

Теории кислот и оснований.

Свойства растворов электролитов. Буферные растворы

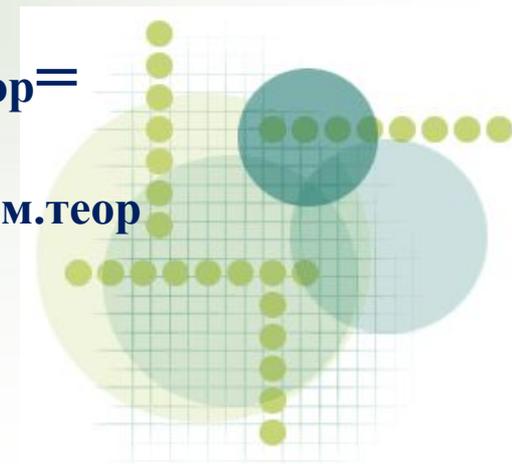


Свойства растворов электролитов

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называют электролитами.

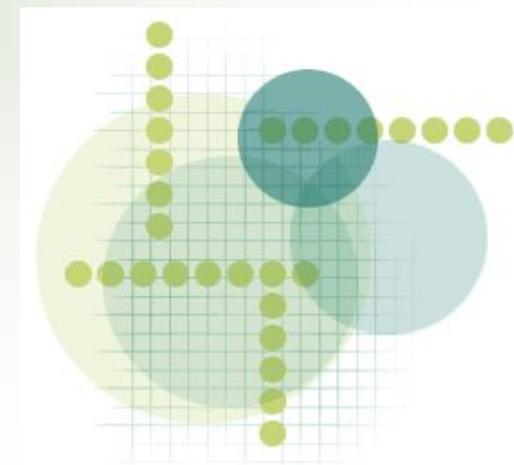
Свойства растворов электролитов отклоняются от законов Вант-Гоффа и Рауля и в связи с этим Вант-Гофф ввел такое понятие как изотонический коэффициент:

$$i = 1 + \alpha(n-1) = \frac{\Delta T_{\text{кип.эксп}}}{\Delta T_{\text{кип.теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{зам.эксп}}}{\Delta T_{\text{зам.теор}}} = \frac{P_{\text{осм.эксп}}}{P_{\text{осм.теор}}}$$



Теории кислот и оснований

1. Электролитическая теория (теория Арениуса).
2. Протолитическая теория (Бренстеда – Лоури).
3. Электронная теория (теория Льюиса).



Электролитическая теория

Предложена шведским ученым Сванте Арениусом, который утверждал, что:

- при отсутствии электрического тока в растворе существует равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами;
- при разбавлении растворов число молекул, которые распадаются на ионы увеличивается;



Электролитическая теория

- под действием электрического тока положительно заряженные ионы движутся к катоду (катионы), отрицательно заряженные – к аноду (анионы);
- диссоциация есть процессом обратимым.

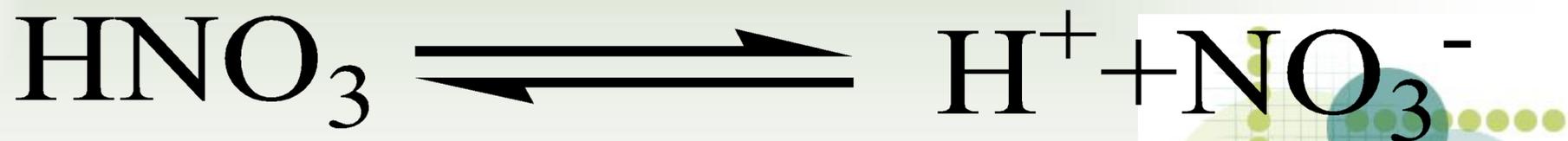
На ионы диссоциируют кислоты,
основания и соли.



Диссоциация кислот

Кислоты – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах дают катионы водорода (гидроксония H_3O^+) и анионы кислотного остатка.

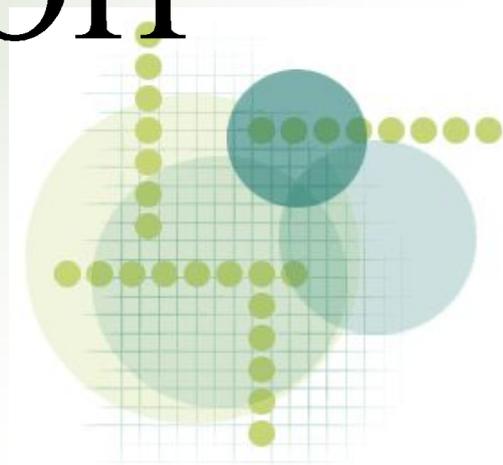
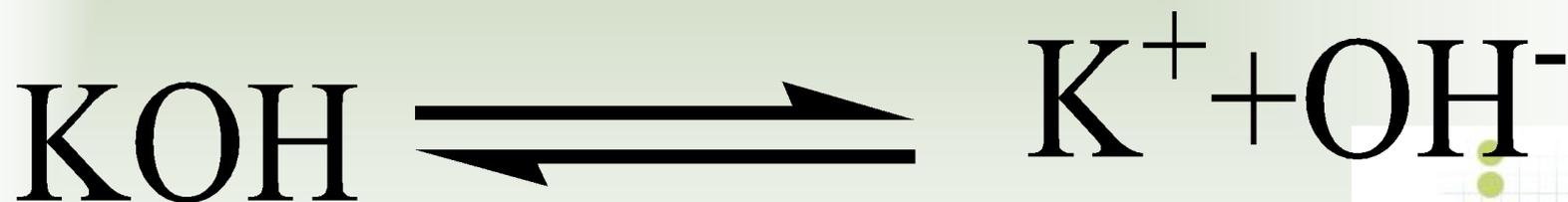
Например:



Диссоциация оснований

Основания – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах образуют катион металла и анионы гидроксила.

Например:



Диссоциация солей

Соли – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах дают катионы металлов, NH_4^+ и анионы кислотного остатка



Данная теория ограничена только кислотами и основаниями, которые содержат ионы водорода и гидроксид-анионы.



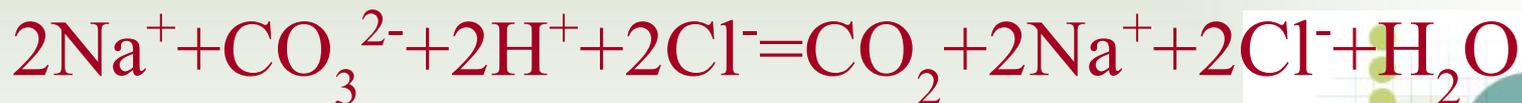
Ионные уравнения реакций

Согласно с теорией электролитической диссоциации реакции в растворах электролитов проходят с участием ионов и малодиссоциированных молекул. Ионные уравнения бывают полными и сокращенными.

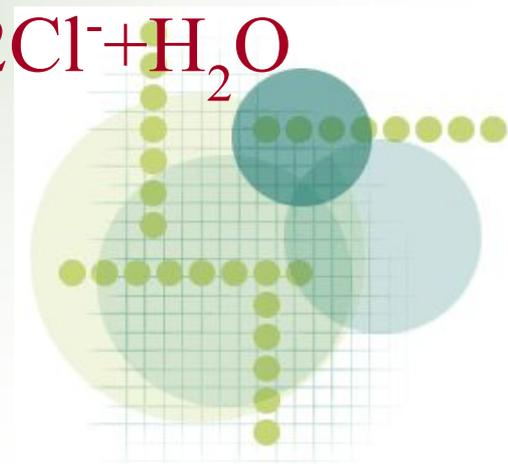
Например для молекулярного уравнения реакции:



Полное ионное уравнение имеет вид:



Сокращенное ионное уравнение:



Протолитическая теория

Датский физико-химик Йоханнес Бренстед и английский химик Томас Лоури в 1928-1929 г. предложили протолитическую (протонную) теорию кислот и оснований, согласно которой:

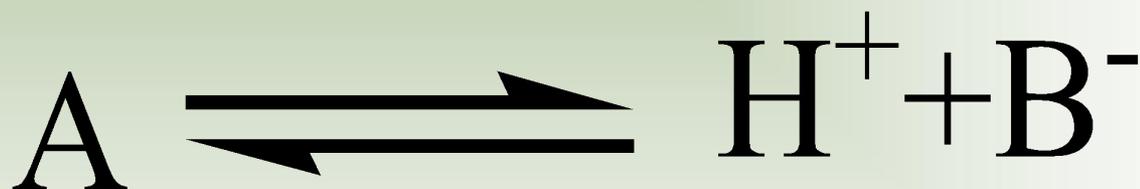
КИСЛОТА — это вещество (частица), способная отдавать протоны (т.е. кислоты - доноры протонов)



Протолитическая теория

Основание — это вещество (частица), способное присоединять протон (т.е. основание — акцептор протона).

В общем виде:



A-acidum (кислота); **B-basidis** (основание).

Такую систему, состоящую из кислоты и основания называют протолитической, сопряженной парой кислоты и основания, корреспондирующей или соответствующей

Электронная теория

Предложена в 1926 г. американским ученым Гилбертом Льюисом.

Согласно данной теории:

Кислотами называют соединения, являющиеся ***акцепторами электронной пары***.

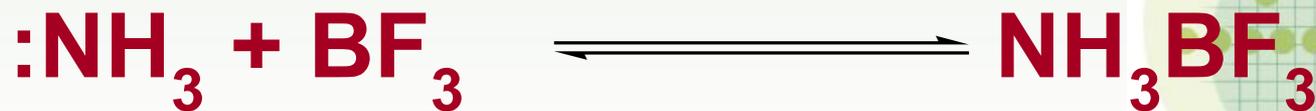
Основаниями называют вещества, которые являются ***донорами электронной пары***.



Электронная теория

В результате данного взаимодействия кислота и основание взаимодействуют между собой с образованием связи по донорно-акцепторному механизму.

В отличие от электролитической и протолитической теорий, к кислотам относят также соединения, не содержащие протонов (апротонные кислоты).



Степень диссоциации

Электролиты по-разному диссоциируют в растворе. Количественной характеристикой распада молекул на ионы есть степень электролитической диссоциации α :

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

n – число продиссоциировавших молекул, N – общее число молекул в растворе.

Величина степени диссоциации зависит от природы растворенного вещества, температуры раствора и его концентрации.



Степень диссоциации

Степень диссоциации определяют экспериментально по значениям электропроводности растворов электролитов различной концентрации или по величине изотонического коэффициента

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

В зависимости от величины степени диссоциации электролиты делят на:

- **сильные** ($\alpha > 30\%$);
- **средней силы** ($30\% > \alpha > 3\%$);
- **слабые** ($\alpha < 3\%$)



Свойства растворов СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В растворах сильных электролитов концентрацию заменяют на активность (обозначает эффективную, условную концентрацию, согласно с которой ионы взаимодействуют в химических реакциях):

$$K_d = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{KA}}$$

Отношение активности ионов к концентрации называют коэффициентом активности (f). В очень разбавленных растворах $f=1$

$$f = \frac{a}{C_M}$$

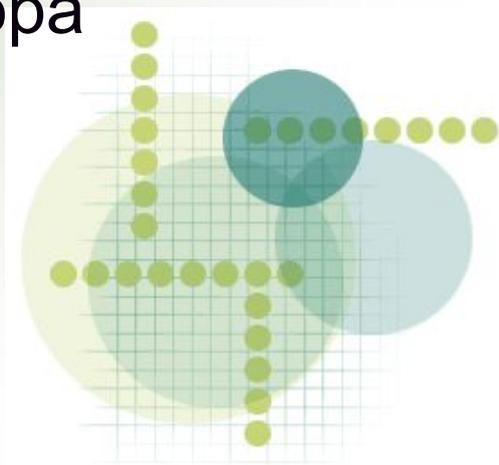
Коэффициент активности. Ионная сила раствора

Коэффициент активности ионов есть функцией не только концентрации ионов. Он также зависит от природы веществ и от природы электролита:

$$\lg f = -0.5z^2 \sqrt{\mu}$$

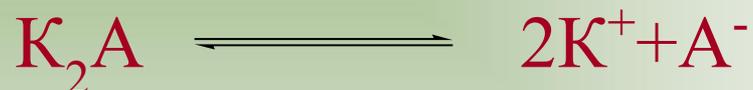
Где, z -заряд иона, μ -ионная сила раствора

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$



Равновесие в растворах слабых электролитов

Для уравнения диссоциации слабого электролита КА:



Выражение для константы диссоциации имеет вид:

$$K_d = \frac{[K^+]^2 \cdot [A^-]}{[K_2A]}$$

где $[K^+]$, $[A^-]$ равновесные концентрации катиона и аниона в растворе, $[K_2A]$ – равновесная концентрация недиссоциированных молекул. K_d выражается в молях/л.



Закон разбавления Оствальда:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_m}{1 - \alpha}$$

Т.к. в растворах слабых электролитов степень диссоциации очень малая величина, то $1 - \alpha = 1$, тогда

$$K_d = \alpha^2 \cdot C_m$$

K_d -константа диссоциации, **α** -степень диссоциации, **C_m** -молярная концентрация раствора.

Очень часто вместо констант диссоциации пользуются их десятичными логарифмами:

$$pK = -\lg K_d$$



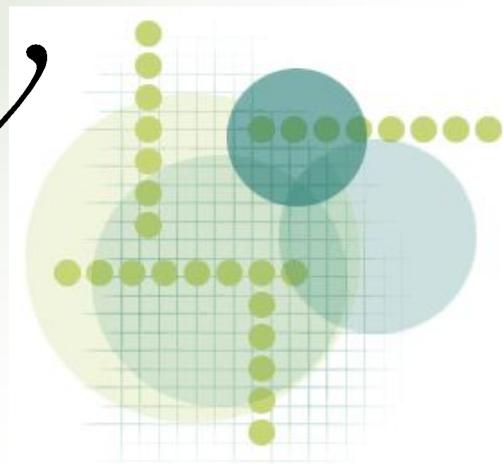
Константы кислотности и основности

Константы диссоциации кислот и оснований называют соответственно константами кислотности (K_A) и основности (K_B).

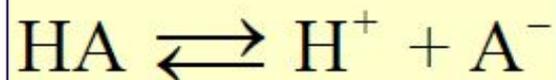
Произведение константы кислотности и константы основности, сопряженного с этой кислотой основания равно ионному произведению воды:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = 14$$



Слабые кислоты и основания

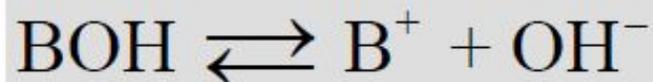


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \quad \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C)$$

$\text{p}K_a = -\lg K_a$ Чем меньше K_a (больше $\text{p}K_a$), тем слабее кислота

степень диссоциации: $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}$

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \approx \alpha^2 C \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

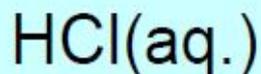


$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \quad \text{pH} \approx 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C)$$

$\text{p}K_b = -\lg K_b$ Чем меньше K_b (больше $\text{p}K_b$), тем слабее основание

Сильные и слабые кислоты и основания

Сильная кислота

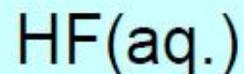


- Легко отдает протоны.
- Кислотно-основное равновесие сдвинуто в сторону переноса протона к молекулам воды.
- Молекулы кислоты в растворе практически полностью **депротонированы**.

$$K_a \gg 1$$

pK_a - большое отрицательное число

Слабая кислота

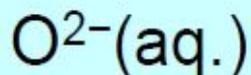


- Прочно удерживает протоны.
- Кислотно-основное равновесие сдвинуто в сторону неионизированной формы кислоты.
- Молекулы кислоты в растворе практически полностью **протонированы**.

$$K_a \ll 1$$

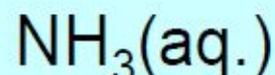
pK_a - большое положительное число

Сильное основание



Практически полностью протонировано (до OH^-)

Слабое основание



Практически полностью существует в виде молекул

Диссоциация воды. Ионное произведение воды.

Экспериментально установлено, что вода проводит электрический ток:

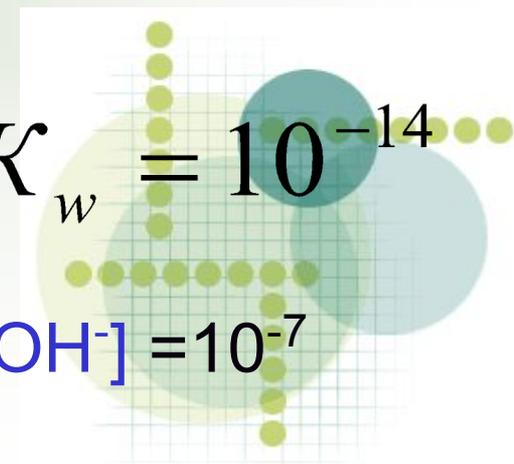


$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$K_d(\text{H}_2\text{O})=1,8 \cdot 10^{-16}$, $[\text{H}_2\text{O}]=55,56$ моль/л;

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = 10^{-14}$$

В чистой воде $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]$. При 22°C $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7}$
моль/л

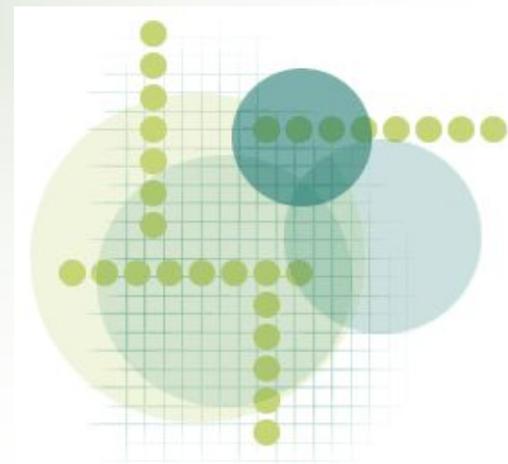


Водородный показатель

Водородным показателем pH называют отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg[H^+] \text{ или } [H^+] = 10^{-pH}$$

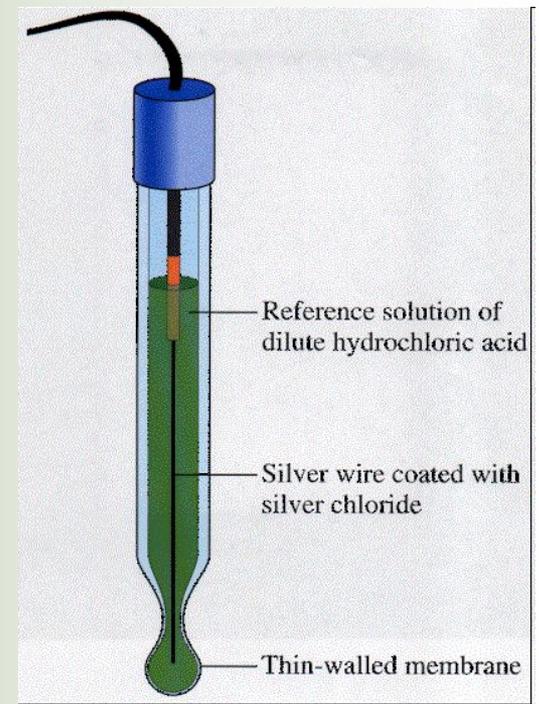
$$pH + pOH = 14$$



Измерение pH

Индикаторы

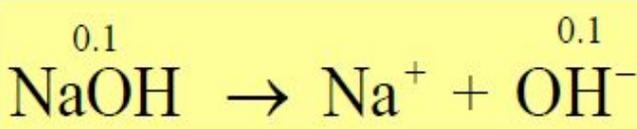
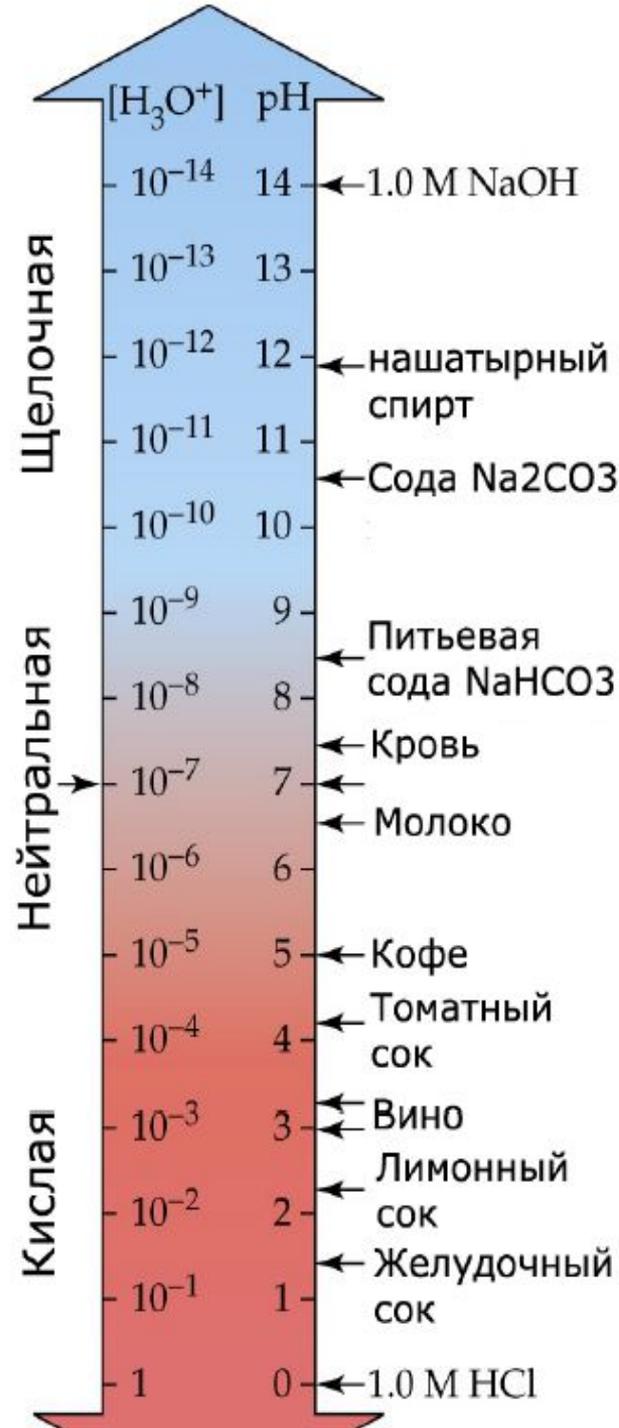
pH - метры



Кислотность растворов

Значения pH растворов кислот, солей и оснований с концентрацией 0,1 моль/л.

Класс соединений		Вещество	pH раствора
Кислота	сильная	HCl	1,0
	слабая	CH ₃ COOH	2,9
		H ₂ S	4,1
Соль		AlCl ₃	3,0
		KNO ₃	7,0
		Na ₂ CO ₃	11,6
		Na ₃ PO ₄	12,5
Основание	слабое	NH ₃ ·H ₂ O	11,1
	сильное	NaOH	13,0



$$p\text{OH} = -\lg 0.1 = 1$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 13$$

Буферным называют раствор, содержащий смесь какой-либо слабой кислоты и ее растворимой соли.

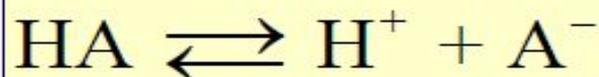
Являясь компонентами буферных систем организма, ионы определяют их свойства – способность поддерживать рН на постоянном уровне

Буферные системы организма:

1. **фосфатная, состоящая из HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- , поддерживает рН внутриклеточной жидкости в пределах 6,9 – 7,0.**
 2. **бикарбонатная буферная система, состоящая из H_2CO_3 и HCO_3^- , поддерживающая рН на уровне 7,4.**
- 

Буферные растворы

Слабая кислота + ее соль: $\text{HA} + \text{NaA}$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+](C_{\text{соли}} + [\text{H}^+])}{C_{\text{к-ты}} - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+] C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

Название буфера	Состав	Диапазон pH
Фосфатный	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	5.4 – 8.0
Ацетатный	$\text{AcOH} + \text{AcO}^-$	4.0 – 5.0

Ацетатный буферный раствор (pH 3,7-5,6)



Константа диссоциации

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

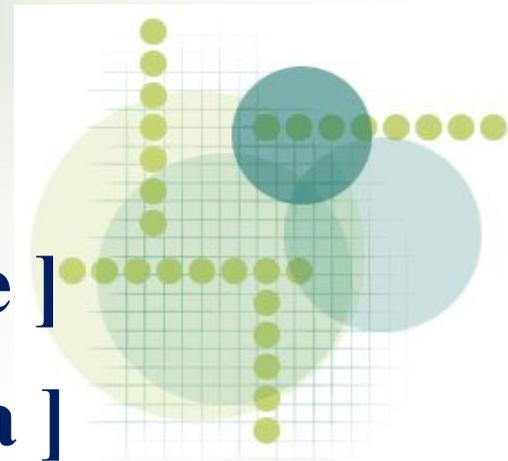
Отсюда $[\text{H}^+] = K_a [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$

Или $[\text{H}^+] = K_a [\text{кислота}] / [\text{основание}]$

В логарифмическом виде

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg [\text{кислота}] / [\text{основание}]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg [\text{основание}] / [\text{кислота}]$$



Уравнение Гендерсона - Гассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{основание}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{кислота}]}$$

Используют для расчета pH различных
буферных растворов



Механизм буферного действия ацетатного буфера



В растворе присутствуют ионы CH_3COO^- , H^+ , Na^+

Если прибавить сильную кислоту:

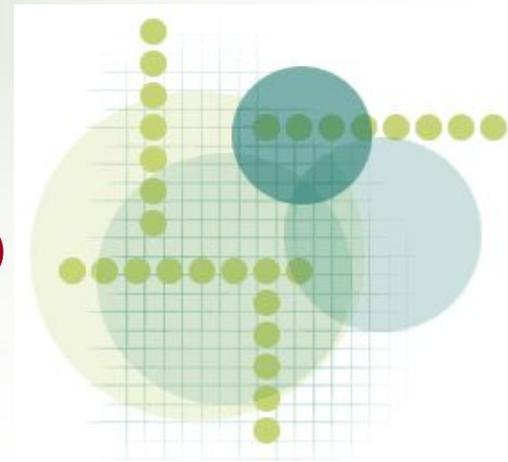


(сильная кислота меняется на слабую)

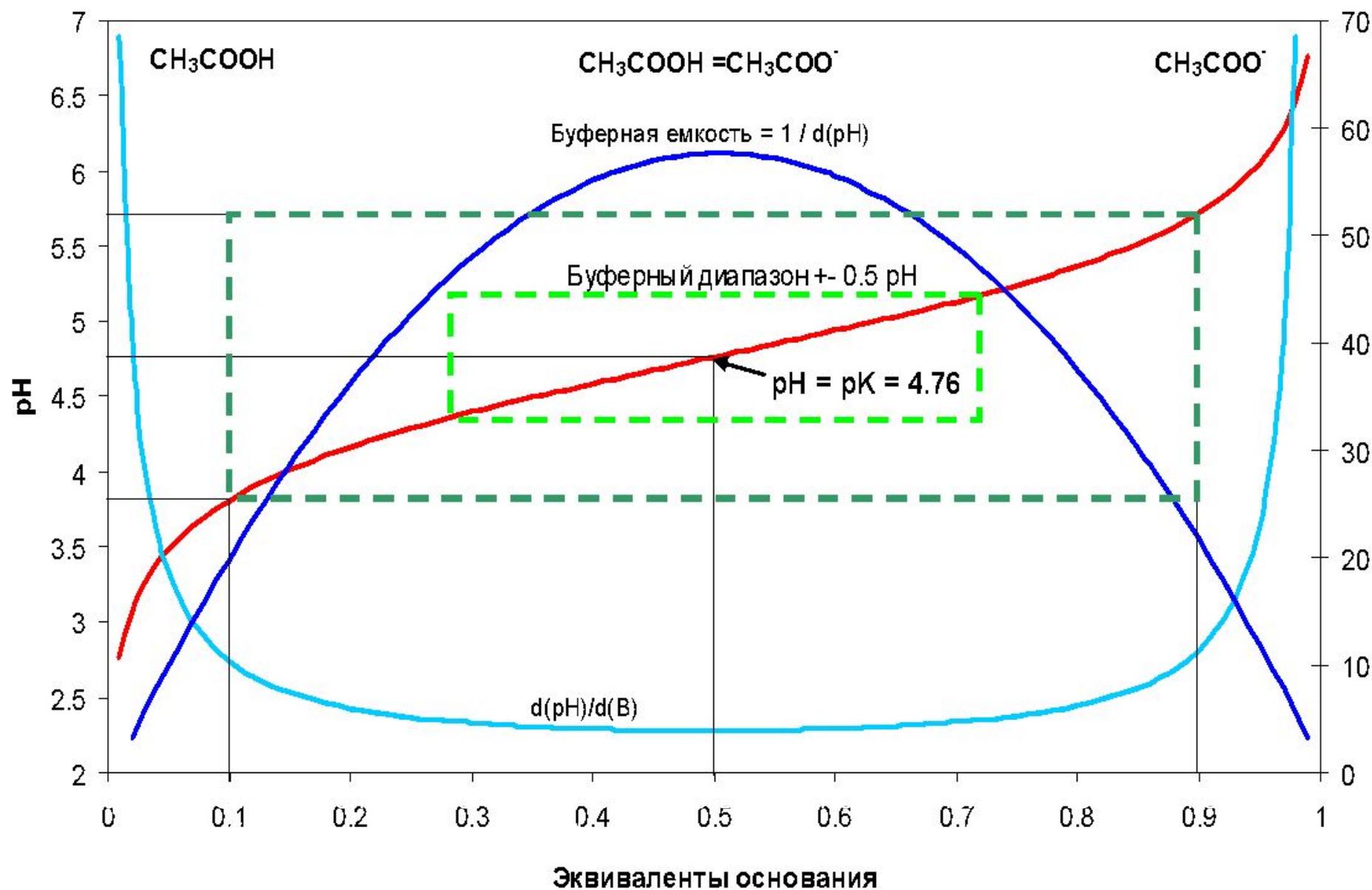
Если прибавить щелочь:



(образуется малодиссоциированная молекула воды)



Кривая титрования CH_3COOH сильным основанием - ацетатный буфер

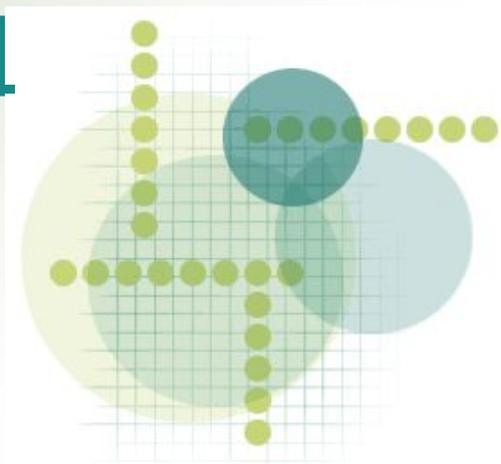


Аммиачный буфер (диапазон рН 8,4-10,3)



Уравнение Гендерсона Гассельбаха для
этого буфера

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_\text{в} + \lg \frac{[\text{основание}]}{[\text{кислота}]}$$



Механизм действия аммиачного буфера

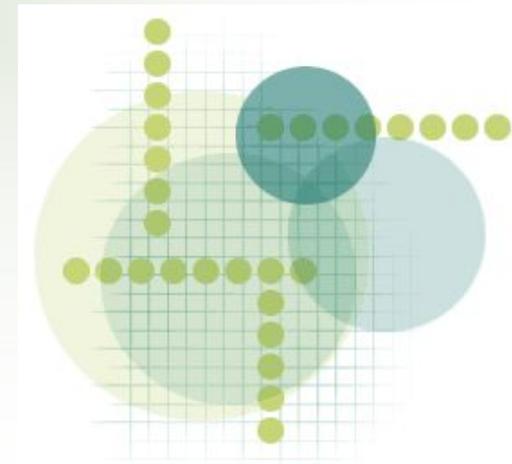
В растворе существует NH_3 и NH_4^+



При добавлении кислоты:

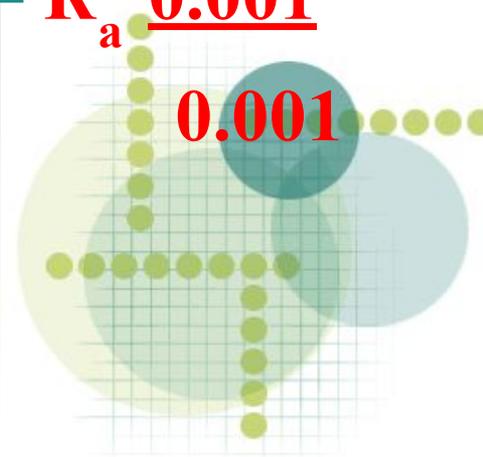


При добавлении щелочи:



Влияние разведения на pH буферных растворов

Из уравнения Гендерсона Гассельбаха видно, что при разведении растворов концентрации двух компонентов уменьшаются одинаково и поэтому их соотношение остается постоянным.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{основание}]} = K_a \frac{0.1}{0.1} = K_a \frac{0.001}{0.001}$$


Буферная емкость

Буферная емкость (В) - это число молей эквивалента сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить его рН на единицу

$$V_{\text{кисл}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{HA}) \cdot V(\text{HA})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})}, \quad V_{\text{осн}} = \frac{C_{\text{H}}(\text{B}) \cdot V(\text{B})}{|\text{pH} - \text{pH}_0| \cdot V(\text{б.р.})},$$

где $V(\text{HA})$, $V(\text{B})$ - объемы добавленных кислоты или щелочи, л.; $C_{\text{H}}(\text{HA})$, $C_{\text{H}}(\text{B})$ - молярные концентрации эквивалента соответственно кислоты и щелочи; $V(\text{б.р.})$ - объем исходного буферного раствора, л.; pH_0 , pH - значения pH буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи; $|\text{pH} - \text{pH}_0|$ - разность pH по модулю.

Буферная емкость

Буферная емкость максимальна при соотношении кислоты и соли

$$1:1 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}.$$

Хорошая – при $[\text{pK}+0.5, \text{pK}-0.5]$

Достаточная – при $[\text{pK}+1, \text{pK}-1]$

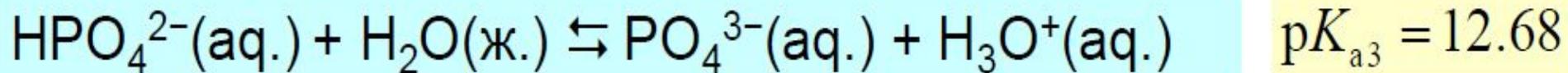
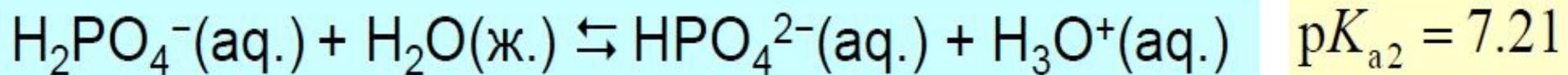
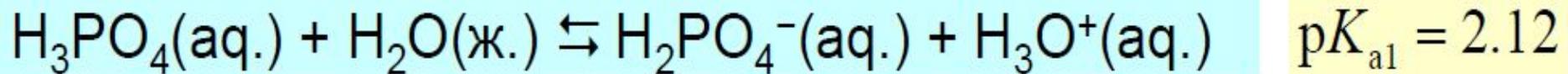
Чем выше концентрация раствора, тем больше его буферная емкость.

Концентрация кислоты и соли в буферных растворах обычно бывает порядка 0,05—0,20 М.



Многоосновные кислоты

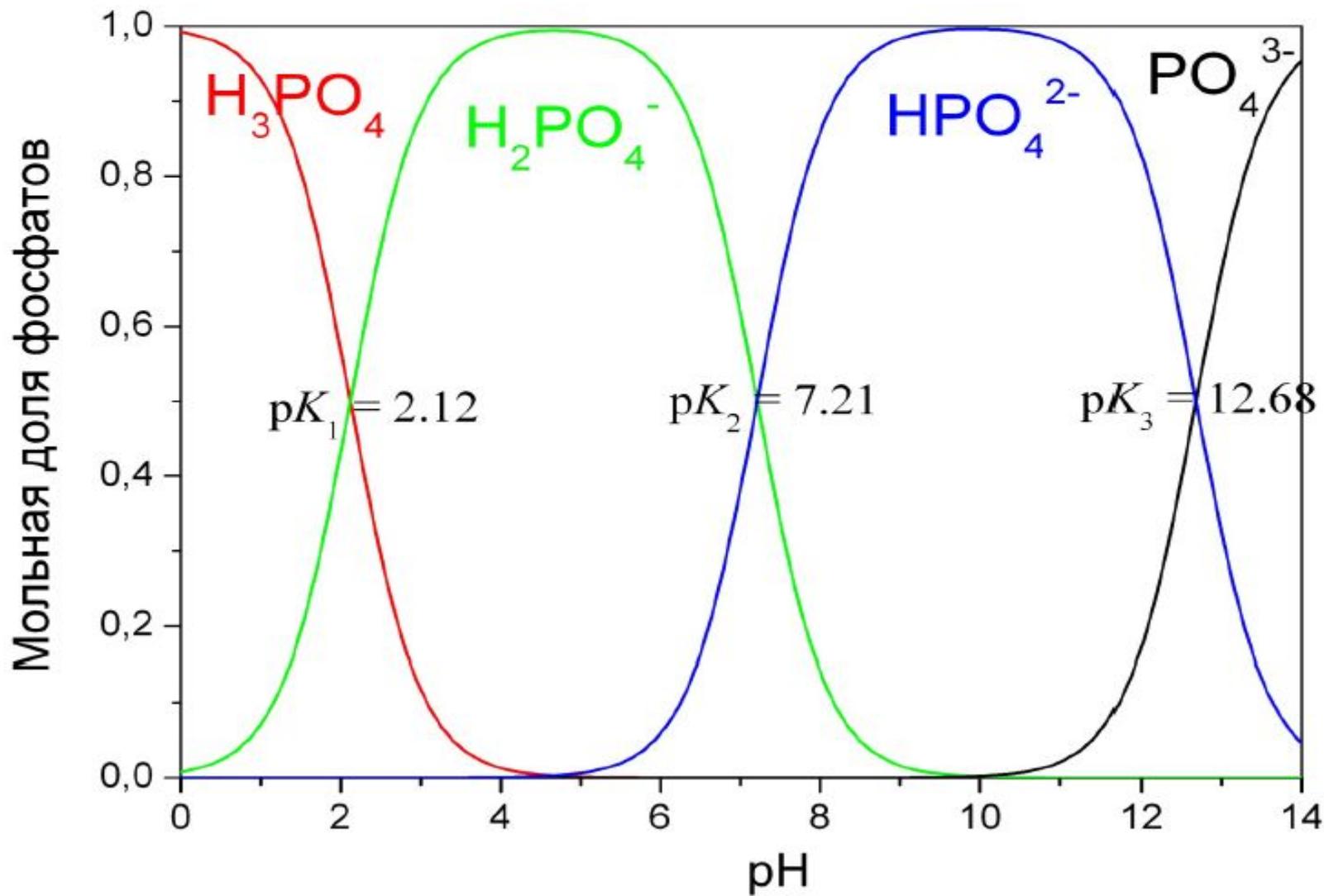
Три последовательные ступени диссоциации ортофосфорной кислоты:



Правило Полинга: каждое последующее значение pK_a возрастает на 5 единиц

Относительное содержание различных кислотных форм зависит от pH раствора

Зависимость состава раствора от pH



Механизм действия фосфатного буфера:

1. при добавлении кислоты



2. при добавлении щелочи :



Избыток однозамещённого и двузамещённого фосфата удаляется через почки. Полное восстановление отношения в буфере происходит только через 2—3 сут.



Относительный вклад %

буферных систем крови в поддержание в ней протолитического гомеостаза

Буферные системы плазмы крови

Гидрокарбонатная	35%
Белковая	7%
Гидрофосфатная	1%

ВСЕГО 43%

Буферные системы эритроцитов

Гемоглобиновая	35 %
Гидрокарбонатная	18 %
Гидрофосфатная	4 %



ГЕМОГЛОБИНОВЫЙ БУФЕР:

$$[H^+] = K \frac{[H\text{HbO}_2]}{[H\text{Hb}]}$$

$$[H^+] = K \frac{[K\text{HbO}_2]}{[K\text{Hb}]}$$

где

Hb — дезоксигемоглобин;

HbO_2 — оксигемоглобин;

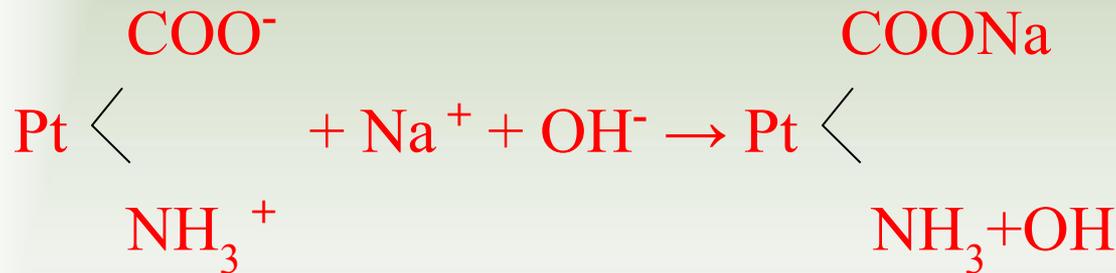
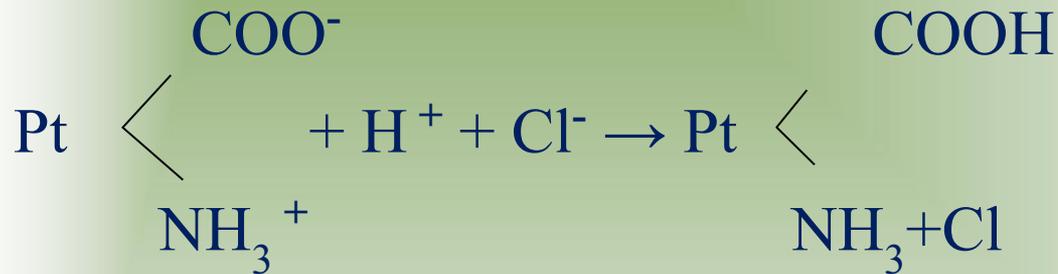
KHb — калиевая соль дезоксигемоглобина;

KHbO_2 — калиевая соль оксигемоглобина

$$[H^+] = K \frac{[H\text{HbO}_2]}{[K\text{Hb}]}$$


Механизм действия гемоглобинового буфера

1. Гемоглобин является белком, он амфотерен

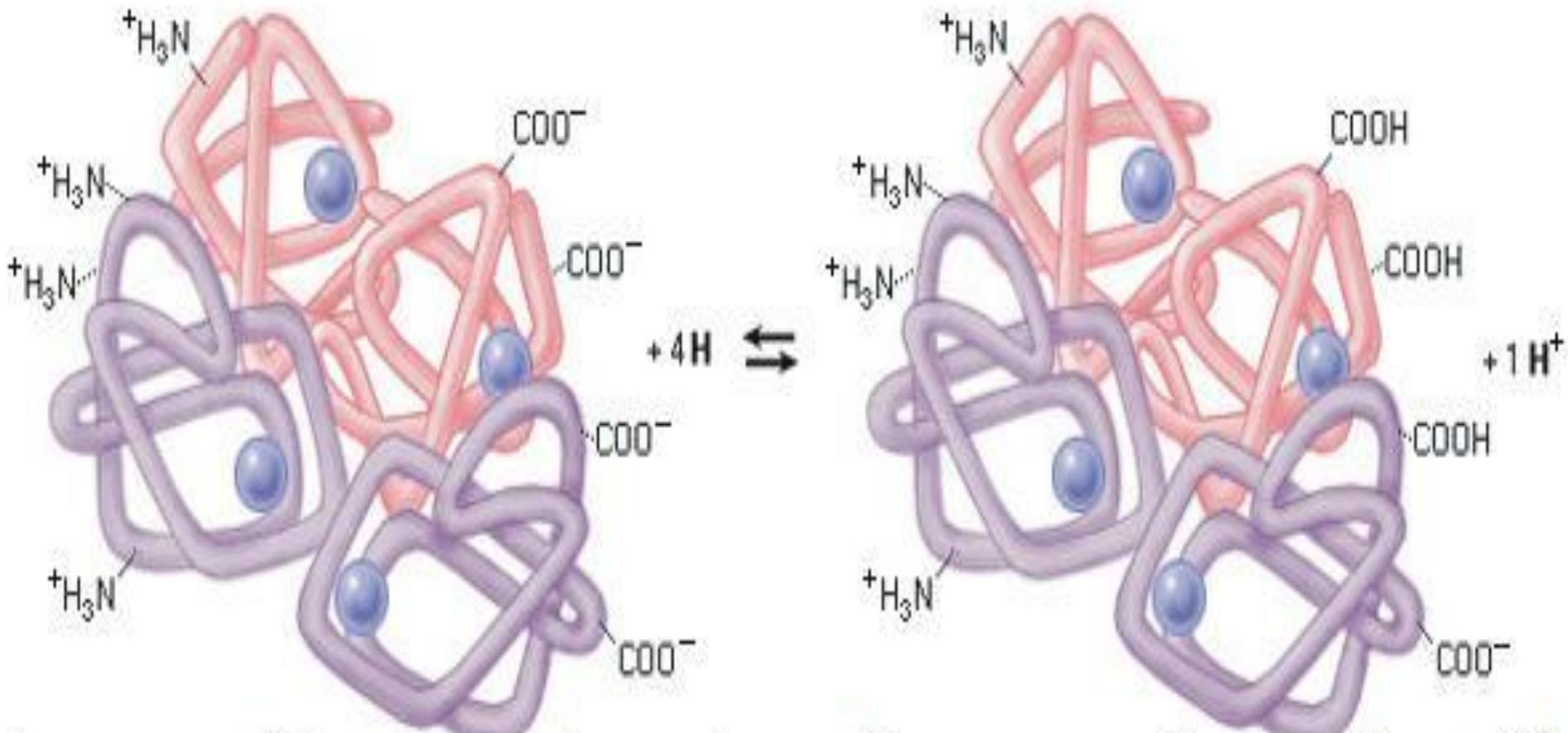


2. буферная система, состоящая из оксигемоглобина и калиевой соли гемоглобина, участвует в выделении углекислоты из организма, понижая рН

По силе $\text{HHbO}_2 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HHb}$



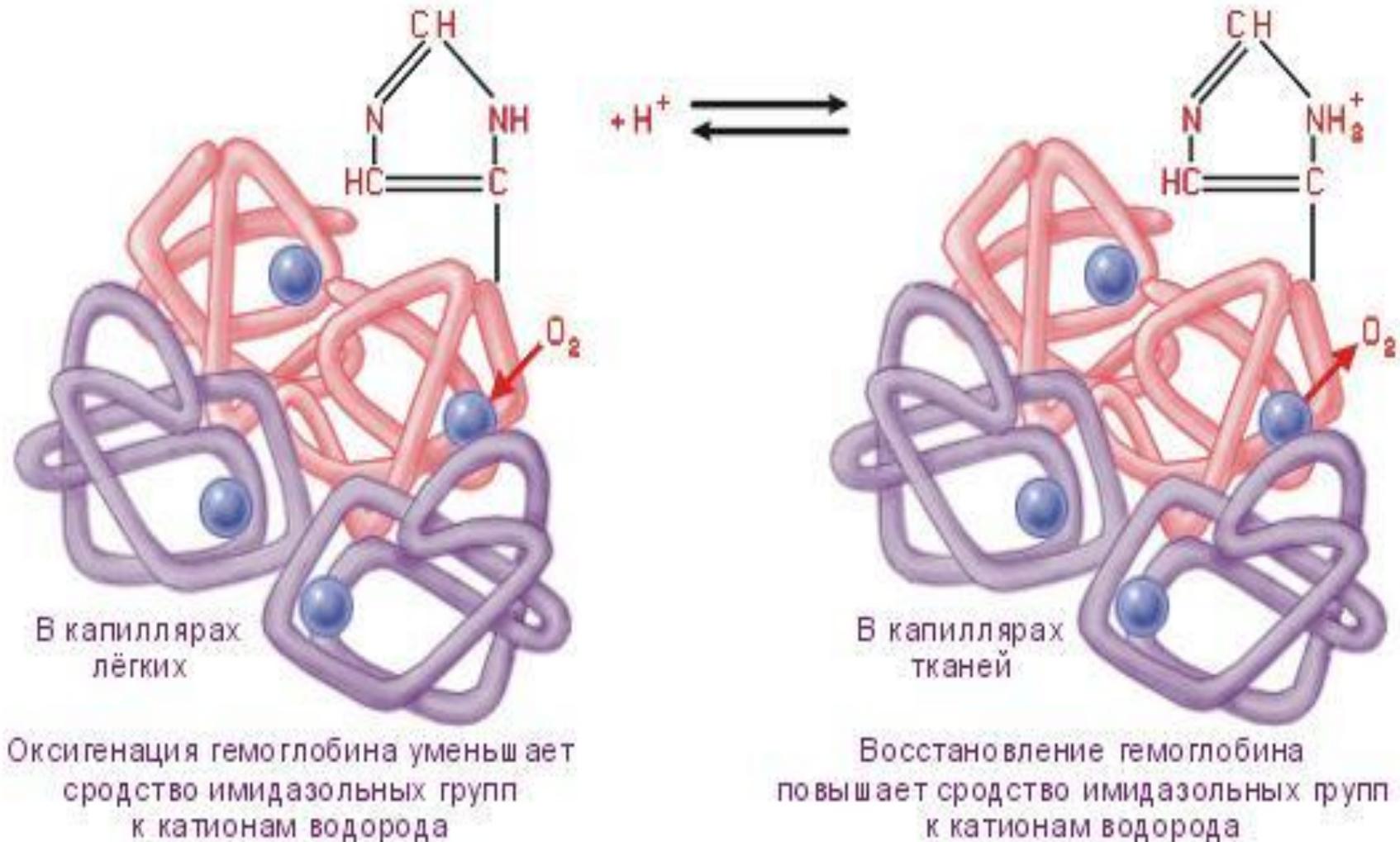
ГЕМОГЛОБИНОВАЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНАЯ СИСТЕМА КРОВИ



Изоэлектрический белок, суммарный заряд = 0

Титрование кислотой, суммарный заряд = 3^+

Связывание катионов водорода имидазольными группами гемоглобина.



БЕЛКОВАЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНАЯ СИСТЕМА

Цвиттерион



Добавление кислоты
в раствор, увеличение
 $[H^+]$, уменьшение pH

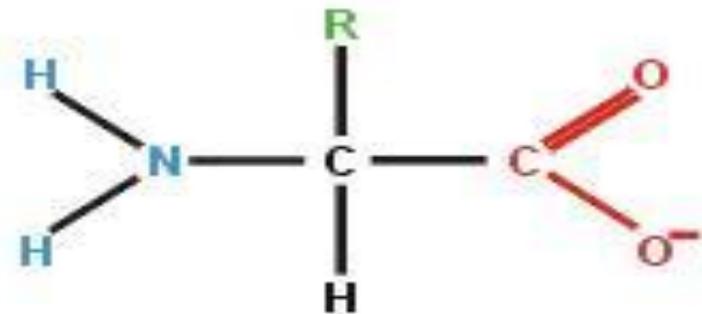
$+ H^+$



Аминокислота становится
катионом. Восстанавливается
исходное значение pH

Добавление щёлочи
в раствор, уменьшение
 $[H^+]$, увеличение pH

$- H^+$



Аминокислота становится
анионом. Восстанавливается
исходное значение pH

В тканях и лёгких протекают следующие процессы:

1. В тканях:



Происходит вытеснение ННб из его соли.

2. В лёгких:



3. В лёгких:



Происходит вытеснение более слабой угольной кислоты из её соли.

4. В тканях:



Кислотно-основное состояние организма и его нарушения

Ацидоз - это уменьшение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой.

Алкалоз - это увеличение кислотной буферной емкости физиологической системы по сравнению с нормой

. Экзогенный ацидоз возникает при употреблении пищи с избыточным содержанием кислот (лимонной, бензойной, уксусной), а также лекарственных средств, трансформация которых в организме способствует понижению рН среды.

Эндогенный ацидоз или алкалоз возникает при нарушении протолитического баланса в организме вследствие нарушения соотношений скоростей синтеза и выведения тех или иных кислот или оснований



Требования к буферным растворам

1. **Обладать достаточной буферной емкостью в требуемом диапазоне значений рН.**
2. **Обладать высокой степенью чистоты.**
3. **Хорошо растворяться в воде и не проникать через биологические мембраны.**
4. **Обладать устойчивостью к действию ферментов и гидролизу.**
5. **рН буферных растворов должен как можно меньше зависеть от их концентрации, температуры и ионного или солевого состава среды.**
6. **Не оказывать токсического или ингибирующего действия.**
7. **Не поглощать свет в видимой или ультрафиолетовой областях спектра.**

