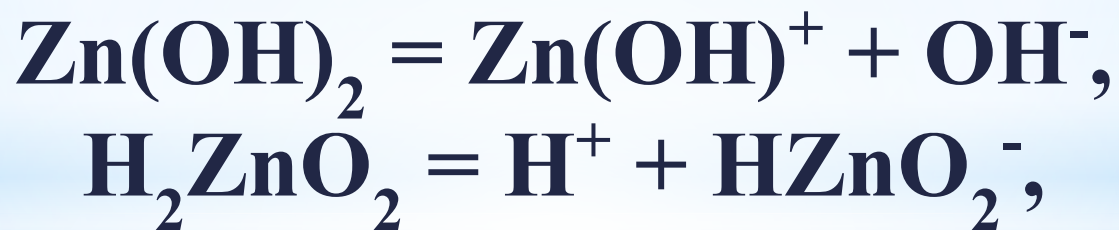


**Протолитические
равновесия в
растворах
электролитов**

Гомеостаз – состояние относительного постоянства внутренней среды организма.

Изогидрия – один из важнейших факторов гомеостаза живых организмов. Это поддержание кислотно-основного состояния организма, т.е. концентрации H^+ на определенном уровне.

Теория С.Аррениуса (классическая)



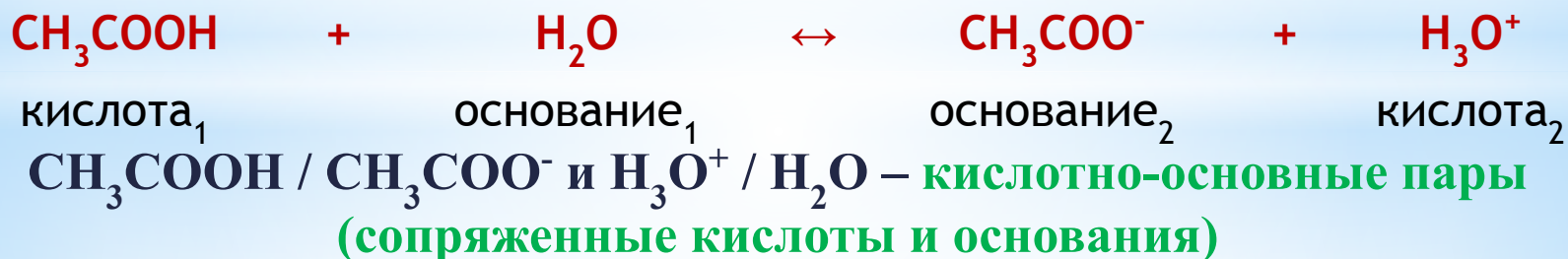
Амфолит (как основание и как кислота)

Но NH_3 , CO_2 – как объяснить?

Теория Бренстеда-Лоури (протонная)



«Кислота» и «основание» – относительные понятия, одни и те же вещества могут быть и кислотами и основаниями



Реакции диссоциации, нейтрализации, гидролиза – реакции протолитиза.

Протолитические равновесия – равновесия, устанавливающиеся в растворах между кислотами и сопряженными основаниями.

Электронная теория Льюиса

Ограниченность протонной теории – не объясняет кислотно-основные свойства ряда веществ (BCl_3 , SiCl_4 и др.)

Теория Льюиса объясняет кислотно-основные свойства на электронном уровне (не на молекулярно-ионном).

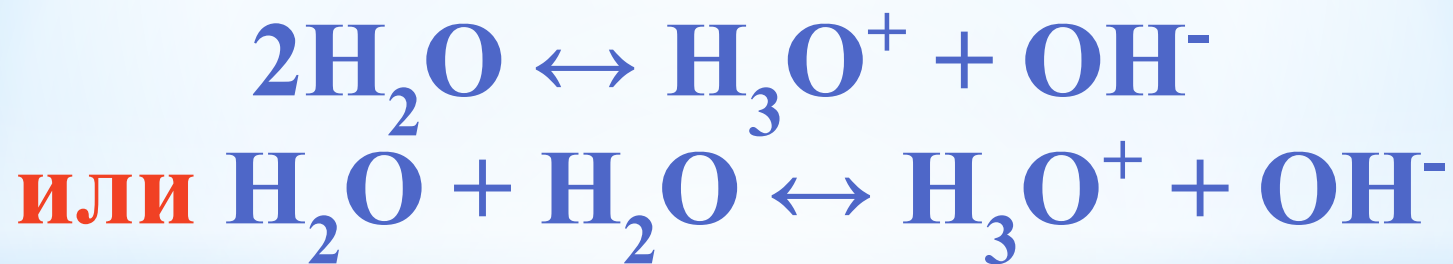
Основание – донор электронной пары

Кислота – акцептор электронной пары

Кислотно-основное взаимодействие - образование донорно-акцепторной связи



Вода слабый электролит



Для H_2O характерна
протолитическая амфотерность

Автопротолиз - реакция самоионизации

По закону действующих масс (ЗДМ)

$$k = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad \text{или}$$

$$k(H_2O) = a(H^+) \cdot a(OH^-) / a(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

где $a = f_a \cdot C$ (a – активность, f_a – коэффициент активности)

$$[H_2O] \approx \text{const} = m/M = 1000 \text{ (г)} / 18 \text{ (г/моль)} = 55,6 \text{ (моль/л)} \text{ в } 1 \text{ л.}$$

$$[H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$$k_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (константа автопротолиза или ионное произведение воды)}$$

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$ или

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

В чистой воде или любом водном растворе при $t^0 = \text{const}$ произведение концентрации H^+ и OH^- - ионов есть величина постоянная (**константа автопротолиза**)

Если $[H^+] = 10^{-5}$, то $[OH^-] = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$ моль/л

Водородный показатель: $pH = -\lg[H^+]$

Гидроксильный показатель: $pOH = -\lg[OH^-]$

Из $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$; $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$

$pH + pOH = 14$, где $pK(H_2O) = -\lg K(H_2O) = 14$

Среда нейтральная, если $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ или $pH = 7$

Среда кислая, если $[H^+] > [OH^-]$ или $pH < 7$

Среда щелочная, если $[H^+] < [OH^-]$ или $pH > 7$

Виды кислотности

Активная кислотность – концентрация свободных ионов H^+ .

Потенциальная (резервная) кислотность – концентрация ионов H^+ , связанных в молекулах слабых недиссоциированных кислот.

Общая кислотность – концентрация всех катионов H^+ .

$$[H^+]_{\text{общ}} = [H^+]_{\text{акт}} + [H^+]_{\text{пот}}$$

Методы определения pH:

1. Визуально-колориметрический метод (кислотно-основные индикаторы)
2. Потенциометрический метод (измерение потенциала H^+ -селективного электрода)
3. Титриметрический метод определения общей кислотности

Биохимические процессы протекают при определенном значении рН.

рН биологических жидкостей:

Кровь (плазма) - 7,4

Желчь - 6,5-7,3

Эритроциты - 7,25

Кишечный сок - 8,3

Желудочный сок - 0,8-1,0

Спинной мозг - 7,5-7,85

Сдвиг рН от нормы – наличие патологии!

В результате жизнедеятельности в организме образуется большое количество кислот.

H_2CO_3 – до 13 моль в сутки (выводится через дыхание)
 H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ и др. – 30-80 ммоль в сутки

Сдвиг в выделении CO_2 на 0,13 моль приводит к серьезным патологическим изменениям.

Ацидоз – устойчивое нарушение рН ниже нормы (передозировка снотворного).

Алкалоз – устойчивое нарушение рН выше нормы (длительная рвота).

При некоторых патологиях выделение кислот увеличивается до 1 моль. Кроме перечисленных кислот – ацетоуксусная, β -гидроксимасляная кислоты.

Ферменты проявляют активность при определенном значении рН

Пепсин желудочного сока – 1,5-2,0

Секрет поджелудочной железы – 7,5-8,0

Каталаза крови – 7,0

Изогидрия нарушается при сердечно-сосудистых заболеваниях, ишемии, сахарном диабете.

Изогидрия поддерживается – дыханием, мочевыделением и потоотделением.

Но они работают медленно! «Скорая помощь» при нарушениях изогидрии – буферные системы организма.

Диссоциация кислот и оснований



если $\alpha=1$, то $[\text{H}^+] = C_{\text{к}} = C_{\text{HA}}$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{к}}$$

Например:

для 0,1 М HCl $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$

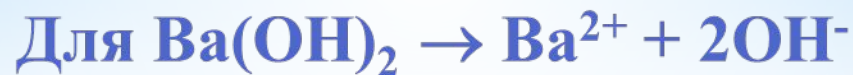
для $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 $[\text{H}^+] = 2C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ $\text{pH} = -\lg 2C(\text{H}_2\text{SO}_4)$



если $\alpha=1$, то $[OH^-]=C_{NaOH}$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{NaOH}$$

$$pH + pOH = 14; \quad pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{осн}$$



$$[OH^-] = 2C_{(Ba(OH)_2)}$$

$$pH = 14 + \lg 2C(Ba(OH)_2)$$



$\alpha < 1$, поэтому $[\text{H}_3\text{O}^+] < C_{\text{HAn}}$

Но: $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{An}^-]$.

По ЗДМ:

$$k_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HAn}}},$$

если $\alpha \ll 1$, то

$$C_{\text{HAn}} \approx [\text{HAn}]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_{\text{HAn}} \cdot C_{\text{HAn}}}$$

$$\lg[\text{H}^+] = 0,5\lg K_{\text{HAn}} + 0,5\lg C_{\text{HAn}} \quad (-1)$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -0,5\lg K_{\text{HAn}} - 0,5\lg C_{\text{HAn}}$$

$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_{\text{HAn}} - 0,5\lg C_{\text{HAn}}, \text{ где } \text{p}K_{\text{HAn}} = -\lg K_{\text{HAn}}$$

Значение K_{HAn} или $\text{p}K_{\text{HAn}}$ (в справочниках)

Для слабых кислот $k_1 \gg k_2$, поэтому берут только k_1 .



$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_1 - 0,5\lg C(\text{H}_2\text{SO}_3)$$



$$\text{По ЗДМ: } k_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$[OH^-] < C_B, \text{ т.к. } \alpha < 1.$$

$$\text{Так как } [BH^+] = [OH^-] \rightarrow k_B = \frac{[OH^-]^2}{[B]}$$

$$\text{Если } \alpha \ll 1, \text{ то } [B] \approx C_B \text{ или } k_B = \frac{[OH^-]^2}{C_B}$$

$$[OH^-] = \sqrt{k_B \cdot C_B}$$

$$\lg[OH^-] = 0,5 \lg K_B + 0,5 \lg C_B \quad (-1)$$

$$-\lg[OH^-] = -0,5 \lg K_B - 0,5 \lg C_B$$

$$\mathbf{pOH = 0,5pK_B - 0,5 \lg C_B}$$

$$\text{Т.к. } pH = 14 - pOH \rightarrow \mathbf{pH = 14 - 0,5pK_{очн} + 0,5 \lg C_{очн}}$$

$$pK_{очн} = -\lg K_{очн}$$

Для 2-х кислотных оснований

$$k_1 \gg k_2, \text{ тогда } \text{pH} = 14 - 0,5\text{p}K_1 + 0,5\lg C_{\text{осн}}$$

$k_{\text{кисл}}$ и $k_{\text{осн}}$ – силовые показатели кислот и оснований.

Чем больше численные их значения, тем сильнее кислота и основание.

НО!

$$k_{\text{кисл}} \cdot k_{\text{осн}} = 10^{-14} \text{ (в водных растворах).}$$

Чем больше $k_{\text{кисл}}$, тем слабее сопряженное основание.

Чем больше $k_{\text{осн}}$, тем слабее сопряженная кислота.

РЕЗЮМЕ:

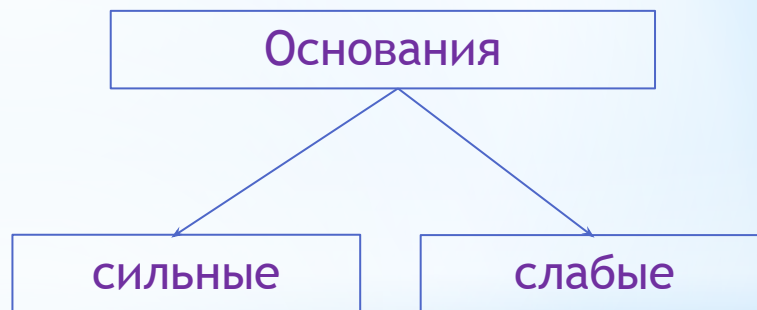
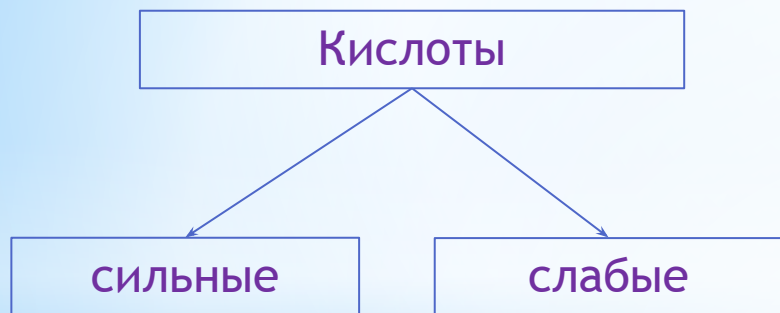
1. $\text{pH} = -\lg C_{\text{K}}$ – для сильных кислот
2. $\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$ – для сильных оснований
3. $\text{pH} = 0,5\text{pK}_{\text{K}} - 0,5\lg C_{\text{K}}$ – для слабых кислот
4. $\text{pH} = 14 - 0,5\text{pK}_{\text{осн}} + 0,5\lg C_{\text{осн}}$ – для слабых оснований

Гидролиз – реакция разложения
водой.

**Гидролизу подвергаются белки,
полисахариды, нуклеиновые
кислоты, липиды, соли.**

**При гидролизе солей происходит
перенос протонов из солей в воду
или из воды в соли, т.е. обмен
протонами между ионами соли и
водой.**

Соли образуются при взаимодействии кислот и оснований.



Четыре типа солей:

1. Образованные сильной кислотой и сильным основанием.

В этом случае реакция нейтрализации идет практически до конца, гидролиза нет.

2. Образованные сильной кислотой и слабым основанием.

Такие соли гидролизуются по катиону.

3. Образованные сильным основанием и слабой кислотой.

Такие соли гидролизуются по аниону.

4. Образованные слабой кислотой и слабым основанием.

Такие соли гидролизуются по катиону и по аниону.

1. Гидролиз солей по катиону



$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}$$

$$\text{Для } 0,1 \text{ M NH}_4\text{Cl: } K_{\text{гидр}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 - 0,5\text{p}K_{\text{NH}_3} - 0,5\lg C_{\text{соли}} = \\ &= 7 - 0,5 \cdot 4,74 - 0,5\lg 0,1 = 5,1 \end{aligned}$$

В чистой воде $[H^+] = [OH^-]$ или
 $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{k_w} = 10^{-7}$ моль/л

В чистой воде или любом водном растворе при $t^0 = \text{const}$ произведение концентрации H^+ и OH^- - ионов есть величина постоянная (**константа автопротолиза**)

Если $[H^+] = 10^{-5}$, то $[OH^-] = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$ моль/л

Водородный показатель: $pH = -\lg[H^+]$

Гидроксильный показатель: $pOH = -\lg[OH^-]$

Из $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$; $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$
 $pH + pOH = 14$, где $pK(H_2O) = -\lg K(H_2O) = 14$

Среда нейтральная, если $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ или $pH = 7$

Среда кислая, если $[H^+] > [OH^-]$ или $pH < 7$

Среда щелочная, если $[H^+] < [OH^-]$ или $pH > 7$

2. Гидролиз солей по аниону



$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Для 0,1 М соли:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C_{\text{соли}}}} = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{0,1}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + 0,5 \text{p}K_{\text{кисл}} + 0,5 \lg C_{\text{соли}} = \\ &= 7 + 0,5 \cdot 4,76 + 0,5 \lg 0,1 = 8,9 \end{aligned}$$



$\alpha < 1$, поэтому $[\text{H}_3\text{O}^+] < C_{\text{HAn}}$

Но: $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{An}^-]$.

По ЗДМ:

$$k_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HAn}}},$$

если $\alpha \ll 1$, то

$$C_{\text{HAn}} \approx [\text{HAn}]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_{\text{HAn}} \cdot C_{\text{HAn}}}$$

$$\lg[\text{H}^+] = 0,5\lg K_{\text{HAn}} + 0,5\lg C_{\text{HAn}} \quad (-1)$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -0,5\lg K_{\text{HAn}} - 0,5\lg C_{\text{HAn}}$$

$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_{\text{HAn}} - 0,5\lg C_{\text{HAn}}, \text{ где } \text{p}K_{\text{HAn}} = -\lg K_{\text{HAn}}$$

Значение K_{HAn} или $\text{p}K_{\text{HAn}}$ (в справочниках)

Для слабых кислот $k_1 \gg k_2$, поэтому берут только k_1 .



$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_1 - 0,5\lg C(\text{H}_2\text{SO}_3)$$

3. Гидролиз солей по катиону и по аниону

В общем виде:

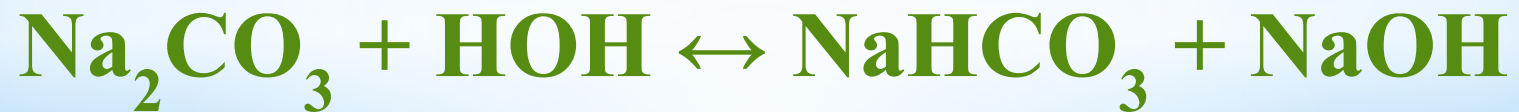
$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}};$$

$$h = \sqrt{K_{\text{гидр}}};$$

$$\text{pH} = 7 - 0,5\text{p}K_{\text{осн}} + 0,5\text{p}K_{\text{кисл}}$$

Для солей, образованных слабыми 2-х или многоосновными кислотами или солей многозарядных металлов, рассматривают только гидролиз по 1 ступени.

Например:



или



В расчетах берут последние $K_{\text{дисс}}$ кислот и оснований, т.к. гидролиз солей и диссоциация слабых электролитов процессы взаимнообратимые.

Степень гидролиза – отношение количества гидролизованной соли к ее общему количеству.

$$h = \frac{n_{\text{гидр}}}{n_0} = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_0}$$

Степень гидролиза зависит:

- 1) От природы слабого основания или кислоты. Чем они слабее, тем больше степень гидролиза.
- 2) От концентрации соли. Чем меньше концентрация, тем больше степень гидролиза.
- 3) От температуры раствора. Реакция гидролиза эндотермическая, поэтому с повышением температуры степень гидролиза растет.

Гидролиз обратимый процесс.

**Поэтому гидролиз можно
уменьшить (ослабить) или
усилить.**

**Гидролиз по катиону ослабляется
при действии сильных кислот.**

**Гидролиз по аниону ослабляется
при действии щелочей.**

Соли, образованные очень слабыми кислотами и очень слабыми основаниями подвергаются необратимому гидролизу.

При этом отдельные продукты гидролиза выделяются или в виде газа, или в виде осадка.



Гетерогенные равновесия

В организме человека есть костная система, находящаяся в твердом виде, и биологические жидкости, омывающие твердую фазу.

Поэтому имеет большое значение гетерогенные системы:

ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО ↔ РАСТВОР

Пусть имеем насыщенный раствор AgCl .



Применяя ЗДМ получим:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

т.к. $[\text{AgCl}] = \text{const}$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{равн}} \cdot [\text{AgCl}] = K_s = \text{ПР}$$

Суть правила произведения растворимости:

**«В насыщенном растворе
труднорастворимого электролита
произведение равновесных
концентраций ионов, входящих в состав
этого электролита, взятых в степенях,
равных их стехиометрическим
коэффициентам, есть величина
постоянная»**

В общем виде:



$$ПР = K_s = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

Например:



$$ПР = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]$$

**Из правила произведения
растворимости вытекает
2 следствия:**

**1) Условие образования
осадка**

**2) Условие растворения
осадка**

Если $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > \text{ПР}$,

**то получается пересыщенный раствор и
выпадает осадок, или $\text{ИП} > \text{ПР}$**

Если $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) < \text{ПР}$,

**то получается ненасыщенный раствор,
и осадок растворяется, или $\text{ИП} < \text{ПР}$**

Зная эти следствия, можно предвидеть образование и растворение осадка.

Например: Если в моче концентрация ионов кальция достигнет $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а концентрация оксалат-ионов – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то

$$\begin{aligned} \text{ИП} &= C(\text{Ca}^{2+}) \cdot C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \\ &= 2 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

$$\text{ПР}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1 \cdot 10^{-9}$$

ИП > ПР Выпадает осадок.

**БЛАГОДАРЮ
ЗА
ВНИМАНИЕ!!!**