

A laboratory setting with various glassware. In the foreground, a graduated cylinder with a scale from 10 to 170 is partially filled with a reddish liquid. To its right is a round-bottom flask containing a similar liquid. In the background, a test tube rack holds several test tubes, some containing liquids. The scene is lit with warm, orange-toned light.

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.

протолитическая теория, позволившая расширить класс кислот и оснований.



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.



Йоханнес-Николаус
Брёнстед

Протолитическая теория кислот и оснований (Теория Бренстеда-Лоури)



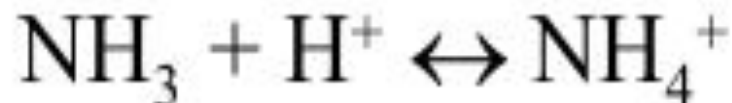
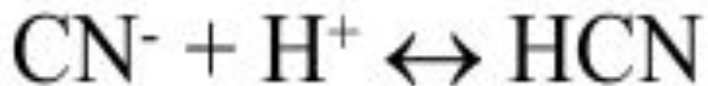
Томас Мартин
Лоури

Основные положения:

1. **Кислота** – молекула или ион, отдающие H^+ (протон), т.е. донор протонов.



Основание – молекула или ион, присоединяющие H^+ , т.е. акцептор протонов.



2. Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары.

Сопряженные кислотно-основные пары



Их свойства обусловлены процессом **протолиза** - обмена протонами.



Реакция обратима, что приводит всю систему в состояние **протолитического равновесия**.

Амфолиты (амфотерные вещества) – способны как отдавать, так и принимать протоны, т.е. проявлять как кислотные, так и основные свойства.

Амфолитами являются:

- ✓ гидроксиды (Zn, Al, Pb, Sn, Cr);
- ✓ гидроанионы многоосновных кислот (HCO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-);
- ✓ аминокислоты;
- ✓ вода

Жидкие протонсодержащие растворители вступают в обратимую реакцию **автопротолиза**.

Например, для воды:



Состояние равновесия характеризуется **ионным произведением воды K_w** :

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

при 25 °C

$$K_w = 10^{-14} \text{ и}$$

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

Содержание протонов $[\text{H}^+]$ и гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ удобно выражать через водородный и гидроксидный показатели.

Водородный показатель (pH)

$$pH = -\lg a_{H^+}$$



Сёрен Педэр
Лауриц Сёренсен

Гидроксильный показатель (pOH)

$$pOH = -\lg a_{OH^-}$$

Логарифмируя уравнение $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$,
получаем:

$$pH + pOH = 14$$

Шкала кислотности воды составляет 14 единиц



ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ (K_w) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ПО ЛУРЬЕ)

Т, °С	0	20	25	40	60	80	100
K_w	0,11 ·10 ⁻¹⁴	0,69 ·10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁴	2,95 ·10 ⁻¹⁴	9,55 ·10 ⁻¹⁴	25,1 ·10 ⁻¹⁴	55,0 ·10 ⁻¹⁴
рН =	7,5	7,1	7	6,8	6,5	6,3	6,1

6,8 7,4



0

7

14

КИСЛЫЙ

НЕЙТРАЛЬНЫЙ

ЩЕЛОЧНОЙ

Расчет pH кислот и оснований



**Подробно с расчетом pH
кислот и оснований вы
познакомились на
лабораторных занятиях**

$$pH = 14 + \lg C_{осн}$$

$$pH = 14 + \lg(\alpha \cdot C_{осн})$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_{осн})$$

КИСЛОТНОСТЬ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Слюна
pH 6,7 - 7,2

Кожа
pH 5,5

Межклеточная
жидкость pH 6,9

Плазма крови
pH 7,35-7,45

Молоко
pH 6,6-7,0

Желудочный сок
pH 1,2 - 3

Пот
pH 6,6 - 7,0

Секреция
поджелудочной
железы pH 8,6

Содержимое
кишечника
pH 4,8 - 8,2

Моча
pH 5,5

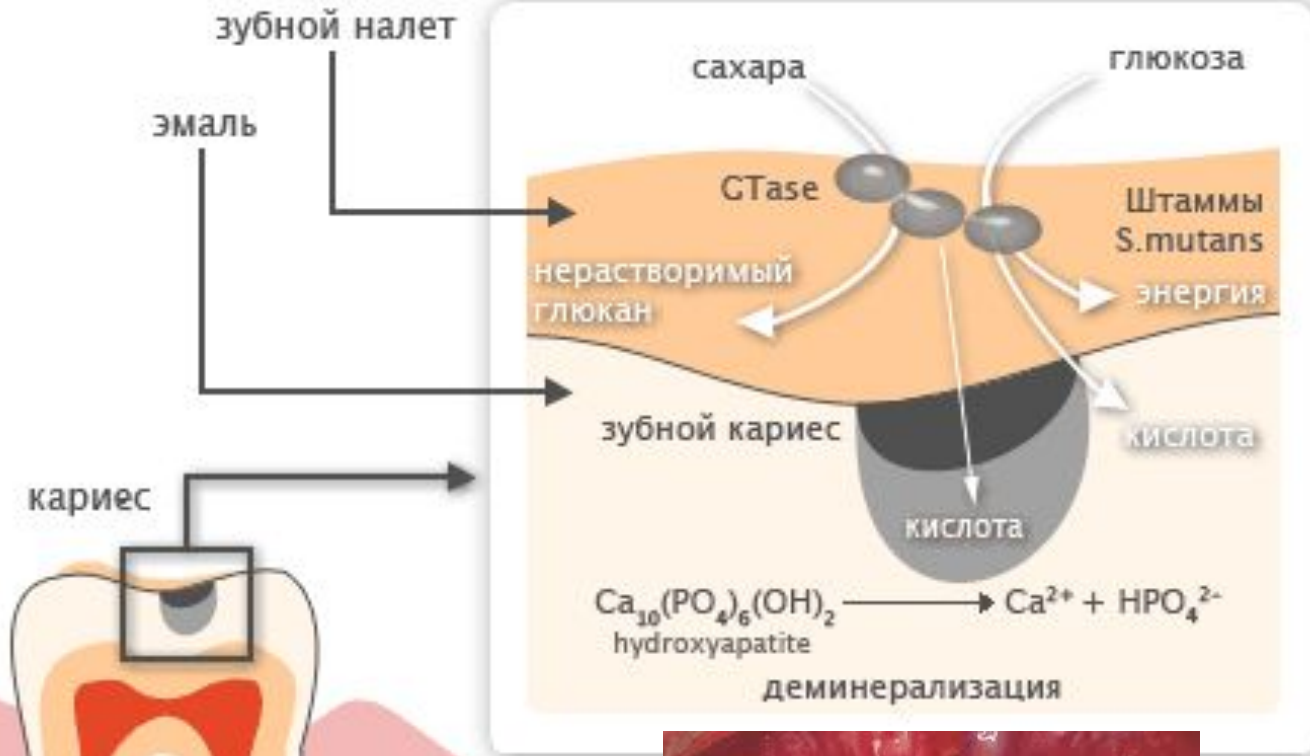
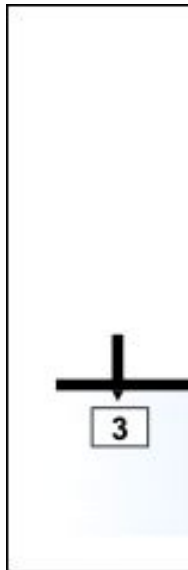
Стул здоровых
людей pH 5,5 - 6,5



рН сред организма определяет его восприимчивость к инфекционным заболеваниям

Холерн
микроб
повыше
заража
инфекц

TUSHEFLORA.RU



бки при



Буферные системы

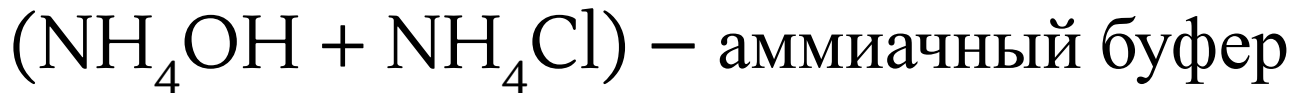
Растворы, способные сохранять значение рН при разбавлении или добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

Классификация БС

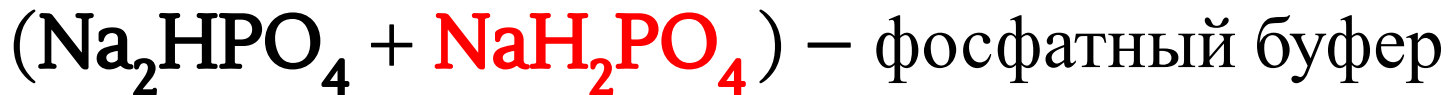
1. **Кислотные** – состоят из слабой кислоты и соли этой кислоты, образованной сильным основанием



2. **Основные** – состоят из слабого основания и соли этого основания, образованной сильной кислотой



3. **Солевые** – состоят из солей многоосновных кислот

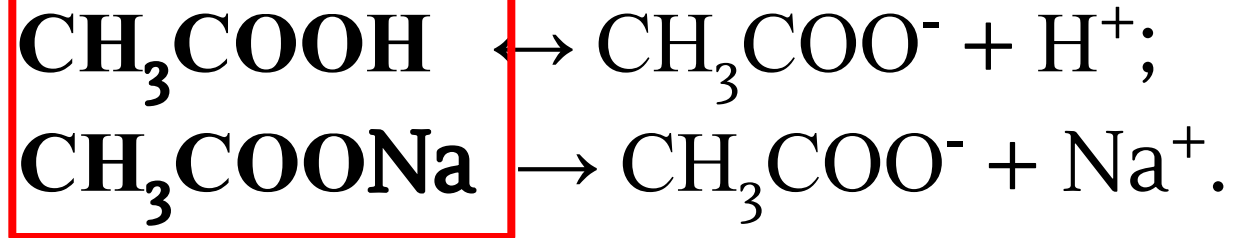


роль слабого основания *роль слабой кислоты*

4. **Растворы амфолитов** (аминокислот, белков)

Механизм поддержания pH

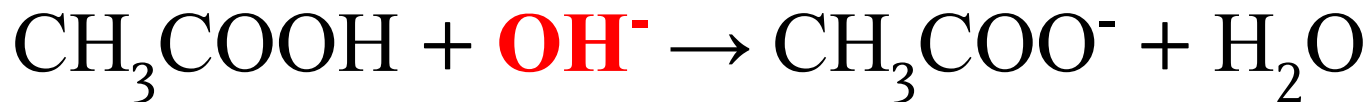
Рассмотрим **ацетатный** буферный раствор:



+ сильную кислоту (**HCl**):



+ щелочь (**NaOH**):



рН буферных смесей при разных температурах

Буферная смесь	Температура °С					
	10	14	18	22	26	28
Боратная	9,30	9,27	9,24	9,21	9,18	9,15
Фосфатная	6,84	6,83	6,82	6,81	6,80	6,80

рН буферных систем **зависит**:

✓ от величины рК (т.е. от $K_{\text{дис}}$), а следовательно и от t , т.к. $K_{\text{дис}}=f(t)$;

✓ от соотношения концентраций компонентов.

рН буферной системы **не зависит** от разбавления

Буферная емкость

Способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислоты или щелочи.

Буферная ёмкость (В) –

количество моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, добавление которой к 1 л буферного раствора изменяет рН на единицу.

$$V_a = \frac{C_{N(\kappa-\text{та})} \cdot V_{(\kappa-\text{та})}}{\Delta pH \cdot V_{\text{буф}}}$$

[моль/л] или [ммоль/л]

- **Буферная ёмкость зависит от:**

- 1) природы добавляемых веществ и компонентов буферного раствора.
- 2) исходной концентрации компонентов буферной системы.

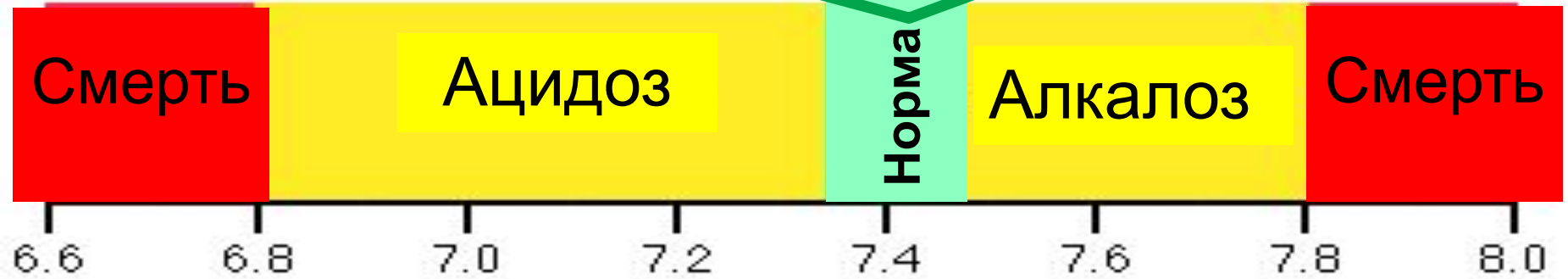
Чем больше количества компонентов кислотно-основной пары в растворе, тем больше буферная ёмкость этого раствора.

- 3) соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно и от рН.

- **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

рН плазмы крови $7,40 \pm 0,05$



**Механизм действия
разбирается на
лабораторном занятии**

	'	
Гемоглобиновый	-	35
Общая емкость	43	57

Кислотно-основное состояние организма (КОС)

Показатели КОС

(метод микро – Аструп)

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

pCO_2 – парциальное давление CO_2 –
в норме 40 ± 5 мм.рт.ст.

SB — стандартный бикарбонат,
содержание HCO_3^- в крови —
в норме **$24,4 \pm 3$ ммоль/л**

BB — содержание буферных
оснований в плазме крови —
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

$V_a < \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
ДЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

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

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ

НАКОПЛЕНИЕ
НЕЛЕТУЧИХ КИСЛОТ

$s(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$

$p(\text{CO}_2) < \text{норма}$

$VE < \text{норма}$

Причины:

- кислородное голодание тканей;
- нарушение функции почек;
- диарея;
- диабет



Основная причина коматозного состояния — метаболический ацидоз, обусловленный высоким уровнем молочной кислоты (лактоацидоз)

АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

$V_a < \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
ДЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

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



УДЦ: действие лекарственных препаратов (опиоиды, снотворные, седативные и т.д.); нарушение мозгового кровообращения, тяжелая черепно-мозговая травма, острые нейроинфекции, опухоли головного мозга. Для тяжелой формы характерно: нарушение сознания, поверхностное дыхание.

РЕСПИРАТОРНЫЙ

НАКОПЛЕНИЕ ЛЕТУЧЕЙ
КИСЛОТЫ (CO_2)

$c(HCO_3^-) > \text{норма}$

$p(CO_2) > \text{норма}$

$VE > \text{норма}$

Причины:

- заболевание органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$V_a > \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
ДЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

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

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ

УДАЛЕНИЕ НЕЛЕТУЧИХ
КИСЛОТ
ИЛИ
НАКОПЛЕНИЕ
БУФЕРНЫХ ОСНОВАНИЙ

$c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$

$p(\text{CO}_2) > \text{норма}$

$VE > \text{норма}$

Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

РЕСПИРАТОРНЫЙ



АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$V_a > \text{норма}$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
ДЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

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

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ

РЕСПИРАТОРНЫЙ

УДАЛЕНИЕ ЛЕТУЧЕЙ
КИСЛОТЫ (CO_2)

$c(HCO_3^-) < \text{норма}$

$p(CO_2) < \text{норма}$

$VE < \text{норма}$

Причины:

- разрежение воздуха;
- гипервентиляция легких;
- чрезмерное возбуждение дыхательного центра



Показатели	Норма	Анализ крови пациента	Диагноз
B_a (крови) моль/л	0,05	0,03	ацидоз
pH	7,35 – 7,45	7,3	декомпенсированный
pCO_2 мм.рт.ст.	35 – 45	30	метаболически
ВВ ммоль/л	39 – 45	34	й
BE* моль/л	± 3	34–39 = - 5	стресс- нормальное состояние

Примечание*: значения BE ± (4 – 5) – стресс-нормальное состояние
± (6 - 9) – тревожное состояние
± (10 – 14) – угрожающее состояние
> 14 – критическое состояние

КОРРЕКЦИЯ КОС

1. Поиск и устранение причин:

нарушения процессов дыхания (респираторный ацидоз или алкалоз) или процессов пищеварения и выделения (метаболический ацидоз или алкалоз).

2. При ацидозе:

а) 4,5% NaHCO_3 ,

$$V = \frac{1}{2} BE \cdot m_{\text{тела}} (\text{кг})$$

или

$$V = m_{\text{тела}} (\text{кг}) \cdot t_{\text{ост.сердца}} (\text{мин})$$

б) лучше:

3,66% р-р трисамина или 11% р-р лактата натрия.

3. При алкалозе: 5% р-р аскорбиновой кислоты.