

# **Протолитические равновесия в растворах электролитов**

# План:

1. Теории кислот и оснований
2. Автопротолиз воды
3. Расчет кислотности в растворах кислот и оснований
4. Кислотно-основное равновесие в жизнедеятельности организма

**Гомеостаз** – состояние относительного постоянства внутренней среды организма.

**Изогидрия** – один из важнейших факторов гомеостаза живых организмов. Это поддержание кислотно-основного состояния организма, т.е. концентрации  $H^+$  на определенном уровне.

# Теория С.Аррениуса (классическая)



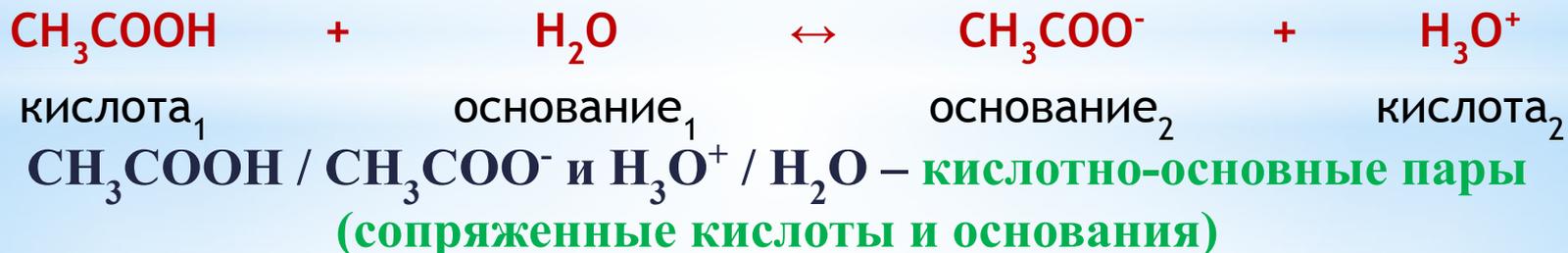
**Амфолит (как основание и как кислота)**

**Но  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  – как объяснить?**

# Теория Бренстеда-Лоури (протонная)



**«Кислота» и «основание» – относительные понятия, одни и те же вещества могут быть и кислотами и основаниями**



**Реакции диссоциации, нейтрализации, гидролиза – реакции протолитиза.**

**Протолитические равновесия – равновесия, устанавливающиеся в растворах между кислотами и сопряженными основаниями.**

# Электронная теория Льюиса

Ограниченность протонной теории – не объясняет кислотно-основные свойства ряда веществ ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  и др.)

Теория Льюиса объясняет кислотно-основные свойства на электронном уровне (не на молекулярно-ионном).

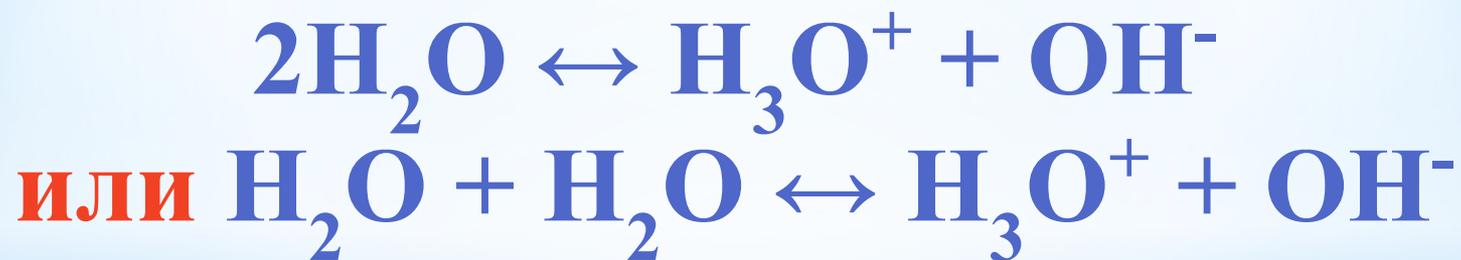
**Основание** – донор электронной пары

**Кислота** – акцептор электронной пары

Кислотно-основное взаимодействие - образование донорно-акцепторной связи



# Вода слабый электролит



Для  $\text{H}_2\text{O}$  характерна  
протолитическая амфотерность

# Автопротолиз - реакция самоионизации

По закону действующих масс (ЗДМ)

$$k = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad \text{или}$$

$$k(H_2O) = a(H^+) \cdot a(OH^-) / a(H_2O) = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

где  $a = f_a \cdot C$  ( $a$  – активность,  $f_a$  – коэффициент активности)

$$[H_2O] \approx \text{const} = m/M = 1000 \text{ (г)} / 18 \text{ (г/моль)} = 55,6 \text{ (моль/л)} \text{ в } 1 \text{ л.}$$

$$[H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

$$k_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (константа автопротолиза или ионное произведение воды)}$$

В чистой воде  $[H^+] = [OH^-]$  или

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

В чистой воде или любом водном растворе при  $t^0 = \text{const}$  произведение концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  - ионов есть величина постоянная (**константа автопротолиза**)

Если  $[H^+] = 10^{-5}$ , то  $[OH^-] = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$  моль/л

**Водородный показатель:  $pH = -\lg[H^+]$**

**Гидроксильный показатель:  $pOH = -\lg[OH^-]$**

Из  $[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ ;  $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$

**$pH + pOH = 14$** , где  $pK(H_2O) = -\lg K(H_2O) = 14$

**Среда нейтральная, если  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  или  $pH = 7$**

**Среда кислая, если  $[H^+] > [OH^-]$  или  $pH < 7$**

**Среда щелочная, если  $[H^+] < [OH^-]$  или  $pH > 7$**

# Виды кислотности

**Активная кислотность** – концентрация свободных ионов  $\text{H}^+$ .

**Потенциальная (резервная) кислотность** – концентрация ионов  $\text{H}^+$ , связанных в молекулах слабых недиссоциированных кислот.

**Общая кислотность** – концентрация всех катионов  $\text{H}^+$ .

$$[\text{H}^+]_{\text{общ}} = [\text{H}^+]_{\text{акт}} + [\text{H}^+]_{\text{пот}}$$

## Методы определения рН:

1. Визуально-колориметрический метод (кислотно-основные индикаторы)
2. Потенциометрический метод (измерение потенциала  $\text{H}^+$ -селективного электрода)
3. Титриметрический метод определения общей кислотности

# Биохимические процессы протекают при определенном значении рН.

## рН биологических жидкостей:

Кровь (плазма) - 7,4

Желчь - 6,5-7,3

Эритроциты - 7,25

Кишечный сок - 8,3

Желудочный сок - 0,8-1,0

Спинной мозг - 7,5-7,85

**Сдвиг рН от нормы – наличие патологии!**

**В результате жизнедеятельности в организме образуется большое количество кислот.**

$\text{H}_2\text{CO}_3$  – до 13 моль в сутки (выводится через дыхание)  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  и др. – 30-80 ммоль в сутки

Сдвиг в выделении  $\text{CO}_2$  на 0,13 моль приводит к серьезным патологическим изменениям.

**Ацидоз** – устойчивое нарушение рН ниже нормы (передозировка снотворного).

**Алкалоз** – устойчивое нарушение рН выше нормы (длительная рвота).

При некоторых патологиях выделение кислот увеличивается до 1 моль. Кроме перечисленных кислот – ацетоуксусная, β-гидроксимасляная кислоты.

**Ферменты** проявляют активность при определенном значении рН

Пепсин желудочного сока – 1,5-2,0

Секрет поджелудочной железы – 7,5-8,0

Каталаза крови – 7,0

**Изогидрия нарушается** при сердечно-сосудистых заболеваниях, ишемии, сахарном диабете.

**Изогидрия поддерживается** – дыханием, мочевыделением и потоотделением.

Но они работают медленно! «Скорая помощь» при нарушениях изогидрии – буферные системы организма.

# Диссоциация кислот и оснований



если  $\alpha=1$ , то  $[\text{H}^+] = C_{\text{к}} = C_{\text{HA}}$

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

**Например:**

для 0,1 М HCl  $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$

для  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$   
 $[\text{H}^+] = 2C(\text{H}_2\text{SO}_4)$   $\text{pH} = -\lg 2C(\text{H}_2\text{SO}_4)$



если  $\alpha=1$ , то  $[OH^-]=C_{NaOH}$

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg C_{NaOH}$$

$$pH + pOH = 14; \quad pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{осн}$$



$$[OH^-] = 2C_{(Ba(OH)_2)}$$

$$pH = 14 + \lg 2C(Ba(OH)_2)$$



$\alpha < 1$ , поэтому  $[\text{H}_3\text{O}^+] < C_{\text{HAn}}$

Но:  $[\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{An}^-]$ .

По ЗДМ:

$$k_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HAn}}},$$

если  $\alpha \ll 1$ , то

$$C_{\text{HAn}} \approx [\text{HAn}]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_{\text{HAn}} \cdot C_{\text{HAn}}}$$

$$\lg[\text{H}^+] = 0,5\lg K_{\text{HAn}} + 0,5\lg C_{\text{HAn}} \quad (-1)$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -0,5\lg K_{\text{HAn}} - 0,5\lg C_{\text{HAn}}$$

$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_{\text{HAn}} - 0,5\lg C_{\text{HAn}}, \text{ где } \text{p}K_{\text{HAn}} = -\lg K_{\text{HAn}}$$

Значение  $K_{\text{HAn}}$  или  $\text{p}K_{\text{HAn}}$  (в справочниках)

Для слабых кислот  $k_1 \gg k_2$ , поэтому берут только  $k_1$ .



$$\text{pH} = 0,5\text{p}K_1 - 0,5\lg C(\text{H}_2\text{SO}_3)$$



$$\text{По ЗДМ: } k_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

$$[OH^-] < C_B, \text{ т.к. } \alpha < 1.$$

$$\text{Так как } [BH^+] = [OH^-] \rightarrow k_B = \frac{[OH^-]^2}{[B]}$$

$$\text{Если } \alpha \ll 1, \text{ то } [B] \approx C_B \text{ или } k_B = \frac{[OH^-]^2}{C_B}$$

$$[OH^-] = \sqrt{k_B \cdot C_B}$$

$$\lg[OH^-] = 0,5 \lg K_B + 0,5 \lg C_B \quad (-1)$$

$$-\lg[OH^-] = -0,5 \lg K_B - 0,5 \lg C_B$$

$$\mathbf{pOH = 0,5pK_B - 0,5 \lg C_B}$$

$$\text{Т.к. } pH = 14 - pOH \rightarrow pH = 14 - 0,5pK_{\text{осн}} + 0,5 \lg C_{\text{осн}}$$

$$pK_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$$

Для 2-х кислотных оснований

$$k_1 \gg k_2, \text{ тогда } \text{pH} = 14 - 0,5\text{p}K_1 + 0,5\lg C_{\text{осн}}$$

$k_{\text{кисл}}$  и  $k_{\text{осн}}$  – силовые показатели кислот и оснований.

Чем больше численные их значения, тем сильнее кислота и основание.

**НО!**

$$k_{\text{кисл}} \cdot k_{\text{осн}} = 10^{-14} \text{ (в водных растворах).}$$

Чем больше  $k_{\text{кисл}}$ , тем слабее сопряженное основание.

Чем больше  $k_{\text{осн}}$ , тем слабее сопряженная кислота.

## РЕЗЮМЕ:

1.  $\text{pH} = -\lg C_{\text{K}}$  – для сильных кислот
2.  $\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$  – для сильных оснований
3.  $\text{pH} = 0,5\text{pK}_{\text{K}} - 0,5\lg C_{\text{K}}$  – для слабых кислот
4.  $\text{pH} = 14 - 0,5\text{pK}_{\text{осн}} + 0,5\lg C_{\text{осн}}$  – для слабых оснований

**БЛАГОДАРЮ  
ЗА  
ВНИМАНИЕ!!!**