

Лекция №3

**Кислотно-основные равновесия в
водном
растворе**

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ



Теории кислот и оснований

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

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

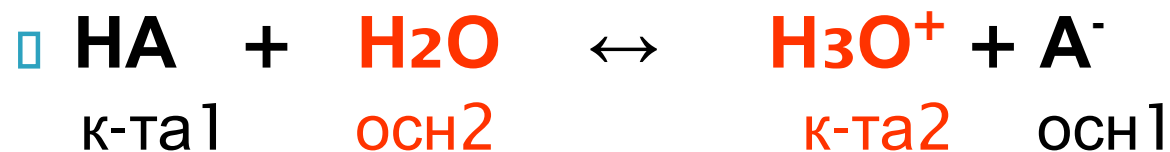


кислота

основание

донор протонов

акцептор H^+

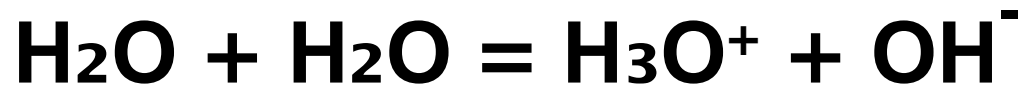


сопряженная пара



сопряженная пара

□ автопротолиз воды



или упрощенно $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

□ Константа диссоциации:

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

Кислотность – $[\text{H}^+]$

Вывод ионного произведения воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.86 \cdot 10^{-16}$$

- $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = m/M = 55,5$ моль/л
- $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14} = K_{\text{H}_2\text{O}}$ - ионное произведение воды .
- $K_{\text{H}_2\text{O}}$ постоянно для воды и разбавленных растворов при постоянной температуре.
- В чистой воде и нейтральных растворах:
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л

Для удобства в расчетах пользуются величинами водородного и гидроксильного показателей pH и pOH,

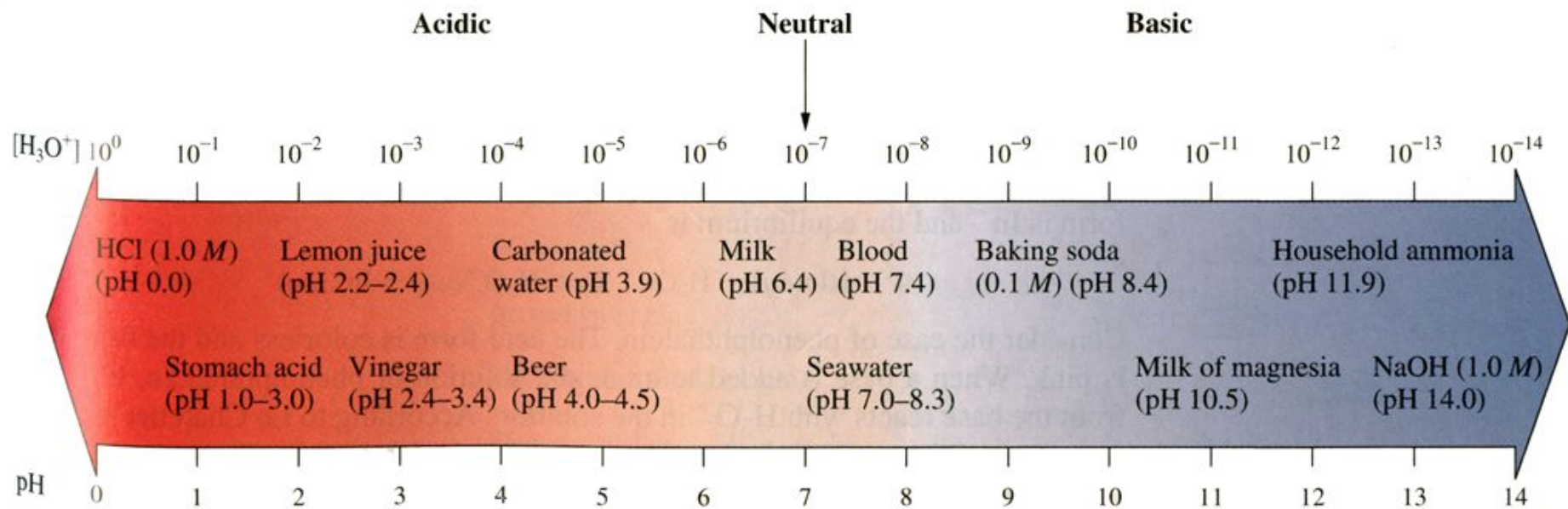
P – отрицательный логарифм (power Hydrogene)

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

Шкала pH

$$pOH = -\lg[OH]$$

$$pH + pOH = 14$$



$$pH < 7, pOH > 7$$

$$pH = 7$$

$$pH > 7, pOH < 7$$

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л

$pH = 7$ нейтральная среда

▣ $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л

$pH > 7$ щелочная среда

$[H^+] > 10^{-7}$ моль/л

$pH < 7$ кислая среда

$pH + pOH = 17$



Значения pH физиологических жидкостей

Среда	Вероятное значение pH	Возможные колебания
Желудочный сок	1.65	0.9-2.0
Желчь печеночная	7.35	6.2-8.5
Желчь пузырная	6.8	5.6-8.0
Кровь (плазма)	7.36	7.25-7.44
Моча	5.8	5.0-6.5
Пот	7.4	4.2-7.8
Слезная жидкость	7.7	7.6-7.8
Слюна	6.75	5.6-7.9
Спинномозговая жидкость	7.6	7.35-7.80
Сок верхнего отдела толстого кишечника	6.1	-
Сок поджелудочной железы	8.8	8.6-9.0
Сок тонкого кишечника	6.51	5.07-7.07

Кислотность раствора - $[H^+]$

▣ Сильные кислоты

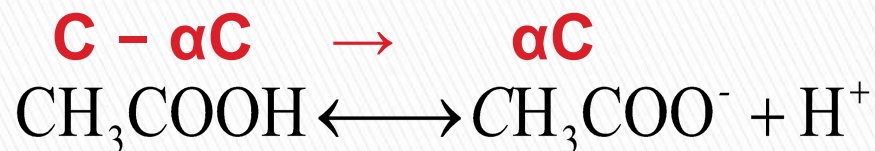


$[H^+] = C$ кислоты
(нормальная конц.)

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

$$pH = - \lg C$$

▣ Слабые кислоты



Кислотность:

Общая - C

Активная - $\alpha C = [H^+]$

Потенциальная - $C - \alpha C$

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

рН растворов сильных электролитов

Сильные кислоты

$$pH = -\lg C_N$$

Сильные основания



$$[OH^-] = C_N \text{ (основания)}$$

$$pOH = -\lg C_N, \quad pH = 14 - pOH$$

рН растворов *слабых* электролитов

▣ рН слабой кислоты

$$\text{pH} = -\lg \alpha C$$

$$[H^+] = C \cdot \alpha = C \sqrt{K_{\delta}/C} = \sqrt{C^2 K_{\delta}/C} = \sqrt{K_{\delta} \cdot C}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \lg C)$$

$$\text{pK}_a = -\lg K_{acid}$$

Действия с логарифмами

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

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

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

$$\square \lg a^x = x \lg a$$

pH растворов *слабых* электролитов

▣ pH слабого основания

$$pOH = - \lg \alpha C$$

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg C)$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_B - \lg C)$$

$$pK_B = -\lg K_{base}$$

Почему важно поддержание постоянного рН ?

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

Буферные растворы

растворы, рН которых сохраняется при разбавлении водой или добавлении сильной кислоты или сильного основания

□ + 1 капля щелочи - $[H^+]$ ↓ в миллион раз

□ + 1 капля кислоты - $[H^+]$ ↑ 5000 раз
(от 10^{-7} до 5×10^{-4})

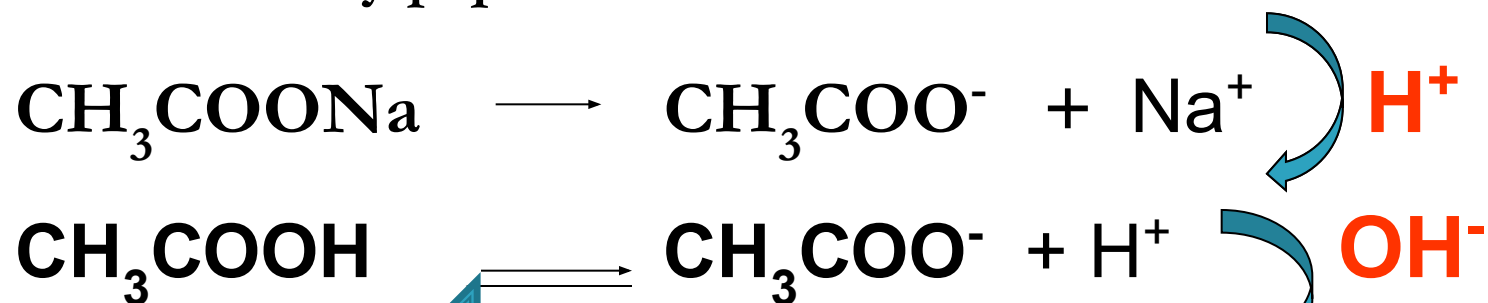
В фосфатном буфере от 1.00×10^{-7}
до 1.01×10^{-7}

**СОПРЯЖЕННЫЕ ПАРЫ КИСЛОТА–ОСНОВАНИЕ
(В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ)**

Кислота	Основание	Кд	рК
HOOC-COOH	HOOC-COO⁻	$5,7 \cdot 10^{-2}$	1,25
HSO₄⁻	SO₄²⁻	$2,0 \cdot 10^{-2}$	1,70
H₃PO₄	H₂PO₄⁻	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
H₂PO₄⁻	HPO₄²⁻	$5,8 \cdot 10^{-8}$	7,24
HPO₄²⁻	PO₄³⁻	$3,6 \cdot 10^{-13}$	12,44
HOOC-COO⁻	⁻OOC-COO⁻	$6,8 \cdot 10^{-5}$	4,27
CH₃COOH	CH₃COO⁻	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
H₂CO₃ (CO₂)	HCO₃⁻	$4,4 \cdot 10^{-7}$	6,36
HCO₃⁻	CO₃²⁻	$4,6 \cdot 10^{-11}$	10,34
H₂S	HS⁻	$8,0 \cdot 10^{-8}$	7,10
HCN	CN⁻	$7,0 \cdot 10^{-10}$	9,16
NH₄⁺	NH₃	$5,6 \cdot 10^{-10}$	9,25

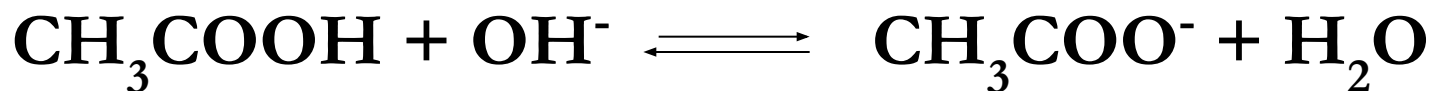
Механизм действия

Ацетатная буферная система



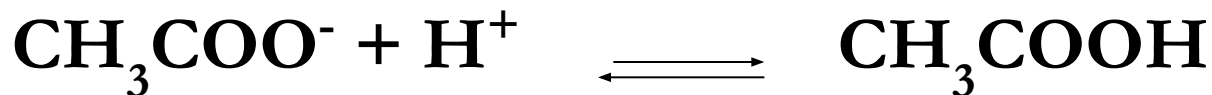
+ 1 моль NaOH

1 моль



+ 1 моль HCl

(сл. электролит)



1 моль (сл. электролит)

Вывод формул pH



$$K_{\text{д кисл}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{с}}, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{д кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_{\text{с}}} \quad -\lg [\text{H}^+] = -\lg K_{\text{д кисл}} - \lg \frac{C_{\text{к}}}{C_{\text{с}}}$$

$$pH = pK_{\text{а}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{КИСЛОТЫ}}}$$

$$pH = pK_{\text{д кисл}} + \lg \frac{N_{\text{с}} \cdot V_{\text{с}}}{N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}} \quad pH = pK_{\text{кисл}} + \lg \frac{n_{\text{с}}}{n_{\text{к}}}$$

Уравнение

Гендерсона-Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{акцептор протона}]}{[\text{донор протона}]}$$

приготовление БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ



1. Смешивание готовых растворов компонентов системы:

-для **кислотной** буферной системы

$$pH = pK_a + \lg (N_c \cdot V_c / N_k \cdot V_k)$$

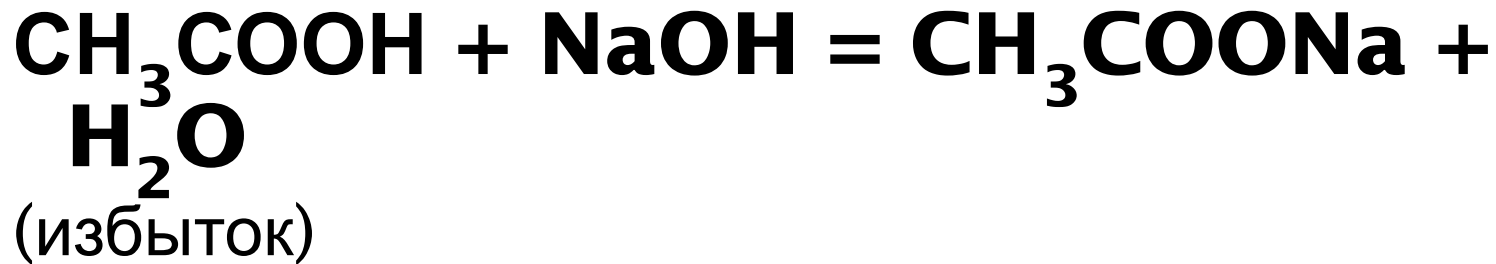
-для **основной** буферной системы

$$pH = 14 - pK_b - \lg (N_c \cdot V_c / N_o \cdot V_o)$$

2. Частичная нейтрализация

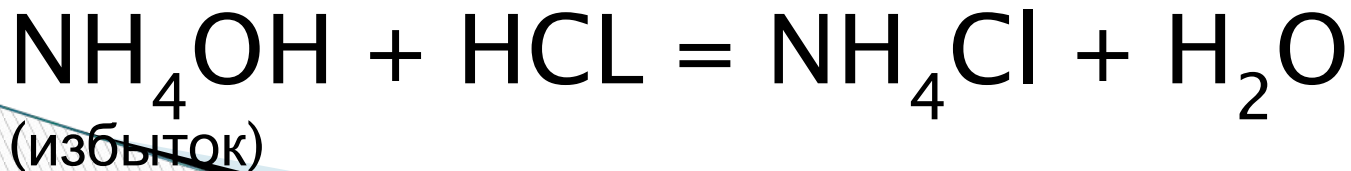
▣ **Кислотный** буфер

$$n_{\text{к-ты}} = n_{\text{щел}} = n_{\text{соли}}$$



$$\text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}}{(N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} - N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}})}$$

▣ **Основной** буфер



$$\text{pH} = 14 - \text{pKв} - \lg \frac{N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}}{(N_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}} - N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}})}$$

БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ

- МЕРА СПОСОБНОСТИ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ ПРОТИВОСТОЯТЬ РЕАКЦИИ СРЕДЫ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ КИСЛОТ ИЛИ ОСНОВАНИЙ
- ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ : МОЛЬ/Л*1 рН

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

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

n – число моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи

V_{буф. р-ра} – объем буферного раствора ,л

ΔpH – изменение pH в результате добавления сильной кислоты или щелочи

БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ ЗАВИСИТ :

От количества компонентов

$$100 \text{ экв сол} / 100 \text{ экв к-ты} = 1$$
$$+ 5 \text{ экв HCL: } 95 / 105 = 0.9$$

$$10 \text{ экв соли} / 10 \text{ экв к-ты} = 1$$
$$+ 5 \text{ экв HCL: } 5 / 15 = 0.33$$

От соотношения количеств

$$50 \text{ экв соли} \setminus 50 \text{ экв к-ты} = 1$$
$$+ 10 \text{ экв NaOH:}$$
$$60 / 40 = 1.5$$




$$80 \text{ экв соли} \setminus 20 \text{ экв к-ты} = 4$$
$$+ 10 \text{ экв NaOH: } 90 / 10 = 9$$

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

ЗОНА БУФЕРНОГО ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ:

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1$$

Максимальная буферная емкость

$C_{\text{соли}} > C_{\text{к-ты}}$  $V_{\text{к}} > V_{\text{щ}}$
 $C_{\text{соли}} < C_{\text{к-ты}}$  $V_{\text{к}} < V_{\text{щ}}$
 $C_{\text{соли}} = C_{\text{к-ты}}$  $V_{\text{к}} = V_{\text{щ}} = V_{\text{макс}}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

$V_{\text{макс}}$ при $\text{pH} = \text{pK}_a$

Для основного буфера:

$V_{\text{макс}}$ при $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b$

□ Для приготовления буферного раствора с **pH = 7.36** и максимальной емкостью необходимо использовать буферный раствор:

1) ацетатный $pK = 4.75$;

2) **фосфатный $pK = 7.21$** ;

3) бикарбонатный $pK = 6.37$.



БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ОРГАНИЗМА

1. Минеральные

бикарбонатная (К)



фосфатная



2. Белковые

белковая

гемоглобиновая

3. Аминокислотные

Относительный вклад буферных систем крови в поддержание в ней протолитического гомеостаза

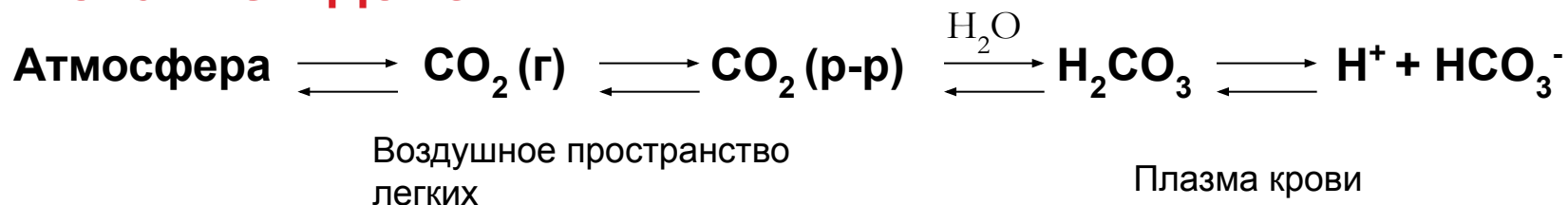
Буферные системы плазмы крови	Относительный вклад, %	Буферные системы эритроцитов	Относительный вклад, %
Гидрокарбонатная HCO_3^- , H_2CO_3	35	Гемоглобиновая Hb^- , HHb , HbO_2^- , HHbO_2	35
Белковая $(\text{Prot})^-$, HProt	7	Гидрокарбонатная HCO_3^- , H_2CO_3	18
Гидрофосфатная HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	1	Гидрофосфатная HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	4
Общий	43	Общий	57

Бикарбонатная буферная система

Состав



Механизм действия



$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKa} (\text{H}_2\text{CO}_3) + \lg \frac{C(\text{NaHCO}_3)}{C(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \\ &= 6,1 + \lg C(\text{HCO}_3^-) - \lg a_{\text{p}}(\text{CO}_2) \end{aligned}$$

p – *альвеолярное* давление углекислого газа

Буферная емкость

Вк = 40 ммоль/л

Вщ = 1-2 ммоль/л

pH крови

$$[\text{HCO}_3^-] = 239 \text{ ммоль/л}$$

$$\alpha \cdot p\text{CO}_2 = 0,0340 \text{ ммрт. столба}$$

$$\text{pH}_{\text{крови}} = 6,11 + \lg \frac{239}{12} = 7,4$$

$$\text{pH}_{\text{крови}} = 6,11 + \lg \frac{20}{1} = 7,4$$

$$[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_2] = 20:1 \quad \Rightarrow \quad \text{Вк} > \text{Вщ}$$

Это отвечает особенностям метаболизма организма:

H_2CO_3 – до **13 моль/сутки**

Серная, фосфорная, молочная и др. нелетучие

– от **0.03 до 0.08 моль/сутки**

$[\text{HCO}_3^-]$ Щелочной резерв крови

Число мл CO_2 , содержащееся в 100 мл крови
(главным образом в виде гидрокарбонатов HCO_3^-)

КОМПОНЕНТЫ КРОВИ



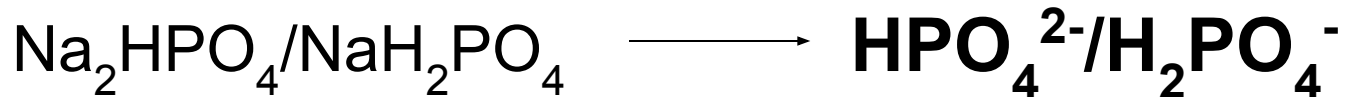
Норма:

50-70 % (по объему)

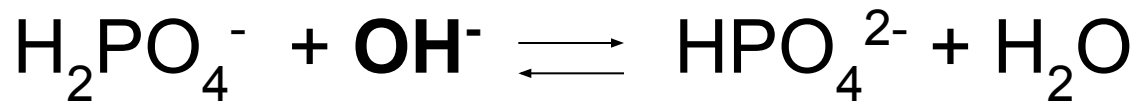
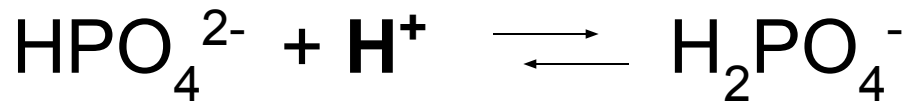
или 25-30 ммоль/л

Фосфатная буферная система

Состав



Механизм действия



$$\text{pH} = \text{pKa} (\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{\mathbf{C}(\text{HPO}_4^{2-})}{\mathbf{C}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

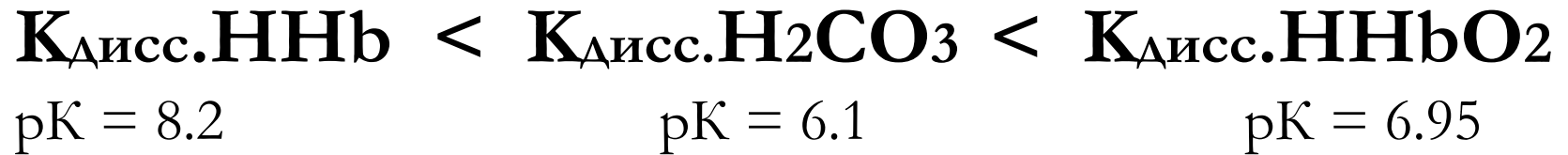
Буферная емкость **Вк** = 1-2 ммоль/л **Вщ** = 0.5 ммоль/л

Сравнение мощности буферных систем крови



Гидрокарбонатная > Белковая > Фосфатная > Аминокислотная

Кооперативное действие буферных систем организма

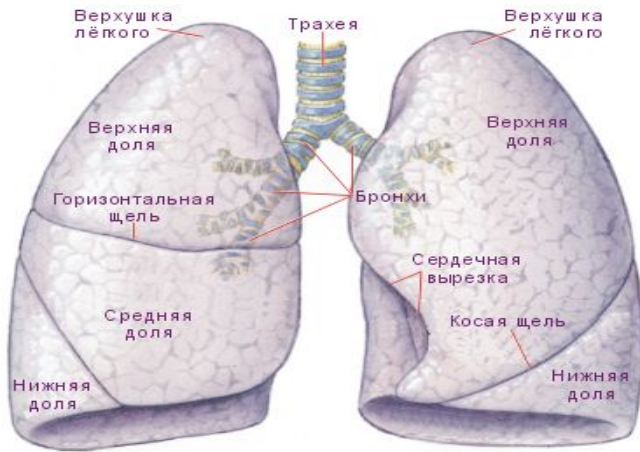


Более сильная кислота вытесняет более слабую
из раствора ее соли

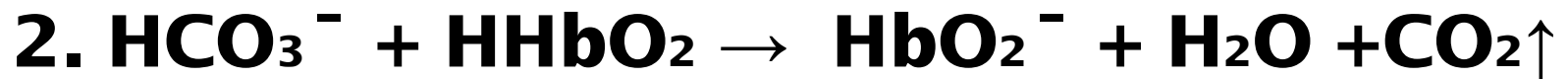
Более сильная **УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА ВЫТЕСНЯЕТ** более слабую
ГЕМОГЛОБИНОВУЮ, пополняя щелочной резерв крови
(концентрацию гидрокарбоната)

Механизм кооперативного действия гемоглобиновой и
бикарбонатной буферных систем тесно **связан с дыхательной**
функцией крови

Совместное действие бикарбонатной и гемоглобиновой буферных систем

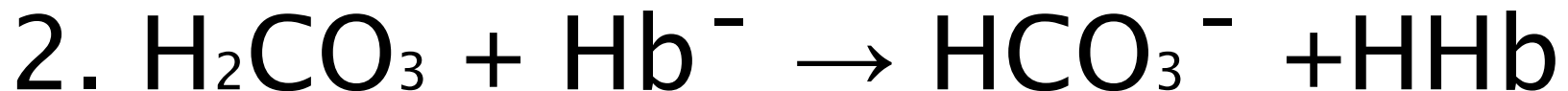
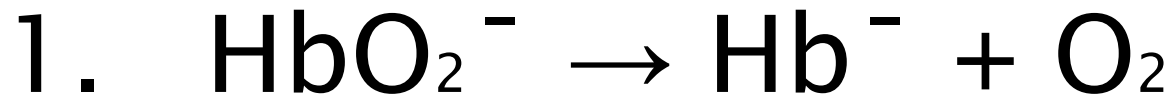
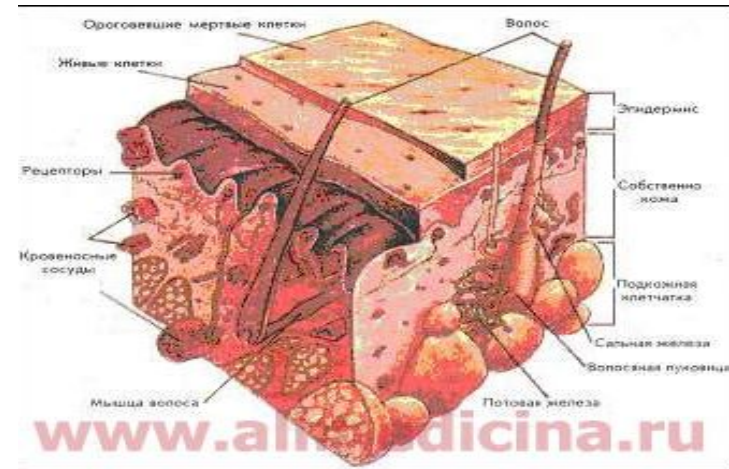


□ **В легких:**



Совместное действие бикарбонатной и гемоглобиновой буферных систем

□ В тканях:



Компенсированный и некомпенсированный ацидоз и алкалоз

Лечение

4% NaHCO₃ или
11% лактат натрия
3.66% трисамин

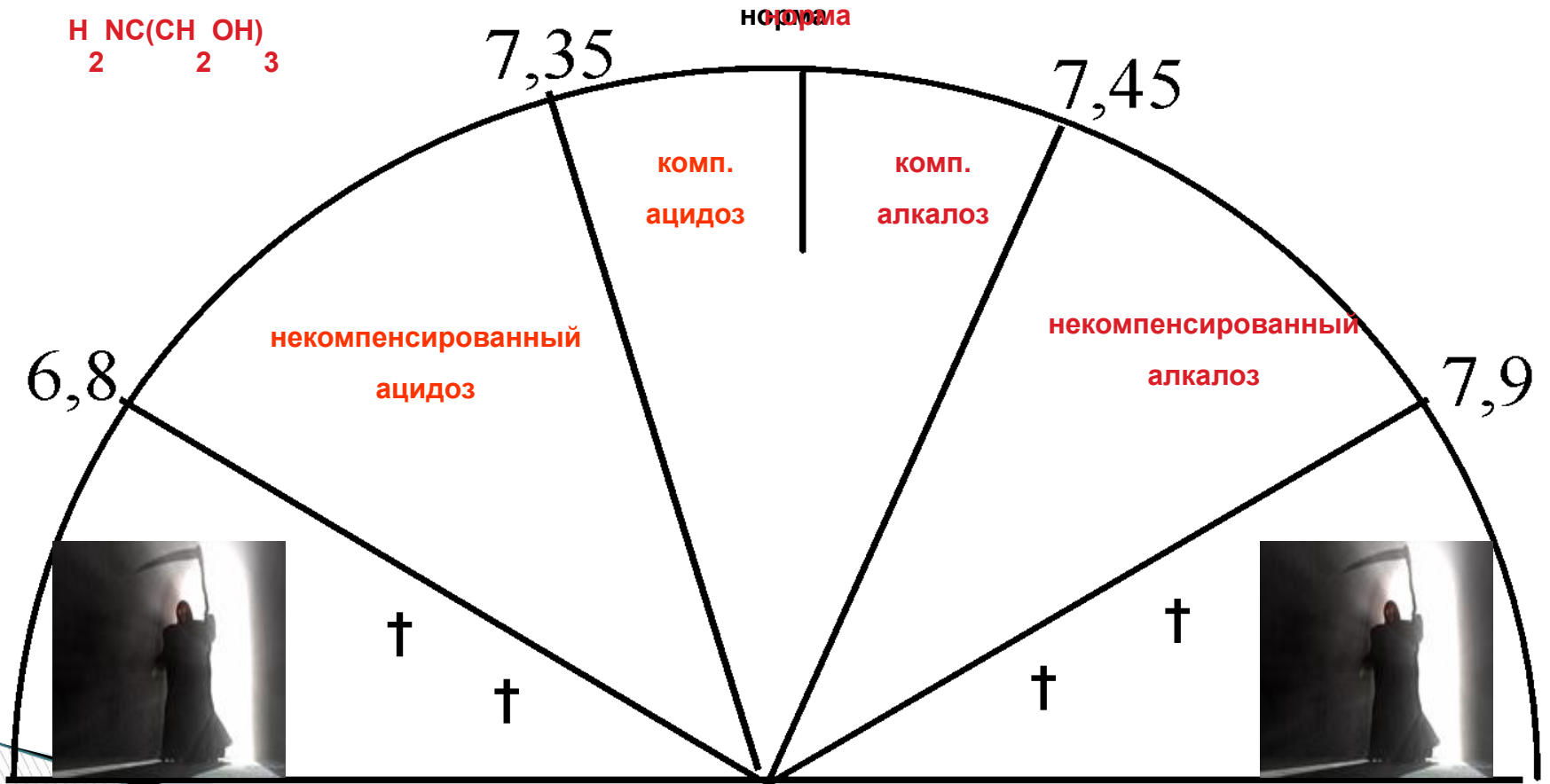


Лечение

5% раствор
аскорбиновой
кислоты.

pH ≈ 7.40

норма



АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

$$B_a < \text{норма}$$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$$pH \approx \text{норма}$$

$$pH < \text{норма}$$

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (M)

$pH \leq \text{норма}$
накопление нелетучих кислот
 $c(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$
 $p(\text{CO}_2) < \text{норма}$
 $BE < \text{норма}$

Причины:

- кислородное голодание тканей;
- нарушение функции почек;
- диарея (понос);
- диабет

[донор
протона] > норма



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЦИДОЗ (P)

$pH \leq \text{норма}$
накопление летучей кислоты (CO_2)
 $c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$
 $p(\text{CO}_2) > \text{норма}$
 $BE > \text{норма}$

Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$V_a >$ норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

pH \approx норма

pH $>$ норма

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (M)

pH \geq норма
удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований

$c(\text{HCO}_3^-) >$ норма
 $p(\text{CO}_2) >$ норма
 $BE >$ норма

Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

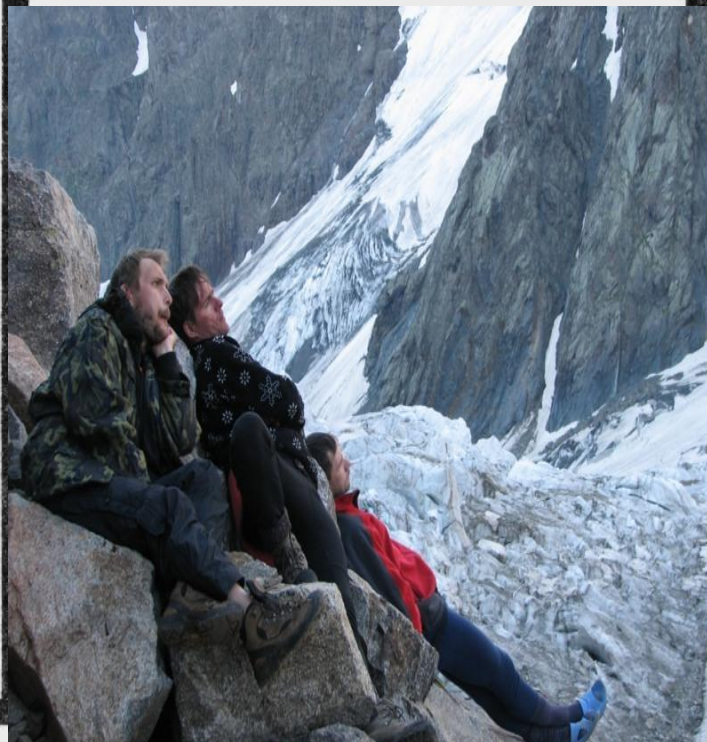
[донор
протона] $<$ норма

РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (P)

pH \geq норма
удаление летучей кислоты (CO_2)
 $c(\text{HCO}_3^-) <$ норма
 $p(\text{CO}_2) <$ норма
 $BE <$ норма

Причины:

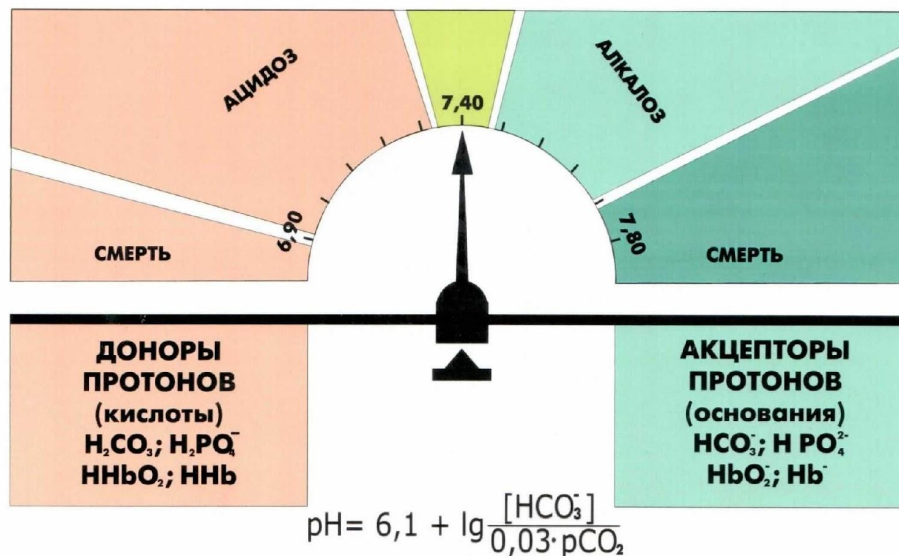
- разрежение воздуха;
- гипервентиляция легких;
- чрезмерное возбуждение дыхательного центра

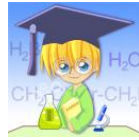


		рН крови	pCO_2 (кислота) мм рт.ст.	$[HCO_3^-]$ (основание) ммоль/л
НОРМА		7,37÷7,43	40±5	24±2,5
АЦИДОЗ	метаболический	меньше 7,35	45÷100	24±2,5
	дыхательный	меньше 7,35	40±5	4÷22
АЛКАЛОЗ	метаболический	больше 7,45	10÷35	24±2,5
	дыхательный	больше 7,45	40±5	26÷40

1 мм рт.ст.=0,133 кПа

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В КРОВИ





Оцените кислотно-основное состояние крови больного на основании следующих показателей:

$p(CO_2) = 55$ мм рт.ст.,

pH плазмы крови = 7,20.

- 1) Ацидоз
- 2) Алкалоз
- 3) Норма

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

