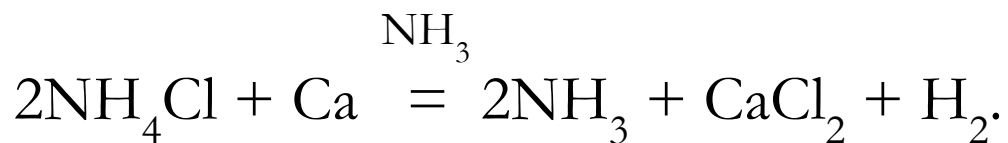


**Лекция 3.  
Протолитические  
равновесия и процессы**

## Теория электролитической диссоциации Аррениуса

пригодна лишь для водных растворов, в неводных растворителях она несостоятельна.

Например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ведущий себя как соль в водном растворе, при растворении в жидком аммиаке проявляет свойства кислоты, растворяя металлы с выделением водорода:



Мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , растворяясь в безводной уксусной кислоте, проявляет свойства основания, в жидком аммиаке – свойства кислоты, а ее водные растворы – нейтральны.

В связи с этим была выдвинута протолитическая теория, позволившая расширить класс кислот и оснований.



Йоханнес-Николаус  
Брёнстед

# Протолитическая теория кислот и оснований (Теория Бренстеда-Лоури)



Томас Мартин  
Лоури

**Кислота** – молекула или ион, способные отдавать  $H^+$  (протон). Кислота – донор протонов.



**Основание** - молекула или ион, способные присоединять  $H^+$  (протон). Основание – акцептор протонов.



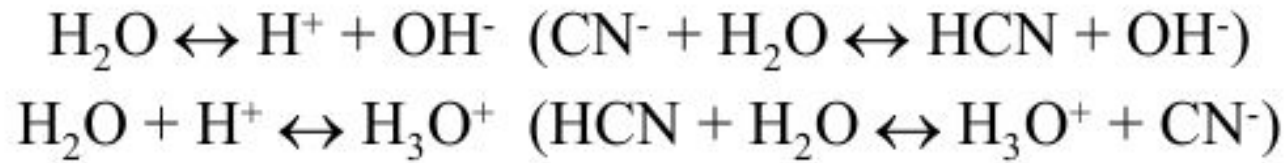
## Сопряженные кислотно-основные пары

Кислота  $\rightleftharpoons H^+ +$  Сопряженное основание

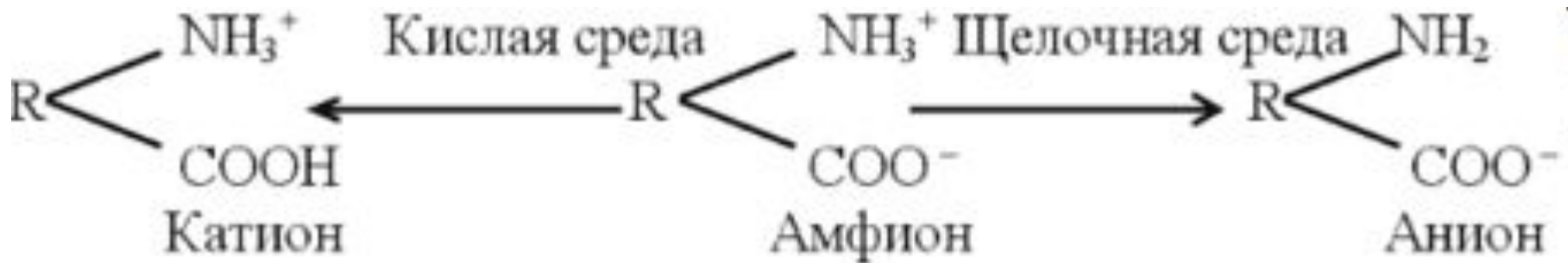
Основание +  $H^+ \rightleftharpoons$  Сопряженная кислота



Амфолиты (амфотерные вещества) – вещества способные как отдавать, так и принимать протоны, то есть проявлять как кислотные, так и основные свойства:



Амфолитами являются: вода; гидроксиды (Zn, Al, Pb, Sn, Cr); гидроанионы многоосновных кислот ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ); аминокислоты



Жидкие протонсодержащие растворители вступают в обратимую реакцию **автопротолиза**.

Например, для воды:



Состояние равновесия в этом случае

характеризуется ионным произведением воды  $K_w$ :

$$K_w = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

При 25 °С  $K_w = 10^{-14}$  и

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Содержание катионов оксония  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  и гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-]$  удобно выражать через водородный показатель рН и гидроксидный показатель рОН.

**Водородный показатель рН – это отрицательный десятичный логарифм активности водородных ионов:**

$$pH = - \lg c_{H^+}.$$

Аналогично, рОН – это отрицательный десятичный логарифм активности ионов ОН<sup>-</sup>:

$$pOH = - \lg c_{OH^-}.$$

Логарифмируя уравнение  $K_W = [H^+] [OH^-]$ , получаем:

$$- \lg c_{H^+} + (- \lg c_{OH^-}) = - \lg K_W = - \lg 10^{-14} \text{ или}$$

$$pH + pOH = 14.$$

Шкала кислотности воды составляет 14 единиц.

рН нейтрального раствора равно 7.

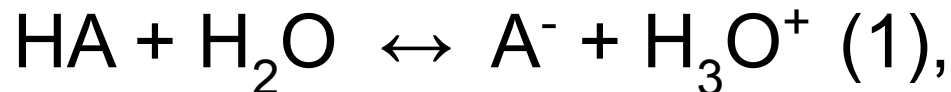
При рН < 7 - кислая среда,

При рН > 7 - щелочная среда.



Сёрен Педэр  
Лауриц Сёренсен

- Растворенные в воде вещества выполняющие по отношению к ней функции кислоты или основания, называют **протолитами** в водном растворе.
- Если протолит HA (молекула или ион) - кислота, то обратимая реакция протолиза имеет вид:



а состояние протолитического равновесия (1) характеризуется **константой кислотности  $K_a$** :

$$K_a = ([\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]) / [\text{HA}]$$

- Значение  $K_a$  определяет силу кислоты в водном растворе.

$$10^{-1} < K_a < 10^{-7}$$

сильные к-ты

слабые к-ты



- Если протолит  $A^-$  (молекула или ион) - основание, то обратимая реакция протоллиза имеет вид:



а состояние протолитического равновесия (2) характеризуется **константой основности  $K_b$** :

$$K_b = ([HA] \times [OH^-]) / [A^-]$$

- Значение  $K_b$  определяет силу основания в водном растворе.

$$10^{-1} < K_b < 10^{-1}$$

сильные осн-я

слабые осн-я

Для каждой сопряженной пары **кислота/основание** значения  $K_a$  и  $K_b$  связаны соотношением:

$$K_a \times K_b = K_w$$

Соотношение справедливо только в области разбавленных (от 0,0005 до 0,1 моль/л) водных растворов.

В растворах с концентрацией более 0,1 моль/л  $K_w$  зависит от количества растворенного вещества.

# Расчет pH кислот и оснований

## Кислоты

**сильные**

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-та}}$$

**слабые**

$$\text{pH} = -\lg(\alpha \times C_{\text{к-та}}) \text{ или}$$
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \lg C_{\text{к-та}}),$$

где  $\text{p}K_a = -\lg K_a$

## Основания

**сильные**

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$$

**слабые**

$$\text{pH} = 14 + \lg(\alpha \times C_{\text{осн}}) \text{ или}$$
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \lg C_{\text{осн}}),$$

где  $\text{p}K_b = -\lg K_b$

## КИСЛОТНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Жидкость человеческого организма	Вероятное значение pH	Колебания
Желудочный сок	1.65	0.9–2.0
Моча	5.8	5.0–6.5
Кровь (плазма)	7.36	7.25–7.44
Слюна	6.75	5.6–7.9
Пот	7.4	4.2–7.8
Спинно-мозговая жидкость	7.6	7.35–7.8
Слезная жидкость	7.7	7.6–7.8
Сок поджелудочной железы	8.8	8.6–9.0

# Буферные системы

- **Буферными называют растворы, способные сохранять значение рН при разбавлении или добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.** К таким растворам относят:

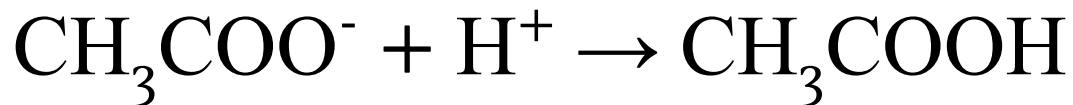
- 1) *Растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ );*
- 2) *Растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ );*
- 3) *Растворы, содержащие соли многоосновных кислот ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ).*
- 4) *Растворы амфолитов (аминокислот, белков).*

# Механизм поддержания pH

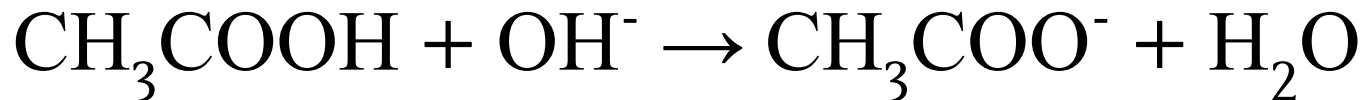
Рассмотрим ацетатный буферный раствор:

- $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ;
- $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ .

**+  $\text{H}^+$ :**



**+  $\text{OH}^-$ :**



**pH буферных растворов рассчитывается по формулам Гендерсона – Гассельбаха:**

Для кислого буфера:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{к-та}}}{C_{\text{соль}}}$$

Для основного буфера:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соль}}}$$

# Буферная емкость

- Величину, характеризующую способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочи, называют **буферной ёмкостью раствора**.
- Буферная ёмкость (В) - количество моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, добавление которой к 1 л буферного раствора изменяет рН на единицу.
- Буферная емкость по кислоте (моль/л или ммоль/л):

$$V_a = \frac{n(1/zHA)}{\Delta pH \cdot V_{буф}} = \frac{C_{N(k-ma)} \cdot V_{(k-ma)}}{\Delta pH \cdot V_{буф}}$$



- Буферная ёмкость зависит от:

- 1) природы добавляемых веществ и компонентов буферного раствора.

- 2) исходной концентрации компонентов буферной системы.

*Чем больше количества компонентов кислотно-основной пары в растворе, тем больше буферная ёмкость этого раствора.*

- 3) соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно и от pH.

- Максимальная буферная емкость, т.е. наибольшая способность этой системы противостоять изменению pH, соответствует значению  $pH = pK$ . При этом  $C_{\text{соли}}/C_{\text{к-та}} = 1$ .
- Интервал  $pH = pK \pm 1$ , называется **зоной буферного действия системы**.
- Это соответствует интервалу соотношения  $C_{\text{соли}}/C_{\text{к-ты}}$  от 1/10 до 10/1.

# Буферные системы крови

Нормальное значение рН плазмы крови  $7,40 \pm 0,05$ .

Буферная система крови	Относительный вклад, % (нахождение)
Гидрокарбонатная	53 (плазме и эритроцитах)
Гидрофосфатная	5 (плазме и эритроцитах)
Гемоглобиновая	35 (эритроцитах)
Белковая	7 (плазме)

Механизм действия разбирается на практическом занятии

# Кислотно-основное состояние организма (КОС)

Для оценки состояния буферных систем и выяснения причин сдвигов КОС предложены следующие показатели, которые определяются с помощью микрометода Аструпа:

- **$V_a$**  - буферная емкость по кислоте: крови – 0,05 моль/л; плазмы – 0,03 моль/л; сыворотки – 0,025 моль/л;
- **pH** - концентрация водородных ионов - в норме 7,35-7,45.
- **pCO<sub>2</sub>** - парциальное давление CO<sub>2</sub> - в норме 40±5 мм. рт. ст,
- **SB** — стандартный бикарбонат, содержание HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в крови при стандартных условиях — в норме 24,4±3 ммоль/л.
- **BB** — буферные основания, общее содержание в крови всех буферных оснований — в норме 42±3 ммоль/л.
- **BE** — избыток (или дефицит) буферных оснований, показывает изменение BB по сравнению с нормой — в норме ±3 ммоль/л.

# АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

$B_a < \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ  
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx \text{норма}$   
 $pH < \text{норма}$

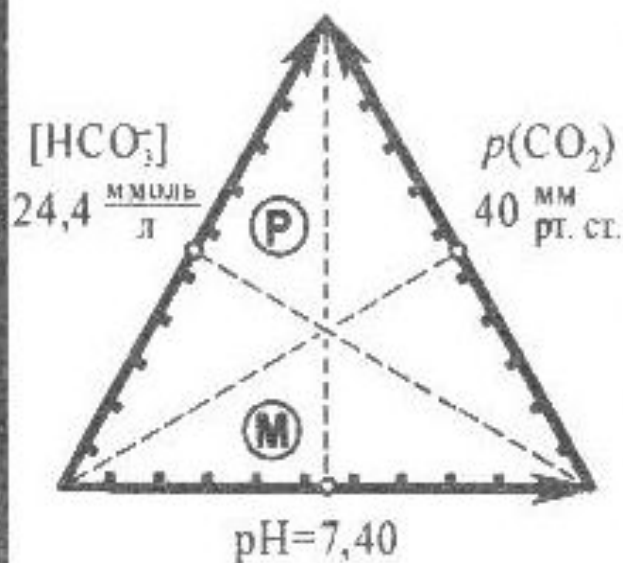
## МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (М)

$pH \leq \text{норма}$   
накопление нелетучих кислот  
 $c(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) < \text{норма}$   
 $BE < \text{норма}$

### Причины:

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

$[\text{донор протона}] > \text{норма}$



## РЕСПИРАТОРНЫЙ АЦИДОЗ (Р)

$pH \leq \text{норма}$   
накопление летучей кислоты ( $\text{CO}_2$ )  
 $c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) > \text{норма}$   
 $BE > \text{норма}$

### Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

# АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$B_a > \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ  
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx \text{норма}$   
 $pH > \text{норма}$

## МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (М)

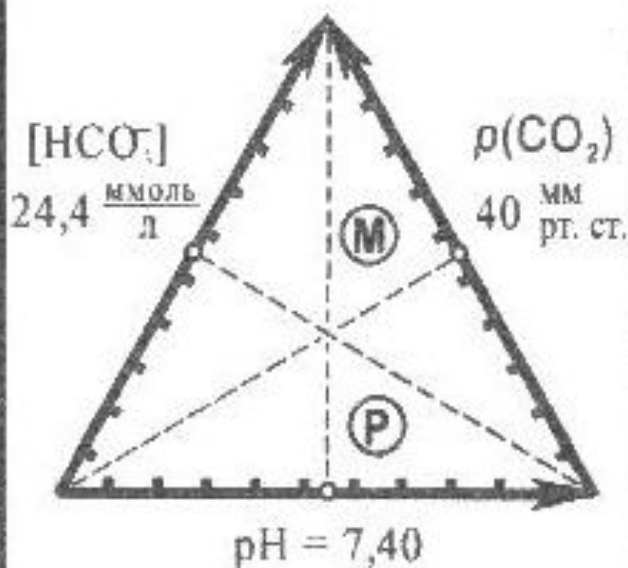
$pH \geq \text{норма}$   
удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований

$c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) > \text{норма}$   
 $BE > \text{норма}$

### Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

[ донор протона ]  $< \text{норма}$



## РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (Р)

$pH \geq \text{норма}$   
удаление летучей кислоты ( $\text{CO}_2$ )  
 $c(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) < \text{норма}$   
 $BE < \text{норма}$

### Причины:

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

# Коррекция КОС

1. Выявление причин их возникновения: нарушение процессов дыхания (респираторный ацидоз или алкалоз) или процессов пищеварения и выделения (метаболический ацидоз или алкалоз).
2. При ацидозе: 4,5%  $\text{NaHCO}_3$ ,  
$$V = \frac{1}{2} \text{BE} \cdot m_{\text{тела(кг)}} \quad \text{или} \quad V = m_{\text{тела(кг)}} \cdot t_{\text{ост. сердца(мин)}}$$
  
лучше  
3,66% р-р трисамина или 11% р-р лактата натрия.
3. При алкалозе: 5% р-р аскорбиновой кислоты.