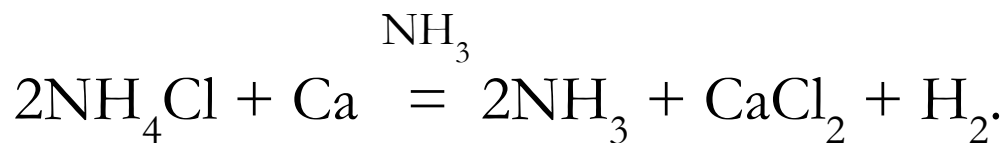


**Лекция 3.
Протолитические
равновесия и процессы**

Теория электролитической диссоциации Аррениуса

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

Например, NH_4Cl , 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.

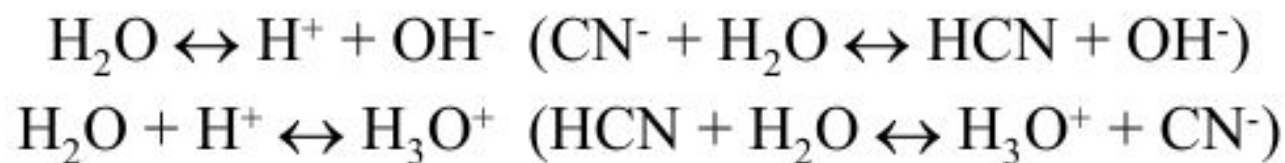


Сопряженные кислотно-основные пары

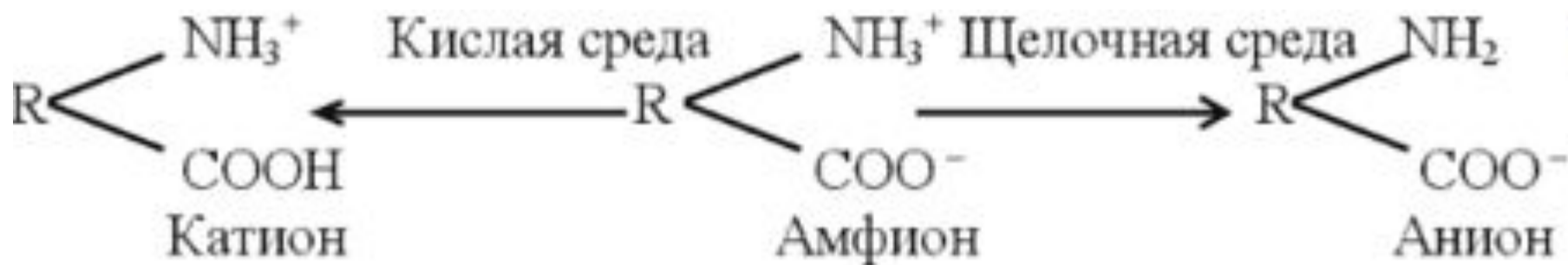
Кислота $\rightleftharpoons H^+ +$ Сопряженное основание

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 (HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_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⁻:

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

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.

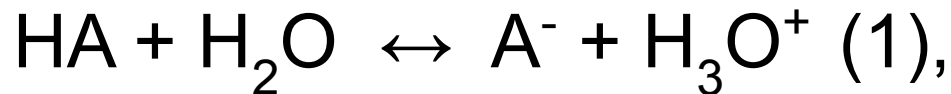
При рН < 7 - кислая среда,

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:

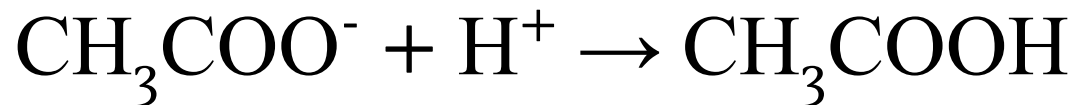
- 1) *Растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$);*
- 2) *Растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$);*
- 3) *Растворы, содержащие соли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

Механизм поддержания pH

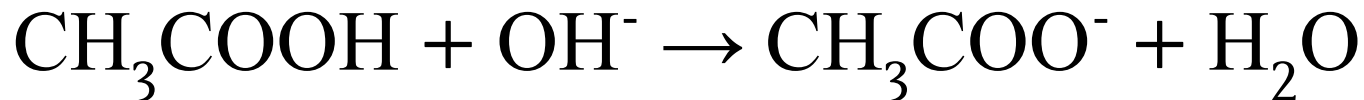
Рассмотрим ацетатный буферный раствор:

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

+ H^+ :



+ 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 рН, 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.
- **pCO₂** - парциальное давление CO₂ - в норме 40±5 мм. рт. ст,
- **SB** — стандартный бикарбонат, содержание HCO₃⁻ 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

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

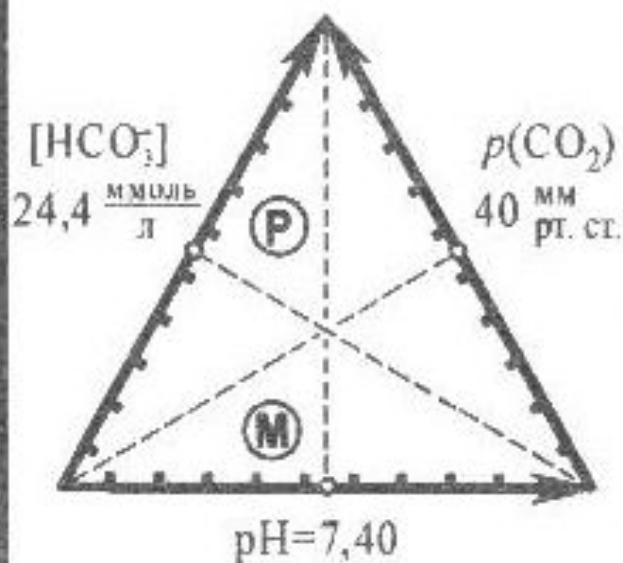
МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (М)

$pH \leq \text{норма}$
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 (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

$B_a >$ норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$pH \approx$ норма
 $pH >$ норма

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (М)

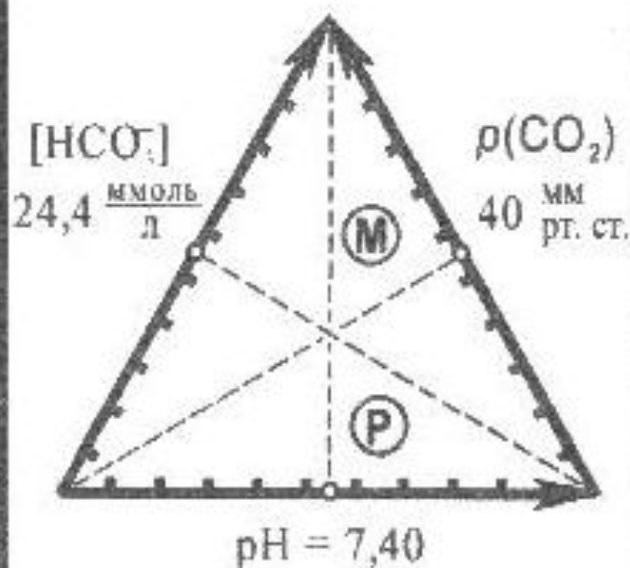
$pH \geq$ норма
удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований

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

Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

[донор] $<$ норма
[протона]



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (Р)

$pH \geq$ норма
удаление летучей кислоты (CO_2)
 $c(\text{HCO}_3^-) <$ норма
 $p(\text{CO}_2) <$ норма
 $BE <$ 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% NaHCO_3 ,
 $V = \frac{1}{2} \text{BE} \cdot m_{\text{тела(кг)}}$ или $V = m_{\text{тела(кг)}} \cdot t_{\text{ост. сердца(мин)}}$
лучше
3,66% р-р трисамина или 11% р-р лактата натрия.
3. При алкалозе: 5% р-р аскорбиновой кислоты.