

Активна реакція водних розчинів

План

- * 1. Дисоціація води
- 2. Водневе число
- 3. Водневий показник
- 4. Загальна й активна кислотність
- 5. Індикатори
- 6. Зона віражу індикаторів
- 7. Колориметричний і
електрометричний методи визначення
рН

8. Буферні розчини

9. Властивості буферних розчинів

10. Визначення рН буферним методом

11. Значення рН і буферних розчинів

Ключові слова: гідрокарбонатний білковий, фосфатний, ацетатний буфер, водневий показник, водневе число.

Дисоціація води

4



Земля

Соль

Сахар

Йод

Активна реакція середовища (від лат. Activus – діяльний) – реакція середовища, обумовлена концентрацією (активністю) водневих H^+ чи гідроксильних OH^- іонів, що містяться в даному розчині. З активною реакцією середовища зв'язані напрямок і плин багатьох хімічних і фізичних процесів у живій і неживій матерії.

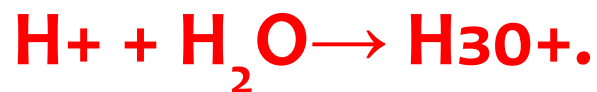
**Вода – універсальний
розчинник для більшості
мінеральних і органічних
речовин.**



* Організм тварини в середньому містить 65,9 % води, жива клітина — 85, кора головного мозку — 83,3, біологічні рідини — до 99,5 %. Вода — слабкий електроліт. Вона дисоціює на іони водню і гідроксиду:



* Іон водню являє собою ядро атома водню без електрона — протон, діаметр якого в 10^5 разів менше діаметра інших іонів. Іон водню володіє вираженим електричним полем, легко гідратується й утворює гідрооксид:



* Гідрооксид для зручності записують як H^+ . Він міститься в багатьох природних рідинах, наприклад таких, як метанол (CH_3OH^+) і оцтова кислота (CH_3COOH^+).

* Величина константи дисоціації води при 25 °C дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$. Методом електропровідності встановлено, що концентрація іонів водню в 1 л води при 22 °C дорівнює 10^{-7} міль. Це значить, що в 10 млн. л води в дисоційованому виді знаходиться лише 1 моль води (18 г), чи з 555 млн. молекул води 1 молекула дисоційована.

* У зв'язку з тим, що у воді знаходиться мізерно мала кількість дисоційованих молекул, концентрацію недисоційованих молекул води приймають за константу. Якщо це виразити в молях, то на 1 л води одержують наступну кількість:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56 \text{ моль.}$$

Водневе число

* Концентрації іонів H^+ і OH^- — величини сполучені. Щоб визначити реакцію середовища розчину, необхідно знати концентрацію одних яких-небудь іонів — H^+ чи OH^- . Реакція середовища найчастіше визначається концентрацією іонів водню.

- * Користуючись іонним добутком води, можна визначити реакції будь-якого середовища. Наприклад, відомо, що в розчині $C_{OH} = 10^{-5}$. Для визначення значення C_H числове значення C_{OH} підставляють у рівняння:

$$[H^+] [OH^-] = 10^{-14};$$

$$[H^+] \cdot 10^{-5} = 10^{-14};$$

$$[H^+] = 10^{-14} \div 10^{-5} = 10^{-9}.$$

- * Точно так само визначають значення C_{OH} . Наприклад, відомо, що $C_H = 10^{-3}$. Для визначення значення C_{OH} знову користуються рівнянням :

- *
$$10^{-3} [OH^-] = 10^{-14};$$

$$[OH^-] = 10^{-14} \div 10^{-3} = 10^{-11}$$

* Визначення C_H за допомогою лакмусового папірця дозволяє виділити три середовища: кисле (від 0° до $10^{-6,9}$), - нейтральне (10^{-7}) і лужне (від $10^{7,1}$ до 10^{-14}). За числовим значенням C_H у розчині реакції бувають наступні:

сильнокислі (10^0 — 10^{-2}),

кислі (10^{-2} — 10^{-5}),

слабокислі (10^{-5} — $10^{-6,9}$),

нейтральні (10^{-7}),

слаболужні (10^{-7} — 10^{-9}),

лужні (10^{-9} — 10^{-12}) і

сильнолужні (10^{-12} — 10^{-14}).

Водневий показник

- * Водневий показник pH — величина, що характеризує концентрацію (активність) іонів водню в розчинах. Він чисельно дорівнює негативному десятковому логарифму концентрації (активності) іонів H^+ , вираженої в моль/л:

$$p = -\lg c.$$

- * Водні розчини можуть мати величину pH від 0 до 14. У чистій воді і нейтральних розчинах $pH = 7$, у кислих $pH < 7$, у лужних $pH > 7$.
- * Концентрація іонів H^+ і OH^- залежить від температури. Зі збільшенням температури ступінь дисоціації води зростає.

Загальна активність і кислотність

- * У різних розчинах міститься неоднакова кількість іонів H^+ і OH^- . При нейтралізації кислоти лугом іони H^+ і OH^- з'єднуються в молекулу води.
- * При титруванні кислоти лугом в остаточному підсумку беруть участь всі атоми кислотного водню. Вони і визначають загальну (аналітичну) кислотність. Таким чином, **загальною кислотністю** називають кислотність, що визначається загальною кількістю кислотного водню, що міститься в одиниці об'єму.

- * Загальна кислотність нормальних розчинів усіх кислот однакова, вона дорівнює 1 моль кислотного водню в 1 л 1 н. розчину, у децинормальних розчинах вона дорівнює 0,1 г/л, у сантинормальних—0,01 г/л і т.д.
- * Поняття загальної й активної кислотностей можна проілюструвати на двох кислотах — соляної й оцтової.
- * Активність кислот різна. Вона залежить від концентрації вільних іонів H^+ у розчинах обох кислот. Концентрація вільних іонів водню H^+ визначається загальною концентрацією кислотного водню, помноженої на ступінь дисоціації. Ступінь дисоціації в цих кислотах різна.

* Концентрація іонів кислотного водню дорівнює загальній концентрації кислоти в 1 л, помноженої на ступінь дисоціації. Для соляної кислоти:

$$Z\alpha = 1 \cdot 0,79 \text{ г/л} = 0,79 \text{ г/л},$$

* а для оцтової кислоти:

$$Z\alpha = 1 \cdot 0,0034 \text{ г/л} = 0,0034 \text{ г/л},$$

* Обидва розчини — однонормальні. Існує поняття «потенційна кислотність». Вона являє собою «запас» недисоційованих молекул кислоти і є різницею між загальною й активною кислотностями. Прикладом може бути та ж оцтова кислота:



* Розчини основ відрізняються один від іншого концентрацією іонів OH^- . Як і в розчинах кислот, розрізняють загальну, активну і потенційну лужність.

* **Загальна лужність** - показник, що характеризує властивість води, зумовлену наявністю в ній аніонів слабких кислот, головним чином вугільної кислоти (карбонатів, гідрокарбонатів).

* **Активна лужність** – це концентрація гідроксид – аніонів.

* **Потенційна лужність** – це концентрація недисоційованих молекул основи.

Індикатори

- * **Індикатори** (від лат. *indico* — указую) — речовини за допомогою яких визначають рН середовища, установлюють крапку при титруванні на величину окислювально-відновного потенціалу.
- * За хімічними властивостями індикатори є слабкими чи кислотними основами. Застосовуються в невеликих кількостях — у виді декількох крапель. При дисоціації молекул індикатора виникає фарбування, по інтенсивності якого, визначається кількісне значення реакції середовища.

Індикатори застосовуються в хімічному і біохімічному аналізі. Їх поділяють на наступні групи залежно від механізму дії:



кислотно-лужні, окислювально-відновні, комплексометричні, адсорбційні і хемілюмінесцентні.

- * Найбільший інтерес представляють кислотно-лужні індикатори.
- * Вони застосовуються для колориметричного методу визначення рН і в хімічному аналізі (ацидометрія, алкаліметрія). Такі індикатори найчастіше є похідними трифепилметана. Їхні молекули в залежності від $Cn+$ можуть бути в дисоційованому чи недисоційованому стані.
- * Реакція середовища впливає на ступінь дисоціації.

Зона віражу індикаторів

- * За допомогою індикатора можна визначити значення рН. Область значення рН, у межах якої відбувається помітна неозброєним оком зміна кольору індикатора, називається **зоною віражу**, чи областю переходу фарбування індикатора. Для кожного індикатора існує нижня і верхня границі рН.

Константа дисоціації і зона віражу найважливіших індикаторів

Індикатор	ДО	Область переходу	Перехід фарбування
Метилоранж		3.1 – 4.4	Червоно - жовтий
Метилово - червоний		4.2 – 6.2	Червоно - жовтий
Лакмус		6.8 – 8.0	Червоно - синій
Фенол		6.8 – 8.0	Жовто - червоний
Фенол - фталеїн		8.0 – 10.0	Безбарвно - малиновий

- * Водневий показник, дорівнює показнику константи дисоціації індикатора, називається **крапкою переходу**. Індикатор у крапці переходу приймає проміжне фарбування.
- * Для грубого визначення реакції середовища застосовуються універсальні індикатори, що представляють собою суміш.

Колориметричний і електрометричний методи визначення рН

- * Колориметричний (від лат. color — колір і греч. metric — вимірюю, визначаю) метод визначення рН заснований на вимірі концентрації іонів H^+ у пофарбованому індикатором досліджуваному розчині в порівнянні з пофарбованим тим же індикатором розчином з відомою концентрацією тих же іонів (стандартним розчином).
- * Теоретичною основою застосування колориметричного методу є закон Ламберта — Бера (1760):

Напомним закон Бугера-Ламберта-Бера

$$I/I_0 = T = e^{-nsl}$$

s - поперечное сечение поглощения молекулы, см²

n - концентрация в числе молекул в 1 см³

$$1 - T = 1 - e^{-nsl}$$

В разбавленных растворах $nsl \ll 1$, и поглощение $(1 - T)$ приблизительно равно nsl (погрешность < 5% при $nsl < 0,1$).

$$1 - T \approx nsl$$

- * З даного закону випливає, що при рівному поглинанні світла двома розчинами 'з який концентрація одного відома (стандартного), концентрація іншого розчину буде така ж.
- * Одже колориметричний метод визначення рН має недоліки, які варто враховувати при проведенні точних досліджень рН (з точністю 0,01, 0,001 і т.д.).
- * По-перше, метод недостатньо точний — з його допомогою визначається рН із точністю $\pm 0,1$ — $0,2$.
- * По-друге, індикатор сам є слабкою чи кислотно-слабкою підставою.

- * Електрометричний метод визначення рН заснований на вимірі електрорушійної сили (Е.Д. С.), що виникає в результаті різниці потенціалів двох електродів — електрода визначення й електрода порівняння. Потенціал електрода визначення залежить від концентрації іонів H^+ у досліджуваному розчині.
- * Для цих цілей застосовуються потенціометри і рН-метри різних моделей.

Буферні розчини

- * **Буферні розчини** — це розчини, що містять буферні системи.
- * **Буферними системами** називаються суміші, у складі яких містяться у визначеному кількісному співвідношенні слабкі кислоти і їхні солі із сильними чи підставами слабкі підстави і їх солі із сильними кислотами.

- Буферні розчини знаходяться у водах світового океану, ґрунтових розчинах і живих організмах. Буферні розчини виконують таку функцію:



регуляторів, підтримуючих активну реакцію середовища при визначеному значенні, необхідному для успішного протікання реакцій обміну речовин.

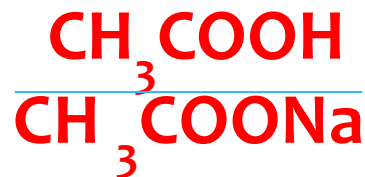
Буферні розчини класифікуються:

КИСЛОТНІ

ОСНОВНІ

* Також розрізняють природні і штучні буферні розчини:

1. Природним буферним розчином є кров, що містить гідрокарбонатну, фосфатну, білкову, гемоглобинову і кислотну буферні системи.
2. Штучним буферним розчином може бути ацетатний буфер, що складається з:



Особливості внутрішнього складу і механізму дії буферних систем розглянемо на прикладі ацетатної буферної системи:



Властивості буферних розчинів

1. При розчиненні буферних розчинів їх рН не змінюється, так як при цьому концентрації обидвох компонентів суміші змінюється в однаковій ступені, а їх відношення залишається сталим.

2. При потрапленні в буферний розчин невеликої кількості сильної кислоти або сильної основи рН розчину практично залишається незмінним.

3. Будь-яка буферна суміш практично зберігає сталість рН тільки до додавання певної кількості кислоти або лугу, тобто володіє певним буферним об'ємом.



Буферним об'ємом називають ту певну кількість г-еквівалентів сильної кислоти або лугу, яку можна додати до 1 мл буферного розчину, щоб значення рН його змінилося не більше, ніж на одиницю.

4. Максимальний буферний об'єм спостерігається у розчинах, які містять рівні концентрації слабкої кислоти (основи) і її солі.

5. Буферний об'єм розчину тим більший, чим вища концентрація компонентів буферної суміші.

Визначення рН буферним методом

- Буферні розчини застосовуються для визначення рН. По таблицях готують ряд стандартних буферних розчинів з поступово зростаючим значенням рН. У пробірки з такими розчинами додають по трохи капель розчину чи індикатора індикаторів. Виникає кольорова шкала.
- * Для визначення рН невідомого розчину беруть пробірку, наливають така ж кількість розчину, як і в стандартній пробірці, і додають трохи крапель індикатора. З'являється фарбування. Пробірку поміщають у компаратор і підбирають відповідний еталон рН, приготовлений раніш. Збіг фарбування досліджуваного розчину з фарбуванням еталона свідчить про однакову концентрацію іонів H^+

Значення рН і буферних розчинів

- Концентрація іонів H^+ має важливе значення для плину багатьох біохімічних процесів в організмах тварин і рослин. При ацидозі збільшується зміст аніонів в організмі і величина рН може знижуватися на 0,2—0,5. Він призведе до коматозного стану і загибелі тварини. При алкалозі в крові зростає концентрація катіонів і підвищується числове значення рН. Алкалоз призведе до правцевого стану і загибелі тварини. Ці два патологічні стани часто носять аліментарний характер.

- * Дані про оптимум рН для розвитку хвороботворних мікробів варто враховувати при розробці мір боротьби з різними хворобами людини і тварин. Так, оптимум рН для дифтерійного мікроба складає 7,3—7,6, кишкової палички — 6—7, пневмококів — 7,8.
- * Буферні розчини широко застосовуються при постановці гісто і цитохімічних реакцій на мікроскопічних чи зрізах відбитках органів і тканин рослин, тварин і людини. Вони необхідні для проведення біохімічного аналізу біологічних рідин, гомогенів і інших середовищ. Їх застосовують у бактеріології і вірусології, у біотехнології (для одержання в чистому виді кормових білків, амінокислот, антибіотиків, вітамінів, ферментів мікробного походження), при визначенні рН колориметричним (індикаторним) методом і ін.

Питання для самоконтролю

1. Розкрити поняття «активність середовища».
2. Буферні системи крові.
3. Механізм дії буферних систем.
4. Зони віражу індикаторів.
5. Методи визначення рН.