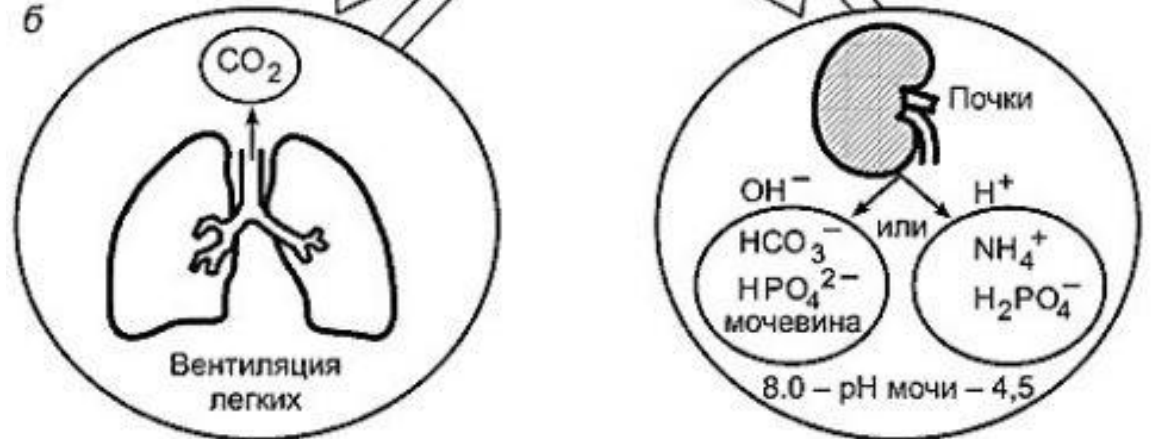
Относительный вклад БС крови в поддержании в ней протолитического равновесия

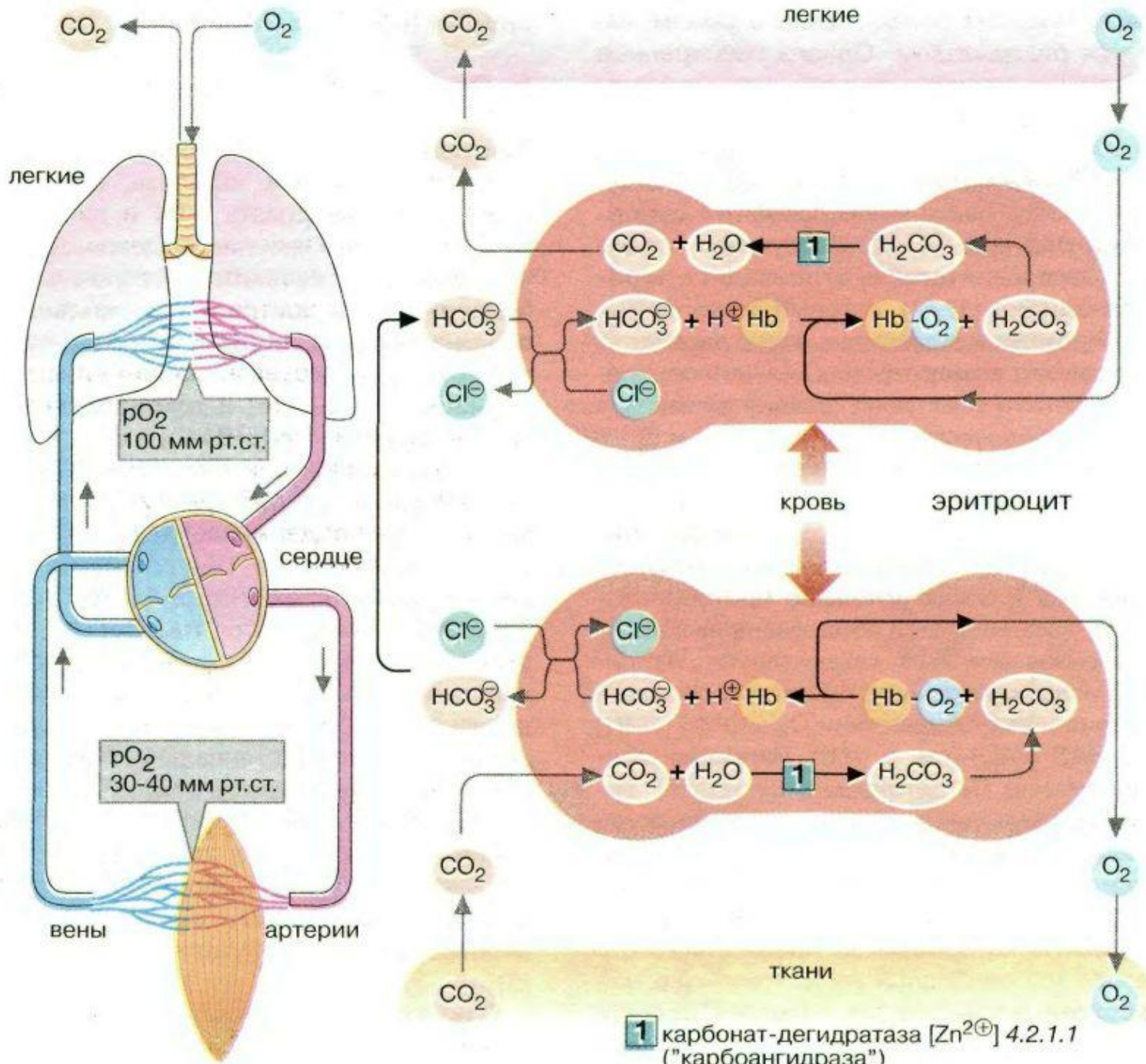
Буферные системы крови	Отн. вклад, %	БС эритроцитов	Отн. вклад, %
Гидрокарбонатная	35	Гемоглобиновая / оксигемоглобиновая	35
Белковая	7	Гидрокарбонатная	18
Гидрофосфатная	1	Гидрофосфатная	4
Общий	43	Общий	57

а

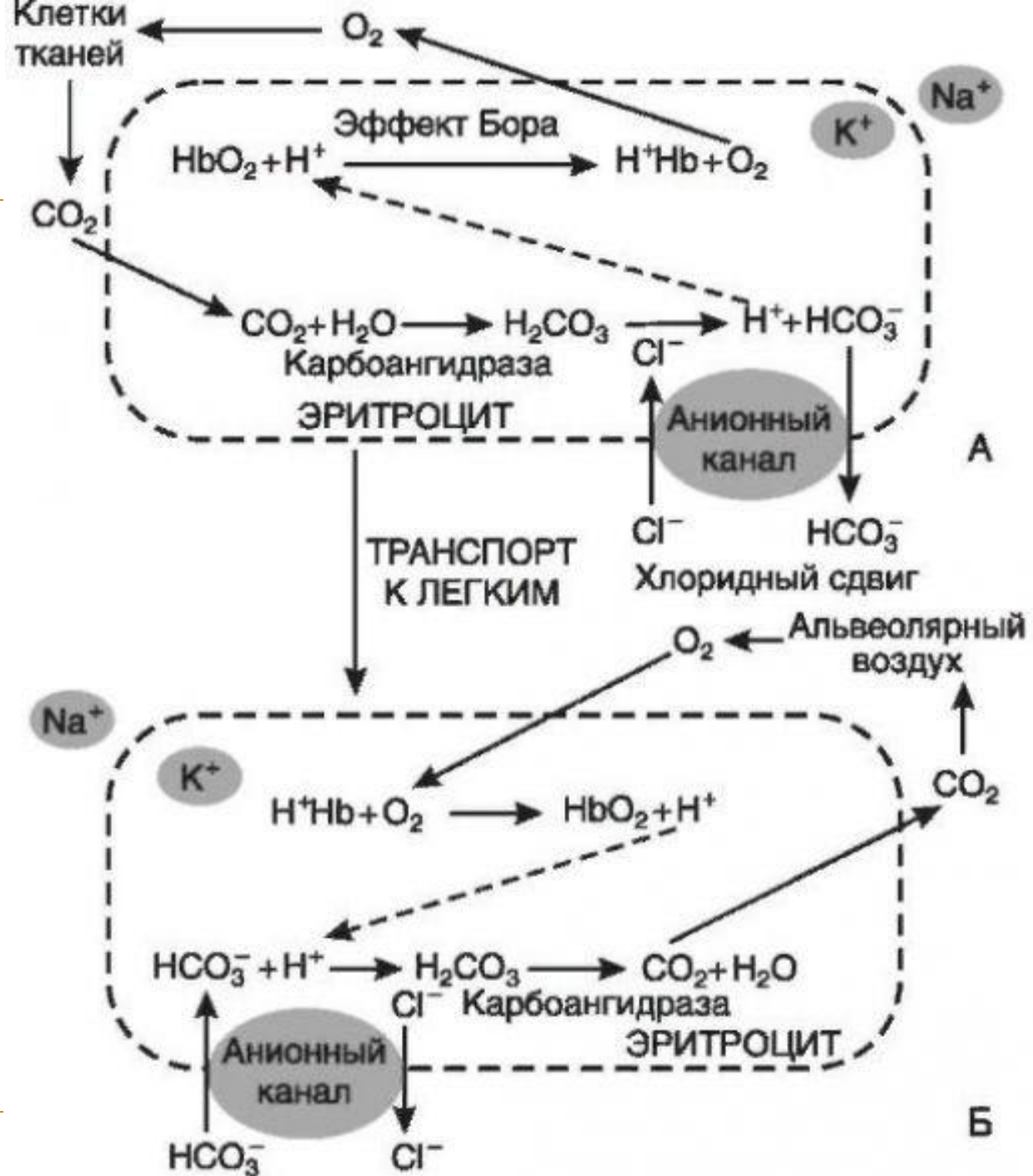


б





1 карбонат-дегидратаза [Zn^{2+}] 4.2.1.1 ("карбоангидраза")



Величины основных показателей протолитического равновесия в крови

Параметры	N (сред. знач.)	Диапазон нормы для артериальн ой крови	Диапазон нормы для венозной крови	Диапазон нормы для капилляр ной крови
pH	7,4	7,35 – 7,45	7,33 – 7,43	7,35 – 7,43
pCO ₂ (мм Hg ст.)	40	35 – 45	31 – 41	34 – 45
pO ₂ (мм Hg ст.)	95	80 – 95	35 – 49	50 – 80
HCO ₃ ⁻ (мЭКВ/л)	24	22 – 26	24 – 28	21 – 25

АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

$B_a < \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx \text{норма}$

$pH < \text{норма}$

**МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ
АЦИДОЗ (М)**

**РЕСПИРАТОРНЫЙ
АЦИДОЗ (Р)**

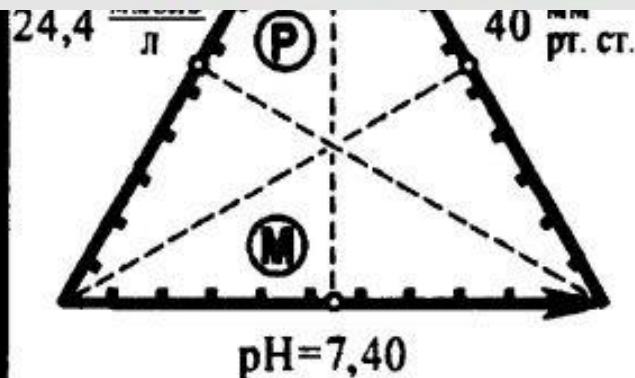
$[\text{донор}] > \text{норма}$

Возможные состояния организма



Причины:

- кислородное голодание тканей;
- нарушение функции почек;
- диарея (понос);
- диабет



Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$V_a > \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx \text{норма}$

$pH > \text{норма}$

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ
АЛКАЛОЗ (М)

РЕСПИРАТОРНЫЙ
АЛКАЛОЗ (Р)

[донор] $< \text{норма}$

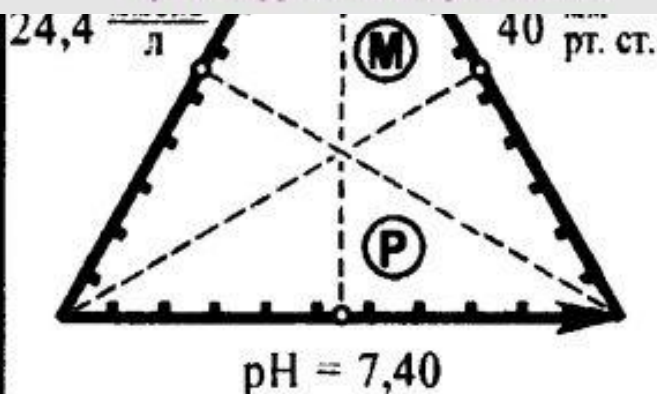
Возможные состояния организма



$VE > \text{норма}$

Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода



Причины:

- разрежение воздуха;
- гипервентиляция легких,
- чрезмерное возбуждение дыхательного центра

Основные признаки типовых нарушений КО

РАВНОВЕСИЯ (по М. Гон и соавт., 1999, Зайчик, Чурилов, 2007)

Синдром	pH	P_aCO_2	HCO_3^-	Основные симптомы
Острый компенсированный дыхательный ацидоз	▼	▲	Без изменений	Тахикардия, одышка, головная боль, беспокойство, потливость, цианоз, аритмии, гипотензия, летаргия, кома
Хронический компенсированный дыхательный ацидоз	▼	▲	▲ (компенсаторно)	Одышка, летаргия, кома
Острый дыхательный алкалоз	▲	▲	Без изменений	Парестезии, головокружение

Синдром	pH	P_aCO₂	HCO₃⁻	Основные симптомы
Острый метаболический ацидоз	▼	▲ (компенсаторно)	▲	Тахипноэ, гипотензия, влажная холодная кожа, аритмии
Хронический метаболический ацидоз	▼	▼	▼	Слабость, анорексия, общее недомогание
Острый метаболический алкалоз	▲	▲ (сильно, почти до 60 мм Hg)	▲	Миастения, гипорефлексия, аритмии, апатия, ступор
Хронический метаболический алкалоз	▲	▲ (компенсаторно)	▲	Без особых симптомов