

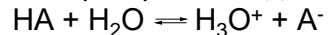


Лекция 3.

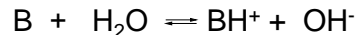
Кисотно-основное равновесие. Буферные растворы

1

Вода – амфотерное соединение



кислота 1 вода-основание 2 сопряженная кислота 2 сопряженное основание 1



основание 1 вода-кислота 2 сопряженная кислота 1 сопряженное основание 2

Кислотные или основные свойства вещество проявляет только в паре с другим реагентом.

В зависимости от природы реагента свойства могут изменяться.

4

Теории кислот и оснований

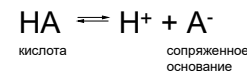
- Электrolитическая теория С.Аррениуса
- Протолитическая теория Бренстеда - Лоури
- Теория Г. Льюиса (*кислота -акцептор пары электронов, основание донор пары электронов*).

2

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

Кислота – молекула или ион, способные отдавать катион водорода
(донор протона H⁺)

Основание – молекула или ион, способные образовать связь с катионом водорода
(акцептор протона H⁺)

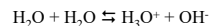


Частицы, отличающиеся по составу на один атом водорода, называются сопряженной кислотно-основной парой

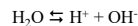
3

Диссоциация воды. Шкала pH

Уравнение автопротолиза воды:



или упрощенно:



Константа диссоциации воды выражается формулой:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Отсюда следует:

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

5

Произведение равновесных концентраций катионов водорода и гидроксид анионов называется ионным произведением воды – K_w – и является постоянной величиной при постоянной температуре.

При 25°C:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дисс. H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14} = K_w$$

В нейтральной среде

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

6

Водородный показатель – рН – отрицательный десятичный логарифм величины молярной концентрации катионов водорода $pH = -\lg[H^+]$	Гидроксильный показатель – рОН – отрицательный десятичный логарифм величины молярной концентрации гидроксид-анионов $pOH = -\lg[OH^-]$
--	--

Для всех водных растворов при температуре 25°C:

$$pH + pOH = 14$$

Ионное произведение воды
в логарифмической форме

7

При 25°C

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л
pH = pOH = 7 нейтральная среда

Если $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $[H^+] < [OH^-]$, то
pH > 7 – щелочная среда

Если $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $[H^+] > [OH^-]$, то
pH < 7 – кислая среда
 $pH + pOH = 14$

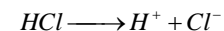
поэтому интервал изменения рН:
 $0 < pH < 14$

8

Кислотность раствора –
концентрация катионов водорода $[H^+]$

$$pH = -\lg C$$

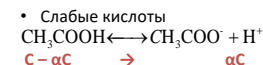
- Сильные кислоты



$[H^+] = C$ кислоты
(нормальная конц.)

$$pH = -\lg [H^+]$$

$$pH = -\lg \alpha C$$



Кислотность:

Общая – C

Активная – $\alpha C = [H^+]$

Потенциальная – $C - \alpha C$

9

Расчет рН растворов

Растворы кислот

- Сильные кислоты

$$pH = -\lg C_{\text{кислоты}} = -\lg C_M \cdot Z$$

где: C_M – молярная концентрация

эквивалента кислоты; Z – основность

концентрация кислоты; Z – основность
кислоты

Растворы оснований

- Сильные основания – щелочи – гидроксиды

щелочных и щелочноземельных металлов

$$pOH = -\lg C_{\text{щелочи}} = -\lg C_M \cdot Z$$

где: C_M – молярная концентрация эквивалента

щелочи; C_M – молярная концентрация щелочи; Z –
кислотность щелочи

$$pH = 14 - pOH$$

10

- Слабые кислоты

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg \alpha \cdot C_M$$

где: α – степень диссоциации

кислоты, C_M – молярная

концентрация кислоты

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_M)$$

где: $pK_a = -\lg K_{\text{диссоциации}} \text{ кислоты}$

- Слабые основания

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg \alpha \cdot C_M$$

где: α – степень диссоциации

основания, C_M – молярная

концентрация основания

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_M)$$

где: $pK_b = -\lg K_{\text{диссоциации}} \text{ основания}$

11

Действия с логарифмами

$$\bullet \lg a = x \quad 10^x = a$$

$$\bullet \lg ab = \lg a + \lg b$$

$$\bullet \lg a/b = \lg a - \lg b$$

$$\bullet \lg a^x = x \lg a$$

12

Почему важно поддержание постоянного pH ?

- Протоны – катализаторы многих биохимических реакций
- Активность ферментов и гормонов зависит от pH
- Изменение pH ведет к изменению осмотического давления

13

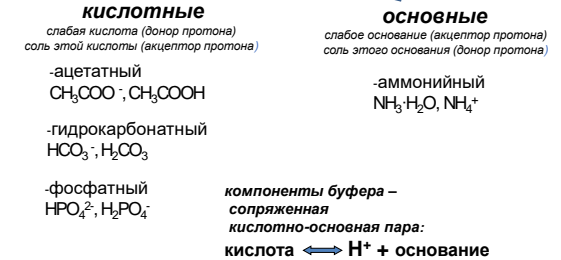
Буферные растворы –

растворы, поддерживающие постоянство pH при добавлении **небольших** количеств кислот или оснований, а также при разбавлении

Буферные системы организма поддерживают pH биологических жидкостей, тканей и органов (кислотно-щелочной, т. е. протолитический гомеостаз).

14

Буферные растворы



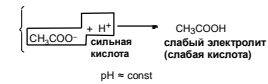
15

Схема (механизм) буферного действия

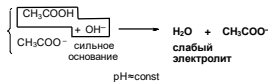
На примере ацетатного буфера



1) Добавление сильной кислоты CH_3COOH



2) Добавление сильного основания



16

Расчет pH буферного раствора (на примере ацетатного буфера)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.75 \cdot 10^{-5}; \text{отсюда } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{или} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

в общем случае $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{сопряженное основание}]}{[\text{кислота}]}$

уравнение Гендерсона-Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_N(\text{соли}) \cdot V(\text{соли})}{C_N(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты})} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n(\text{соли})}{n(\text{кислоты})} \quad \text{кислотный буфер}$$

C – нормальная концентрация, V – объем, n – число моль эквивалентов

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{C_N(\text{соли}) \cdot V(\text{соли})}{C_N(\text{основания}) \cdot V(\text{основания})} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{n(\text{соли})}{n(\text{основания})} \quad \text{основной буфер}$$

17

Приготовление буферных растворов

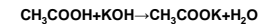
1. Смешивание готовых растворов компонентов системы:
слабая кислота + раствор соли

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_N(\text{соли}) \cdot V(\text{соли})}{C_N(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты})}$$

для основной буферной системы $\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{C_N(\text{соли}) \cdot V(\text{соли})}{C_N(\text{основания}) \cdot V(\text{основания})}$

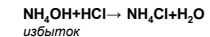
2. Метод неполной нейтрализации:

Слабая кислота (избыток) + раствор щелочи



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_N(\text{щелочи}) \cdot V(\text{щелочи})}{C_N(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты}) - C_N(\text{щелочи}) \cdot V(\text{щелочи})}$$

для основной буферной системы



$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{C_N(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты})}{C_N(\text{основания}) \cdot V(\text{основания}) - C_N(\text{кислоты}) \cdot V(\text{кислоты})}$$

18

БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ

- величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать изменению pH среды при добавлении кислот или щелочей;
- количество моль эквивалентов кислоты или щелочи, при добавлении которого к 1 л буферного раствора его pH изменяется на 1.
- ▶ ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ : МОЛЬ экв/Л*ед.pH

$$B_k = \frac{n_{\text{кислоты}}}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р.}}} \quad B_{\text{щ}} = \frac{n_{\text{щелочи}}}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

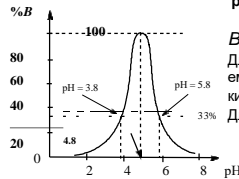
n – число моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи
 $V_{\text{буф. р.}}$ – объем буферного раствора, л
 ΔpH – изменение pH в результате добавления сильной кислоты или щелочи

19

Буферная ёмкость

- Зависит:
- 1) от концентрации компонентов буфера (большей емкостью обладают более концентрированные системы);
 - 2) от соотношения компонентов (емкость максимальна при одинаковом количестве компонентов).

Буферная ёмкость непостоянна в интервале буферного действия.
Интервал буферного действия:
 $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$.



B_{max} при $\text{pH} = \text{p}K_a$, при этом $B_k = B_{\text{щ}}$
 Для приготовления буфера с максимальной емкостью надо выбирать кислоту с $\text{p}K$ близким к заданному pH буфера.
 Для основного буфера
 B_{max} при $\text{pH} = 14 - \text{p}K_a$

20

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ОРГАНИЗМА

1. Минеральные

бикарбонатная (K) $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{CO}_3$
 фосфатная $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$

2. Органические

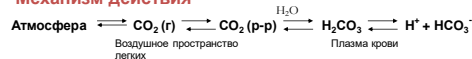
белковая
 гемоглобиновая
 аминокислотные

21

Бикарбонатная буферная система

Состав : (K) $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{CO}_3$

Механизм действия



$$\text{pH} = 6.1 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{a \cdot p(\text{CO}_2)}$$

p – альвеолярное давление
 $a = 0.033$ (моль·Па)/л = const

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{20}{1}$$

В плазме крови при $\text{pH} = 7.4$ Соли > Св-ты
 Буферная емкость $B_k > B_{\text{щ}}$

$[\text{HCO}_3^-]$ Щелочной резерв крови - число мл CO_2 , содержащееся в 100 мл крови в виде гидрокарбонатов HCO_3^-

22

pH крови

Кислотно-основное состояние (КОС) организма (кислотно-основной гомеостаз) определяется соотношением концентраций ионов H^+ и OH^- в биологических средах. Показатели КОС в норме:

$$[\text{HCO}_3^-] = 23,9 \text{ ммоль/л}$$

$$\alpha \cdot p\text{CO}_2 = 0,0340 \text{ мм рт.столба} = 1,2$$

$$\text{pH}_{\text{крови}} = 6,11 + \lg \frac{23,9}{1,2} = 7,4$$

Кислотность крови в норме

$$7,35 < \text{pH} < 7,45$$

$B_k > B_{\text{щ}}$

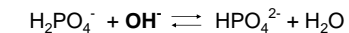
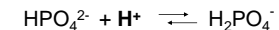
Это отвечает особенностям метаболизма организма: необходимость в нейтрализации большого количества кислот.

23

Фосфатная буферная система

Состав $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
 $\text{Na(K)HPO}_4 \rightarrow \text{Na}^+(\text{K}^+) + \text{HPO}_4^{2-}$

Механизм действия



$$\text{pH} = 6,8 + \lg \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{при } \text{pH} = 7,4 \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{4}{1}$$

Буферная емкость $B_k = 1-2$ ммоль/л $B_{\text{щ}} = 0,5$ ммоль/л

Фосфатный буфер имеет наибольшее значение в биологических жидкостях, где содержание компонентов буфера больше (моча, соки пищеварительных желез и др)

24

Отклонение кислотности от нормы (рН = 7.4)

Ацидоз

Кислотность повышена

рН < 7.4

Алкалоз

Кислотность понижена

рН > 7.4

