

Протолитическая теория кислот и оснований. Буферные растворы.

Химия

Стоматологический факультет

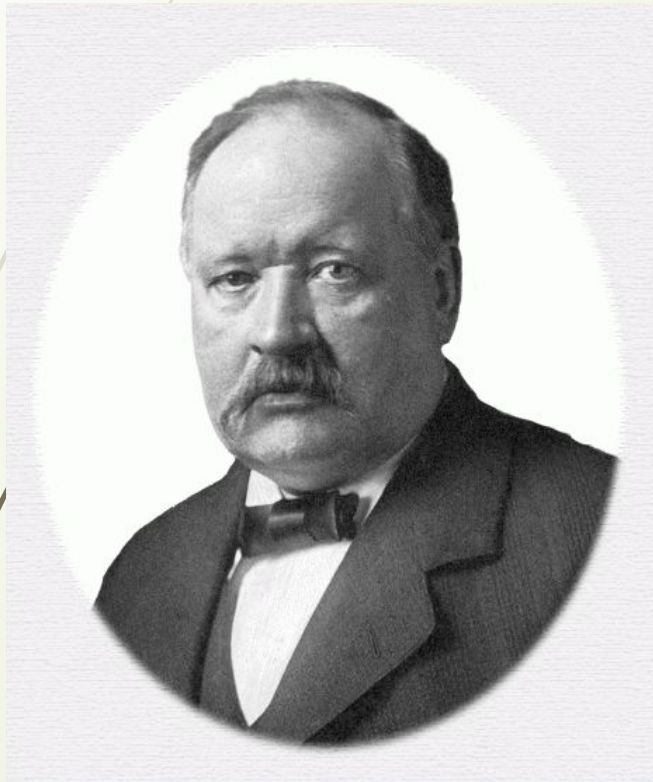
Презентацию подготовила доцент
кафедры общей химии к.х.н. доц. **Р. П. Лелекова**



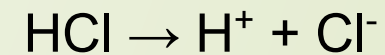
Вопросы для рассмотрения

- Классификация веществ с точки зрения кислотно-основных свойств
- Типы растворителей
- Константа протолиза.
- Классификация буферных систем
- Расчет pH буферных растворов
- Буферное действие, его механизм
- Буферная емкость, факторы ее определяющие

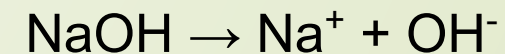
Теория С. Аррениуса (1887 г.)



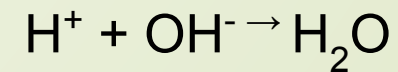
Кислота:



Основание:



Реакция нейтрализации:



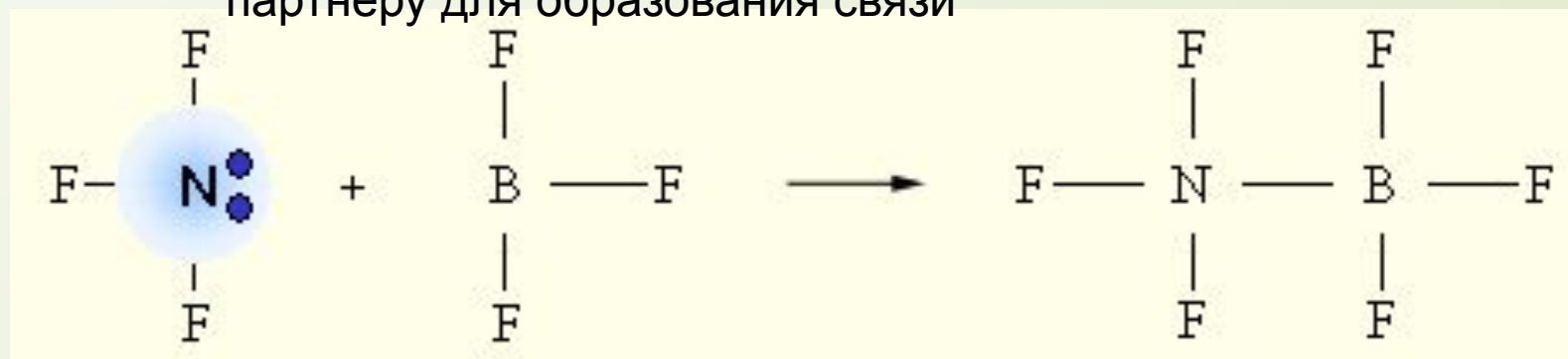
Теория Джилберта Ньютона Льюиса



Кислоты - частицы, имеющие вакантную орбиталь и способные принимать пару электронов

Основания – частицы, имеющие пару электронов для предоставления

партнеру для образования связи



Основание

Кислота

Иоханнес Бренстед



(1879 – 1947)

*Датский химик.
Совместно с Томасом
Лоури в 1923 году пред-
ложил протолитическую
теорию кислот и основа-
ний*




Томас Лоури



(1871 – 1936)

Английский химик



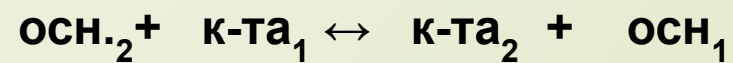
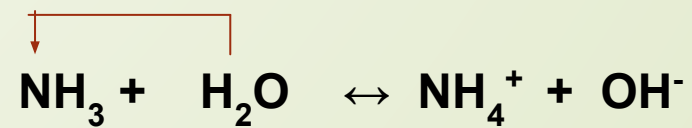
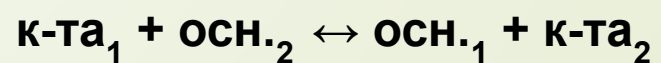
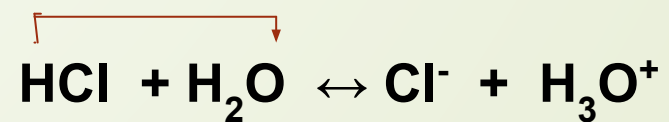
Классификация веществ в свете протолитической теории

- **Кислота** – донор протона (протоген)
- **Основание** – акцептор протона (протофил)
- **Амфолит** – и донор и акцептор протона

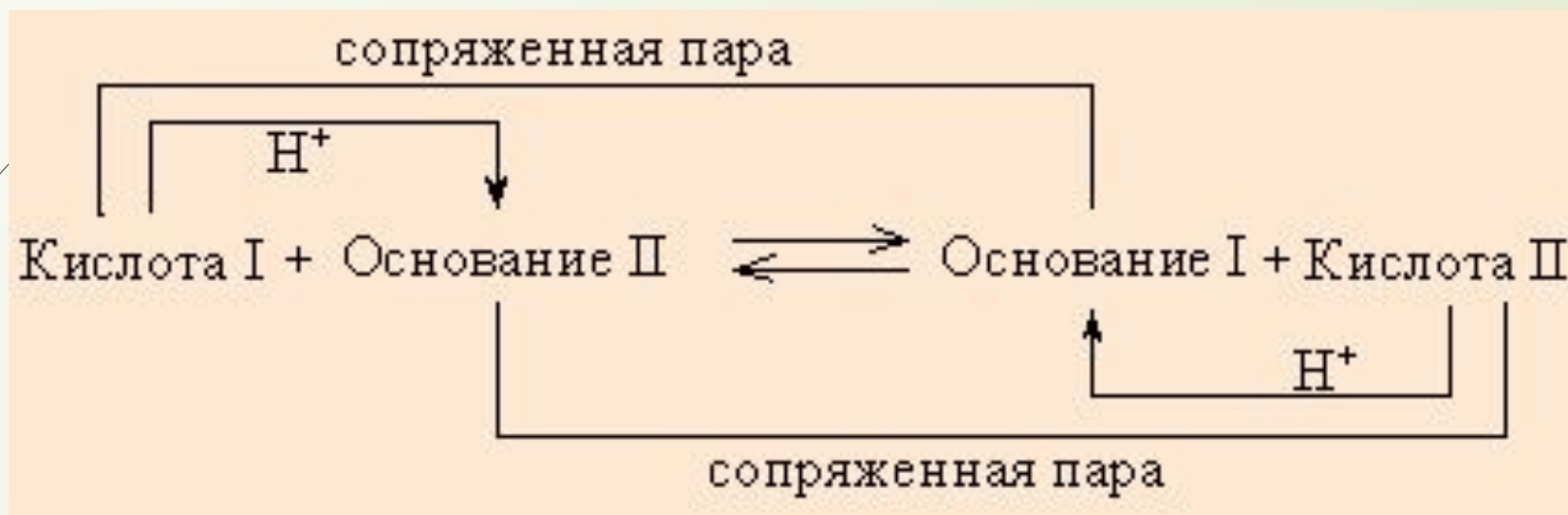
H⁺ - объект конкуренции



Протолитическая реакция



Протолитическое равновесие

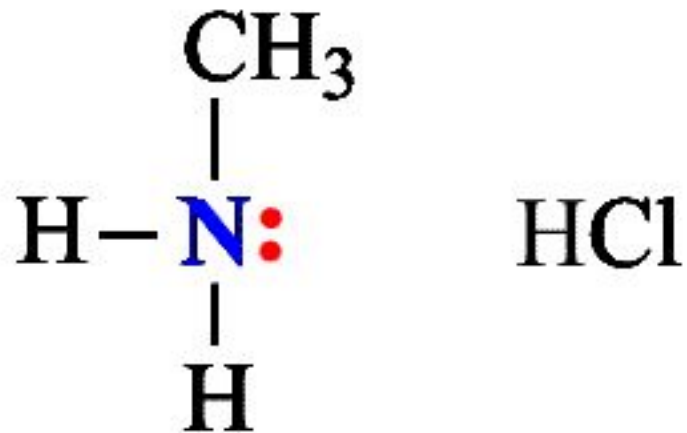


$$K_{\text{к}} \times K_{\text{о}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} =$$
$$= [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O}).$$





Передача протона ОТ КИСЛОТЫ К ОСНОВАНИЮ





Протолитические кислоты

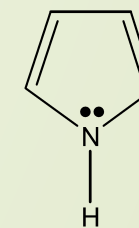
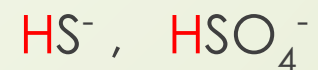
- Нейтральные молекулы



- Катионы

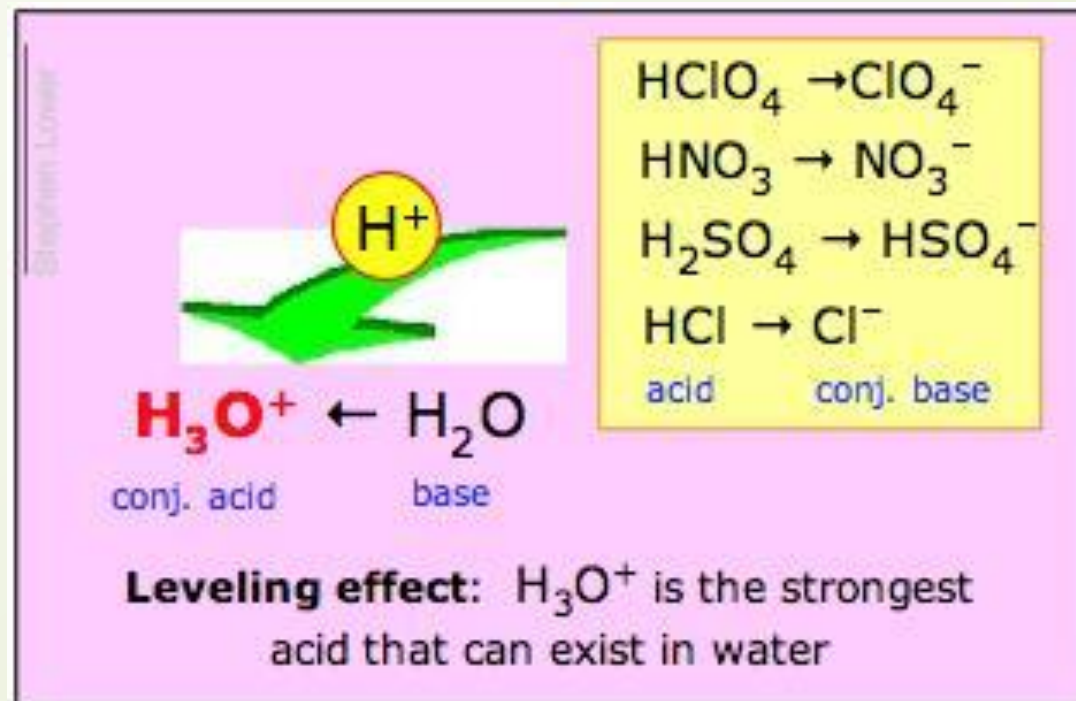


- Анионы



пиррол

Самая сильная протолитическая кислота H_3O^+ (ион гидроксония)



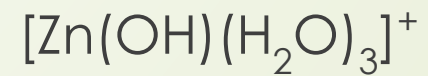


Протолитические основания

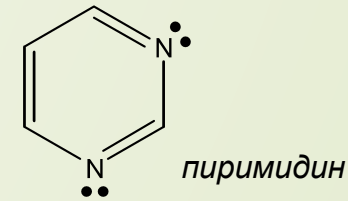
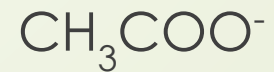
□ Молекулы



□ Катионы

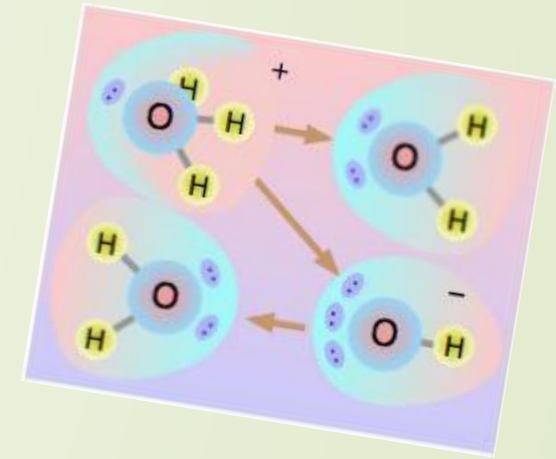
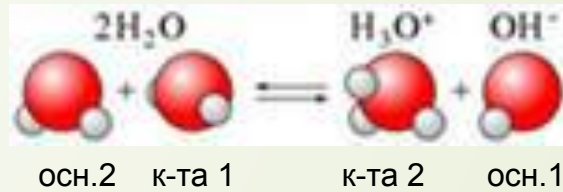


□ Анионы

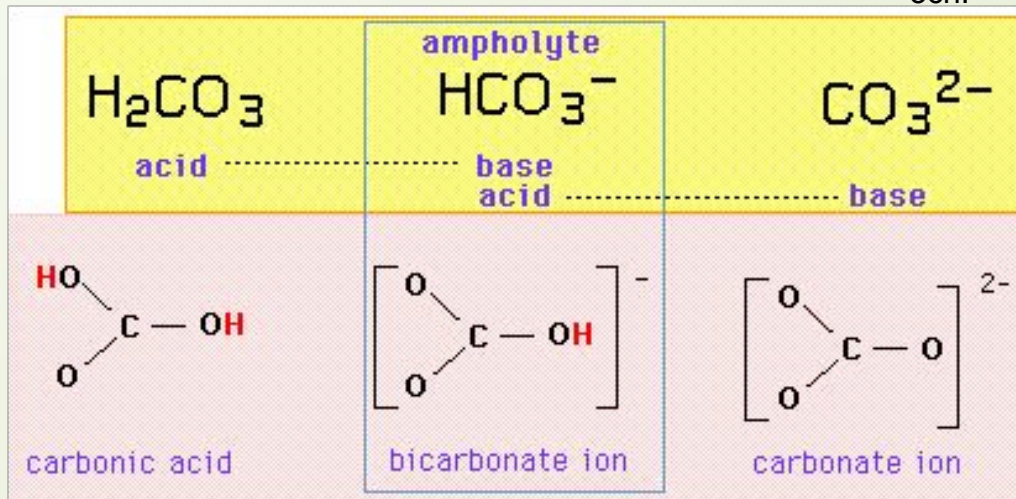
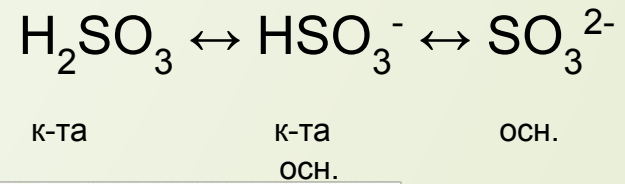


Амфолиты

□ Вода



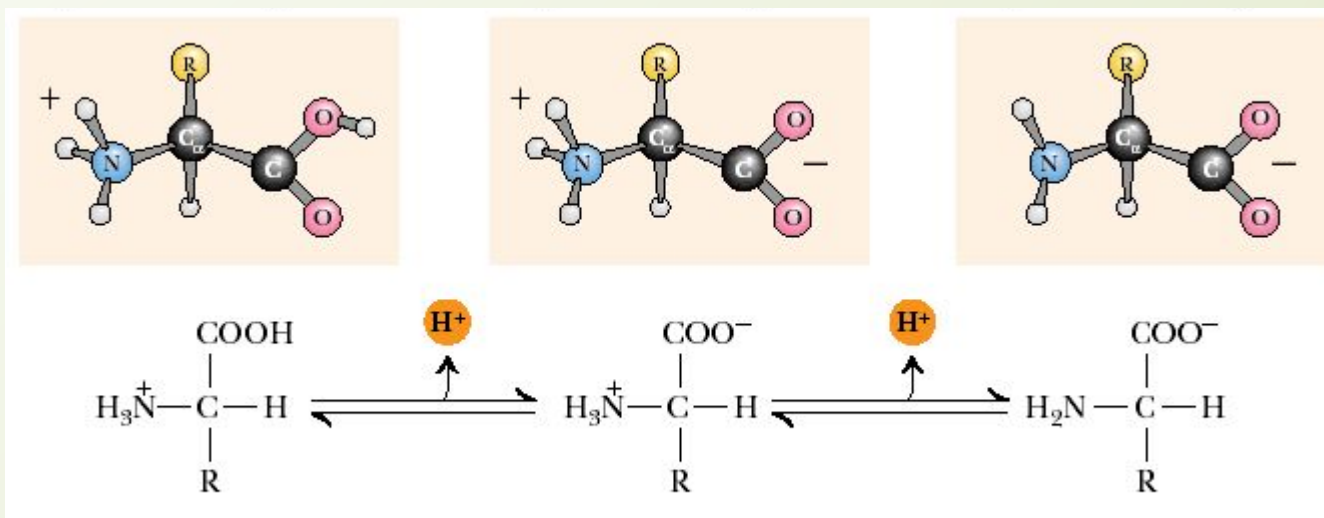
● Кислые анионы



Амфолиты



▪ Аминокислоты



Типы растворителей



- ▣ **Протогенные:** HF, HCl, H₂SO₄, CH₃COOH.
- ▣ **Протофильные:** NH₃, амины R-NH₂, гидразин H₂N-NH₂, пиридин.
- ▣ **Амфипротонные:** вода, аминокислоты, спирты (R-O-H)
- ▣ **Апротонные:** неполярные или слабополярные вещества (C₆H₆ и др.)

Константа протолиза



$$K_{\text{прот.}} = K_a(\text{HA}) / K_a(\text{HB})$$

Константа протолиза выражается отношением
константы ионизации протолитической кислоты (1)
и
константы ионизации сопряженной кислоты (2)

Задача



Рассчитайте константу протолиза реакции взаимодействия ацетатного иона с водой (т.е. реакции гидролиза по аниону).

Решение:



кислота 1

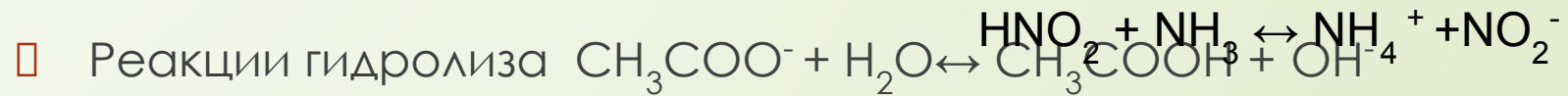
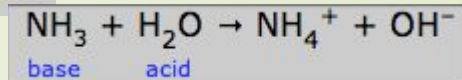
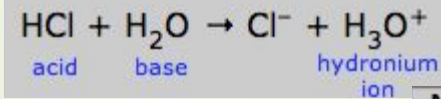
кислота 2

$$K_{\text{протолиза}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \times 10^{-16} / 1,75 \times 10^{-5} = 10^{-11}$$

Константа протолиза много меньше 1, т.е. равновесие реакции гидролиза смещено в левую сторону.

Типы протолитических реакций

- Реакции ионизации
- Реакции моляризации
- Реакции нейтрализации
- Реакции гидролиза
- Реакции аутопротолиза



Буферные растворы

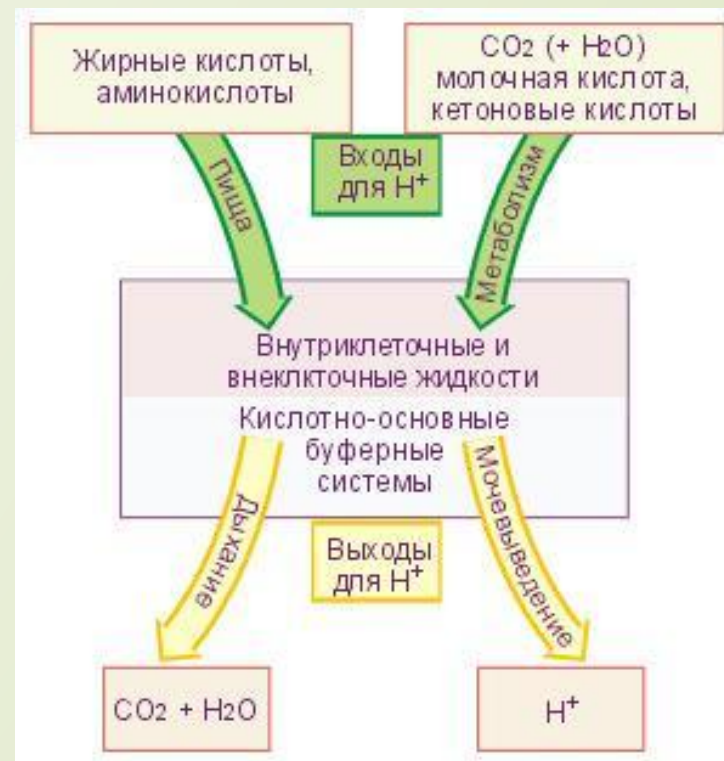


За сутки в организме образуется:

В пересчете на соляную кислоту;
до 20 литров 1 М раствора или 500-700 г HCl


Больше всего образуется угольной кислоты, которая выводится при дыхании.

Но образуются и нелетучие кислоты: серная, фосфорная, молочная и т.д. до 0,1 моль / сутки





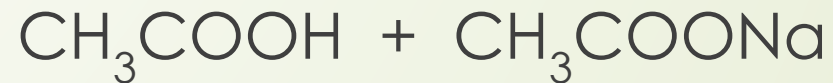
Классификация буферных растворов

- Буферные растворы первого типа
(кислотные)
 - Буферные растворы второго типа
(основные)
- 

Буферные системы первого типа (кислотные)



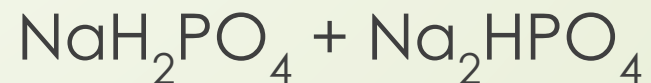
□ *Ацетатная*



□ *Гидрокарбонатная*

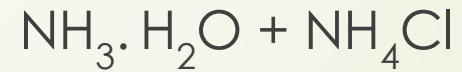


□ *Фосфатная неорганическая*

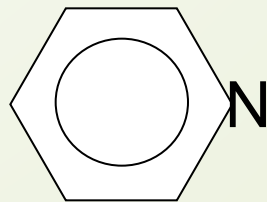


Буферные системы второго типа (основные)

□ Аммиачная

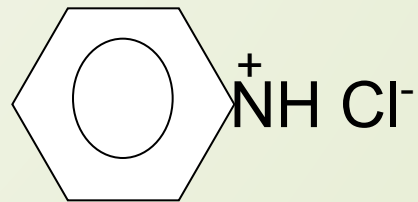


□ Пиридиновая



Пиридин

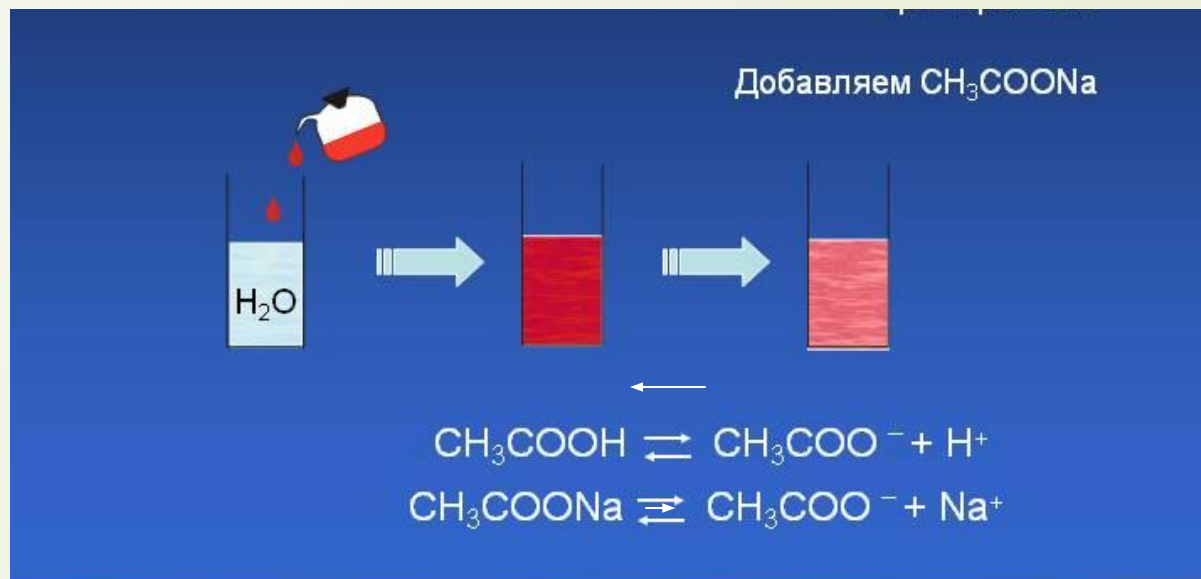
+



Пиридиния хлорид



Смещение равновесия ионизации слабого электролита



Буферные растворы



Уравнения Гендерсона - Гассельбаха

Для расчета pH буферной системы первого типа:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} + \lg \frac{V_{\text{с}}^{\text{э}}}{V_{\text{к}}^{\text{э}}};$$

Для расчета pH буферной системы второго типа:

$$\text{pH} = 14 - \left(\text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{V_{\text{с}}^{\text{э}}}{V_{\text{о}}^{\text{э}}} \right).$$

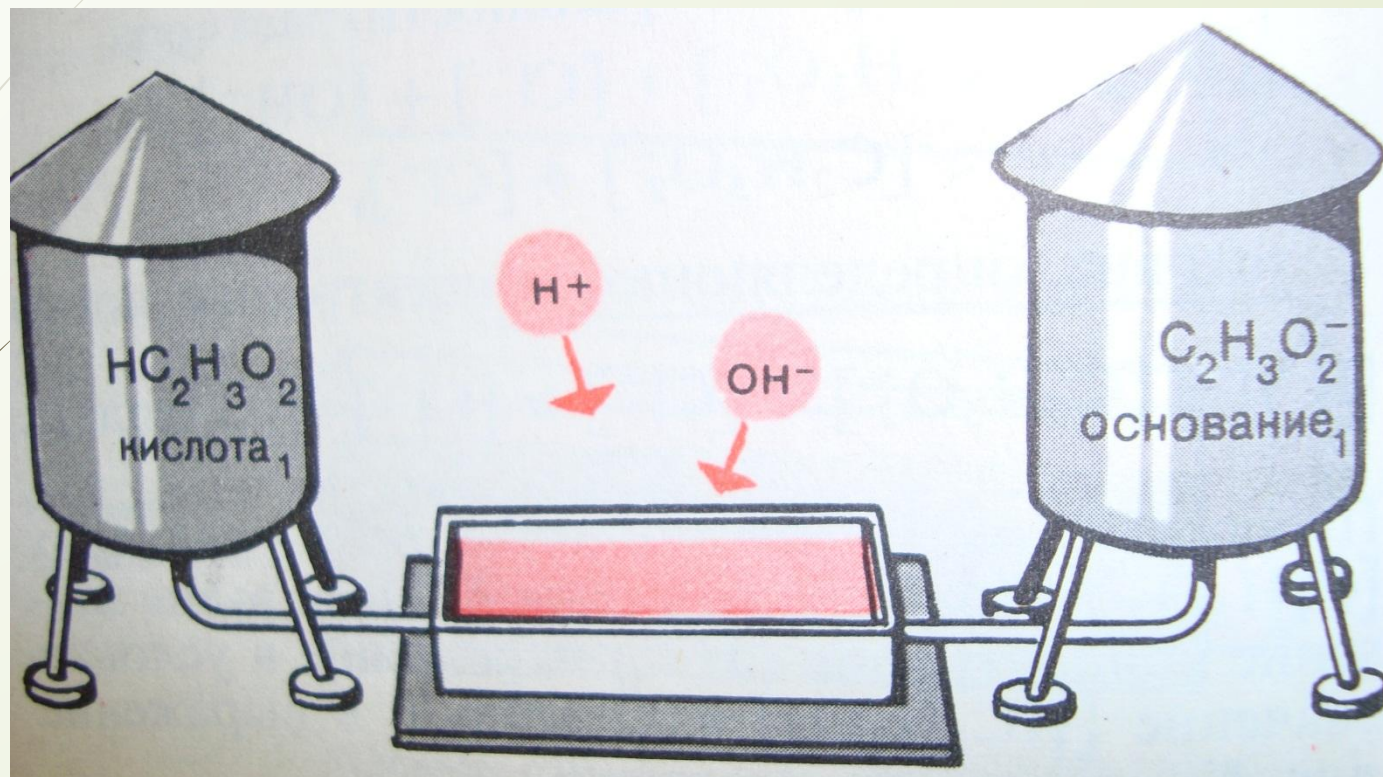
где: $u^{\text{э}} = C^{\text{э}} \times V(\lambda)$ – ЧИСЛО МОЛЬ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Изменение pH ацетатного буферного раствора при разведении

- Исходная концентрация компонентов буферного раствора $c^{\ominus} = 0,1$ моль экв /л
 $pH = 4,62$
- Разведение в 10 раз $c^{\ominus} = 0,01$ моль экв /л
 $pH = 4,67$
- Разведение в 100 раз $c^{\ominus} = 0,001$ моль экв /л
 $pH = 4,74$



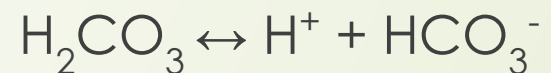
Механизм буферного действия



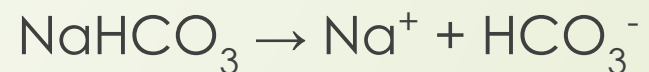
Способность буферной системы сохранять постоянным рН при добавлении небольших количеств сильных кислот и щелочей

Механизм буферного действия

□ Гидрокарбонатная буферная система:



кислота



основание

При добавлении посторонней сильной кислоты:

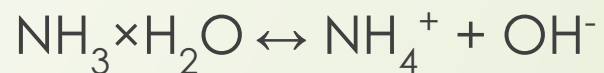


При добавлении постороннего сильного основания:

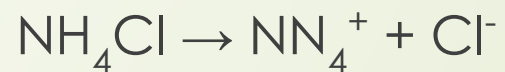


Механизм буферного действия

□ Аммиачная буферная система:



основание

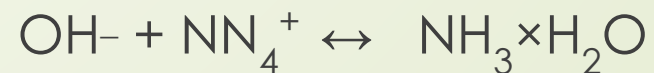


кислота

При добавлении посторонней сильной кислоты:



При добавлении постороннего сильного основания:



Задача 1.

Укажите диапазон значений pH, который способны поддерживать следующие буферные системы: аммиачная, гидрокарбонатная, фосфатная. Покажите механизм буферного действия фосфатной буферной системы.

Решение: $pK_{\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}} = 4,75$;

диапазон рОН 3,75-5,75;

диапазон рН 10,25-8,25;

$pK_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6,35$; диапазон рН 5,35-7,35

$pK_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 7,20$; диапазон рН 6,20-8,20





Задача 2.

Вычислите объемы 0,2М раствора формиата натрия и 0,3М раствора муравьиной кислоты, необходимые для приготовления 250мл буферного раствора с pH=4,25.

Решение: Буферная система первого типа.

$$\lg \frac{V_c}{V_k} = \text{pH} - \text{pK}_{\text{к-ты}} = 4,25 - 3,74 = 0,51; \quad \text{pK}_{\text{к-ты}} = 3,74 \text{ (по справочнику)}$$

Находим число под логарифмом $\frac{c}{c_{\text{эк-ты}}} = 3,24$

$$0,2 V_c / 0,3(250 - V_c) = 3,24;$$

Ответ: $V_c = 207,34$ мл; $V_{\text{к-ты}} = 42,66$ мл

Данная буферная система содержит больше соли, которая выполняет роль протолитического основания, следовательно буферная емкость по кислоте больше.

Задача 3.

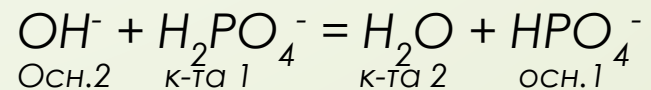
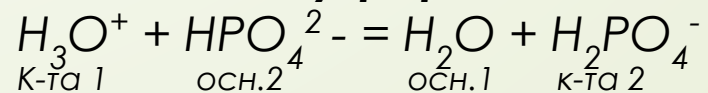
Величину pH раствора необходимо поддерживать приблизительно 6,5. Какую буферную систему следует для этого выбрать: ацетатную, фосфатную или аммиачную? Дайте пояснения. Укажите диапазон буферного отношения компонентов в выбранной буферной системе и механизм ее действия.

Решение:

Следует использовать **фосфатную буферную систему** (см. задачу 1)

Для ацетатной системы диапазон pH : $4,75 \pm 1$.

Механизм буферного действия:



Буферная емкость


□ Выражается числом моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить рН на 1 единицу, моль экв/л.

$$B_a = \frac{v_k}{V_{\text{буф.}} \cdot \Delta \text{pH}}$$

$$B_b = \frac{v_b}{V_{\text{буф.}} \cdot \Delta \text{pH}}$$



Где; $u = C^{\ominus} \times V(\text{л})$ - число моль эквивалентов посторонней сильной кислоты или щелочи



Факторы, определяющие буферную емкость

□ Концентрация компонентов буфера

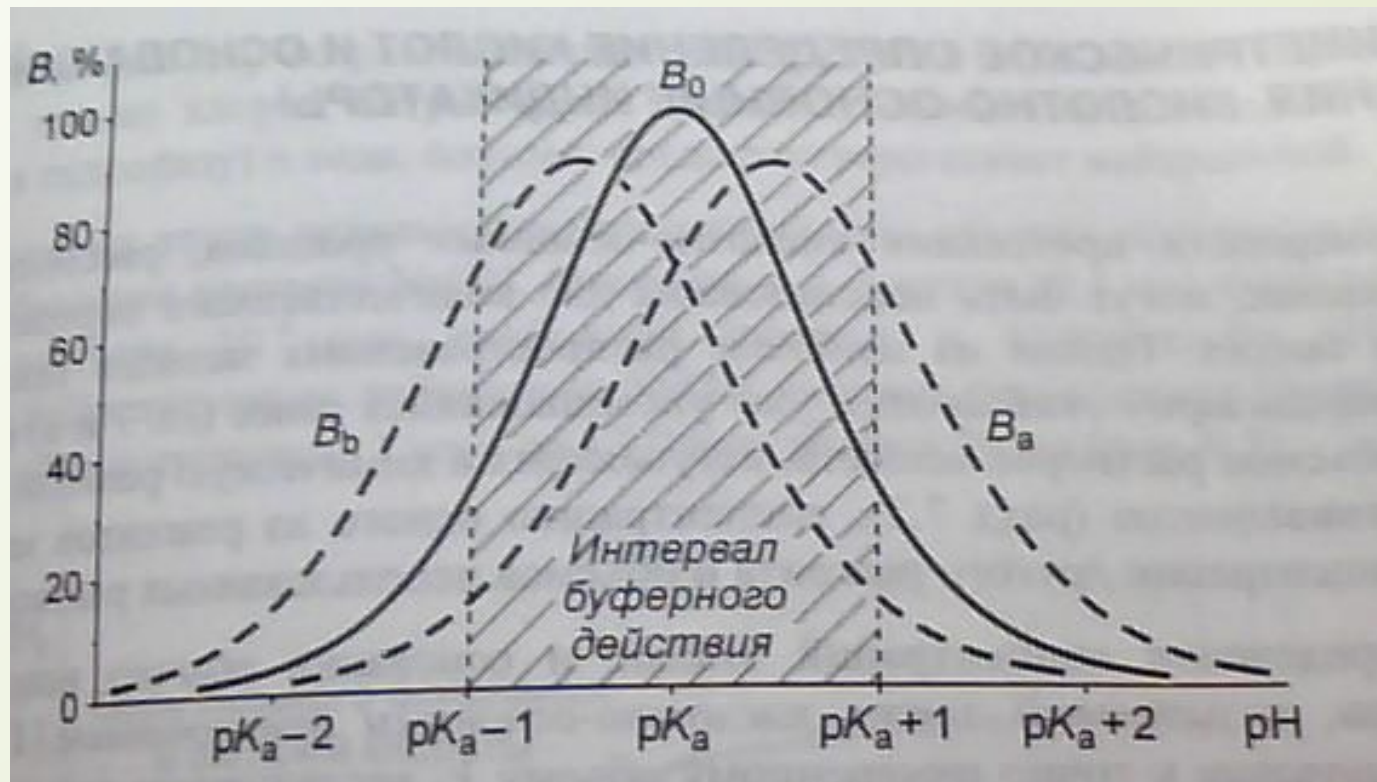
□ Соотношение компонентов:

$V_a = V_b$, если $v_c / v_k = 1$ (1тип); $v_c / v_o = 1$ (2тип)

$V_a > V_b$, если $v_c / v_k > 1$ (1тип); $v_c / v_o < 1$ (2тип)

$V_a < V_b$, если $v_c / v_k < 1$ (1тип); $v_c / v_o > 1$ (2тип)

Зависимость буферной емкости от соотношения компонентов буфера



Задача 4.

- Рассчитайте буферную емкость крови по кислоте, если при добавлении 20 мл 0,05 н HCl к 100 мл крови водородный показатель изменился на 0,2.

□ **Решение:**

$$V_a = \frac{V_k}{V_{\text{буф.}} \cdot \Delta \text{pH}} = (0,02 \times 0,05) / (0,2 \times 0,1) = 0,05 \text{ моль экв/л}$$

Наиболее мощными буферными системами крови являются гемоглобиновая и оксигемоглобиновая. Действуют также белковая, гидрокарбонатная и фосфатная буферные системы.

Благодарю за внимание к теме!

