

Протолитическая теория кислот и оснований

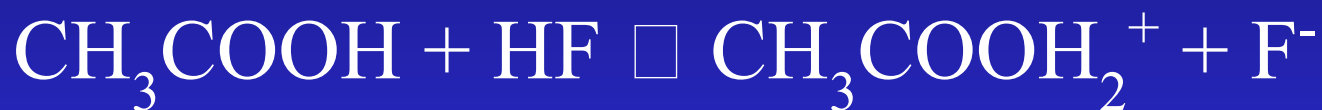
- Протолитическая теория кислот и оснований
- Активная реакция среды
- Теория индикаторов

Теория Аррениуса

- Кислота: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- Основание: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- Амфолит: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$



Несоответствие теории Аррениуса



Протолитическая теория

Определение кислоты и основания включает в себя молекулы и ионы, способные принимать и отдавать H^+

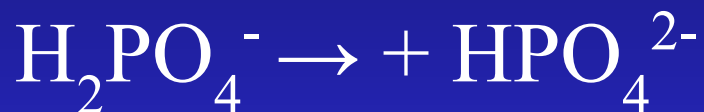
- Кислота — донор протонов
- Основание — акцептор протонов
- Амфолит — донор и акцептор протонов

Классификация кислот

- Нейтральные кислоты (HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4)



- Анионные кислоты (HSO_4^- , H_2PO_4^-)



- Катионные кислоты (NH_4^+ , H_3O^+)



Классификация оснований

- Нейтральные (NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)



- Анионные (Cl^- , CH_3COO^- , OH^-)



- Катионные (катион гидразина)



Сопряженная протолитическая пара



HCl – кислота

Cl⁻ - сопряженное основание;

NH₃ – основание

NH₄⁺ - сопряженная кислота

Роль растворителя

Растворитель влияет на проявление кислотных и основных свойств

- Протогенный (вода, спирты, уксусная, серная кислоты, жидкий хлористый водород)
- Протофильный (вода, спирты, жидкий аммиак, амины)
- Апротонный (бензол, толуол, CCl_4 , дихлорэтан)

В уксусной кислоте как в растворителе:



слабые кислоты

В жидком аммиаке:



сильные кислоты

Протолитические реакции

- Диссоциации
- Нейтрализации
- Гидролиза

Диссоциация воды

Диссоциация воды



В состоянии
равновесия

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_{\text{д}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

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

$$1000$$

$$C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000}{18} = 55,6$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= \\ &= 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 \\ &= 1 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

Ионное произведение воды

- Величина постоянная для растворов кислот, оснований и солей при постоянной температуре

Концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ – сопряженные величины

Активная реакция среды выражается концентрацией $[H^+]$

Кислота: $[H^+] > [OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ (10^{-6} , 10^{-5})

Основание: $[H^+] < [OH^-] < 1 \cdot 10^{-7}$ (10^{-8} , 10^{-9})

Водородный показатель

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

$$\text{Если } [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-5}; \text{ pH} = -\lg 10^{-5} = 5$$

$$[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-9}; \text{ pOH} = -\lg 10^{-9} = 9$$

Величины pH и pOH являются сопряженными и в сумме составляют всегда 14. Значения pH могут колебаться от 0 до 14:

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

сильно кислая слабо кислая слабо щелочная сильно щелочная

pH — количественная мера активной реакции среды

Кислотность

- Активная — концентрация ионов водорода в растворе



- Потенциальная — концентрация нераспавшихся молекул кислоты
- Общая — исходная концентрация или сумма распавшихся и нераспавшихся молекул

Значения pH различных сред организма

Среда	pH
Желудочный сок	0,9 – 1,1
Кровь	$7,36 – 7,40 \pm 0,05$
Слюна	6,35 – 6,85
Молоко	6,6 – 6,9
Слезная жидкость	$7,4 \pm 0,1$
Моча	4,8 – 7,5

Роль активной реакции среды

- Определяет активность ферментов
- Действие клеточных мембран
- Устойчивость коллоидных растворов организма

Определение рН необходимо для изучения функционального состояния организма, в лабораторной практике, в технологических процессах, в производстве медикаментов, пищевых продуктов

Методы определения pH

- Колориметрический – основан на изменении цвета раствора в зависимости от реакции среды. При этом используются кислотно-основные индикаторы (обладает невысокой точностью)
- Электрометрический (потенциометрический) – основан на измерении электродных потенциалов

Индикаторы

Сложные органические вещества, которые в химическом плане представляют собой слабые кислоты или основания и обладают способностью изменять свою окраску в зависимости от реакции среды

- Одноцветные (фенолфталеин)
- Двухцветные (лакмус, метиловый оранжевый, метилрот)

Теория Оствальда

- HInd – индикатор-кислота
- IndOH – индикатор-основание



Изменение окраски индикатора

Метилрот

- Кислота H^+ : $\text{HInd} \leftarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ красная
- Основание OH^- : $\text{HInd} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ желтая

Изменяя реакцию среды, можно влиять на процесс диссоциации и менять соотношение разноокрашенных частиц

Диссоциация индикатора

Индикаторы – слабые
электролиты

$$K_d = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

$$[H^+] = K_d \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

При $[HInd] = [Ind^-]$ –
окраска промежуточная,
оранжевая

$$\frac{[HInd]}{[Ind^-]} = 1, \text{ и тогда}$$

$$[H^+] = K_d;$$
$$-lg[H^+] = -lgK_d$$
$$pH = pK$$

То значение pH, при
котором количества
недиссоциированных
молекул равны – точка
перехода индикатора
(pK)

Значение точек перехода различных индикаторов

Индикатор	pK	Область перехода	Переходы окраски
Метиловый оранжевый	3,33	3,1 – 4,4	Красная – желтая
Метиловый красный	4,98	4,2 – 6,2	Красная – желтая
Лакмус	7,00	5,0 – 8,0	Красная – синяя
Фенолфталеин	9,10	8,0 – 10	Бесцвет. – малиновая

Зона перемены окраски индикатора

- Та область значений рН, в которой происходит различимое глазом изменение цвета индикатора

Чем уже эта зона, тем чувствительнее индикатор, тем точнее определение рН. Обычно величина зоны перемены окраски индикатора составляет примерно 2 ед. рН ($\text{pH} = \text{pK} \pm 1$)

Универсальный индикатор

- Смеси различных индикаторов с разными, но примыкающими друг к другу или перекрывающимися зонами перемены окраски

При помощи таких индикаторов удастся определять значение рН от 1 до 12, однако точность лежит в пределах 0,5 – 1,0 рН

Безбуферный метод определения рН (метод Михаэлиса)

- Основан на использовании набора одноцветных индикаторов нитрофенолового ряда. Окраска исследуемого раствора сравнивается с образцами этого набора
- Точность метода не превышает 0,1 рН
- Этим методом рН растворов может быть определено в интервалах от 2,8 до 8,4

Буферный метод определения рН

- Основан на сравнении окраски индикатора в исследуемом растворе с цветной шкалой, получаемой добавлением одного индикатора к ряду буферных растворов с различным рН
- Совпадение окраски исследуемого раствора с окраской одного из эталонов указывает на совпадение их рН
- Метод очень трудоемок, редко используется

Недостатки колориметрического метода

- Трудность определения рН мутных и окрашенных растворов
- Субъективные ошибки
- Технические ошибки
- Солевая ошибка
- Индикаторная ошибка
- Белковая ошибка
- Температурная ошибка