

# Протолитическая теория кислот и оснований. Буферные растворы.

Химия

Стоматологический факультет

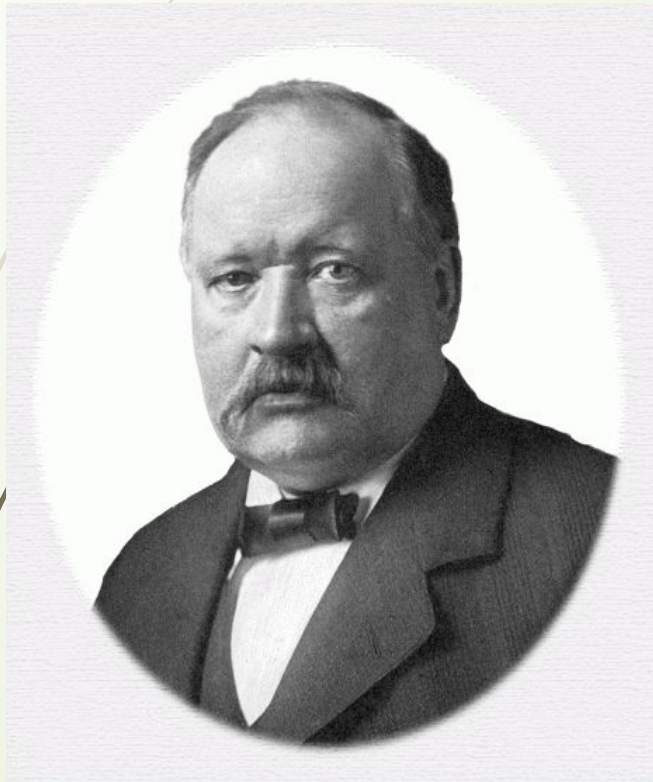
Презентацию подготовила доцент  
кафедры общей химии к.х.н. доц. **Р. П. Лелекова**



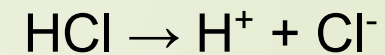
# Вопросы для рассмотрения

- 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

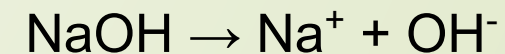
# Теория С. Аррениуса (1887 г.)



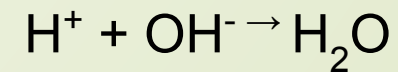
*Кислота:*



*Основание:*



*Реакция нейтрализации:*



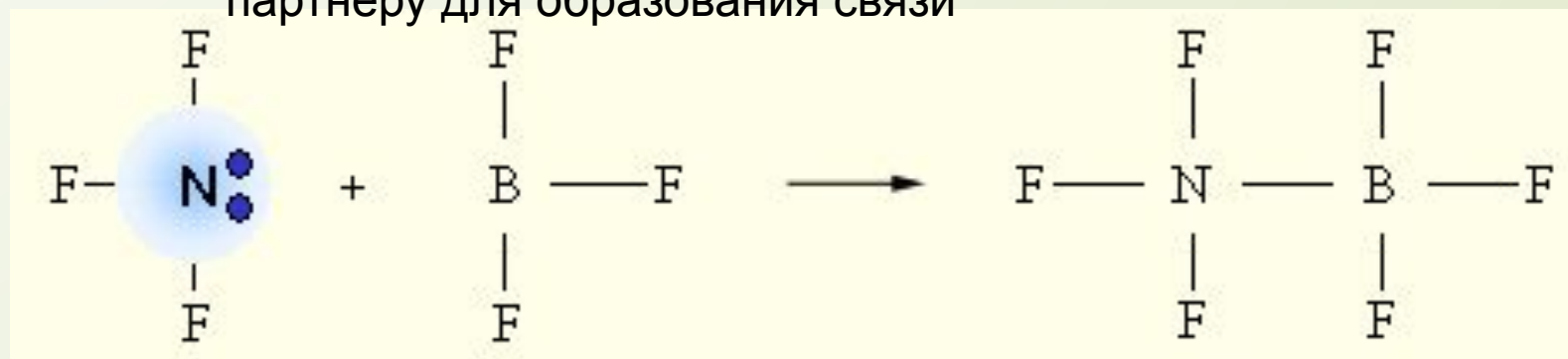
# Теория Джилберта Ньютона Льюиса



**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*



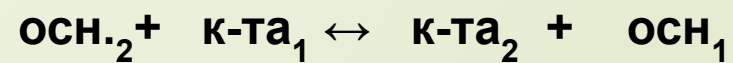
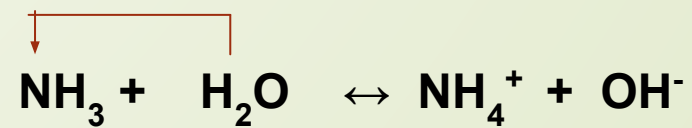
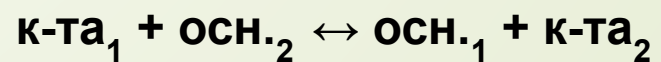
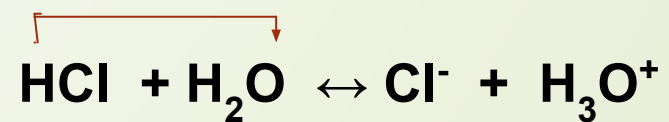
# Классификация веществ в свете протолитической теории

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

**H<sup>+</sup> - объект конкуренции**

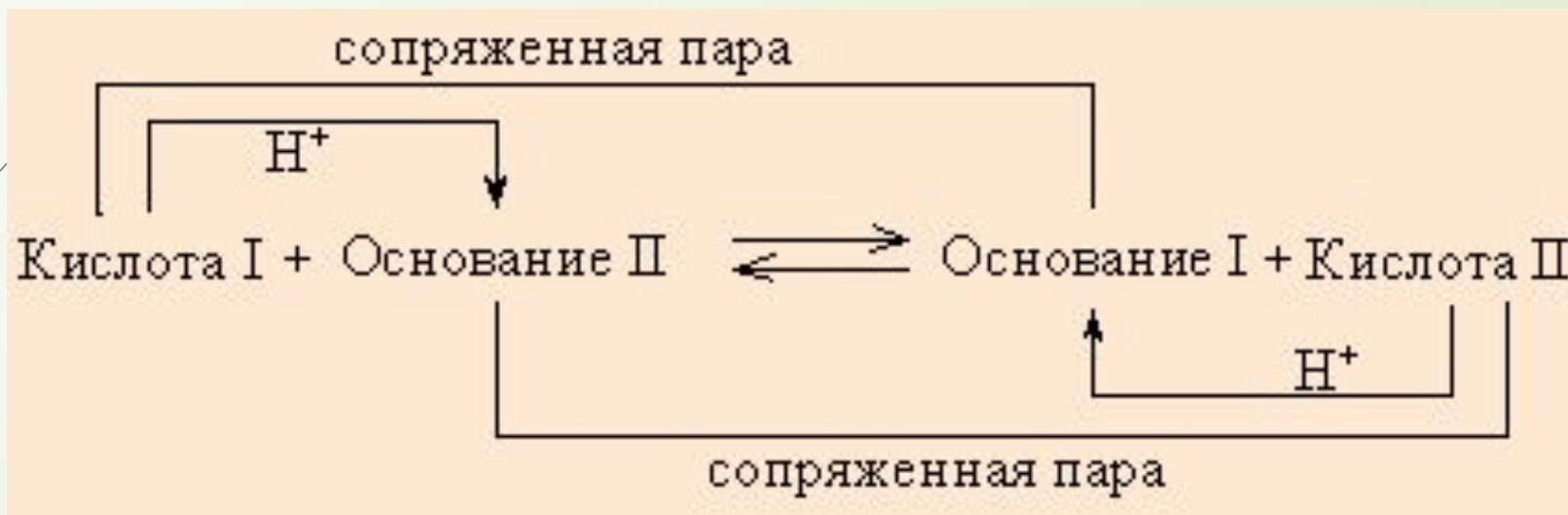


# Протолитическая реакция





# Протолитическое равновесие

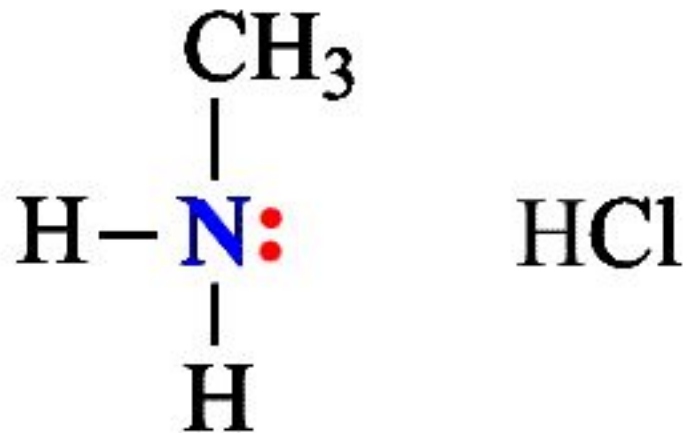


$$K_{\text{к}} \times K_{\text{о}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} =$$
$$= [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O}).$$





# Передача протона ОТ КИСЛОТЫ К ОСНОВАНИЮ



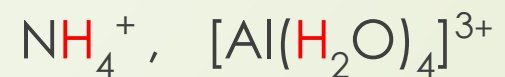


# Протолитические кислоты

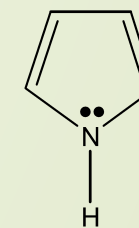
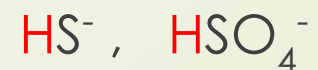
- Нейтральные молекулы



- Катионы

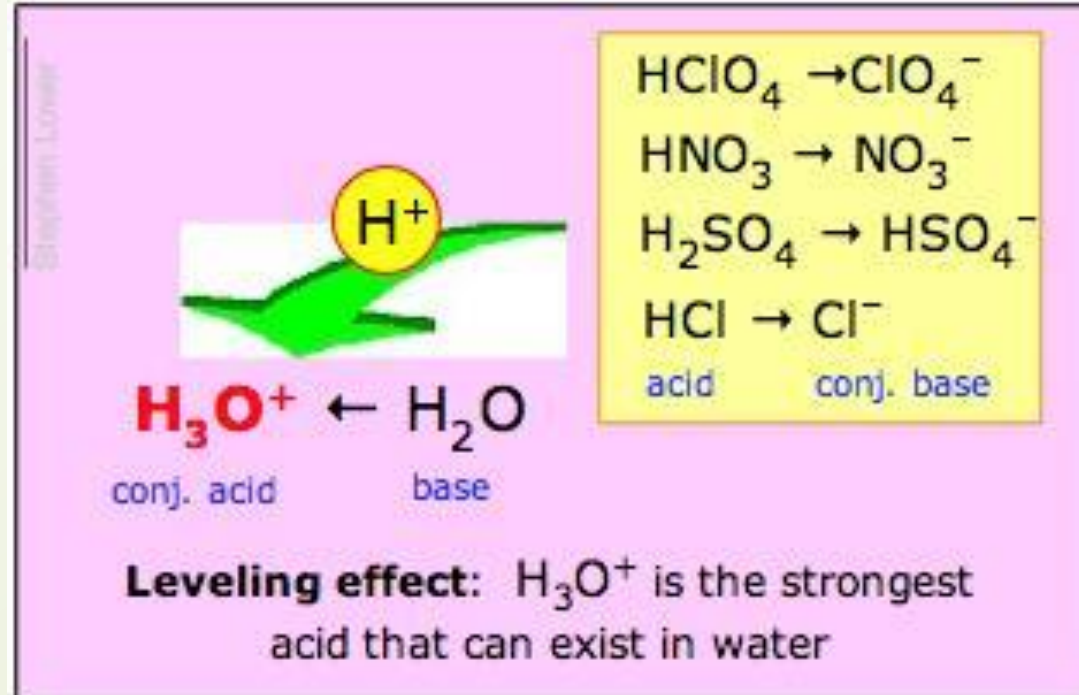


- Анионы



пиррол

# Самая сильная протолитическая кислота $\text{H}_3\text{O}^+$ (ион гидроксония)



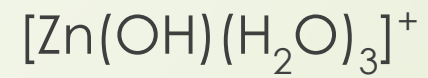


# Протолитические основания

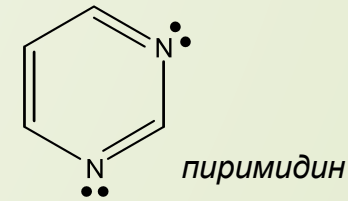
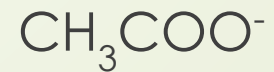
□ Молекулы



□ Катионы

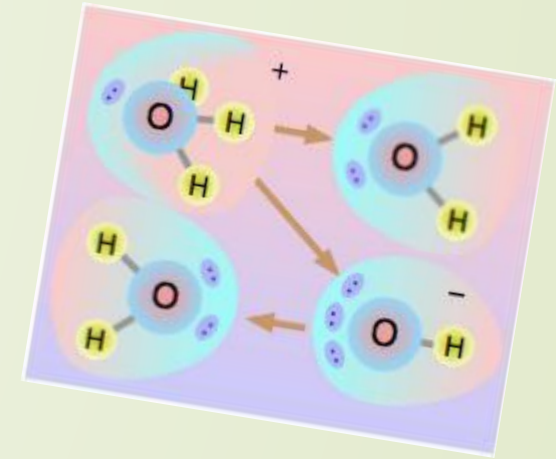
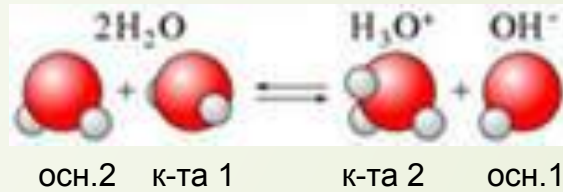


□ Анионы

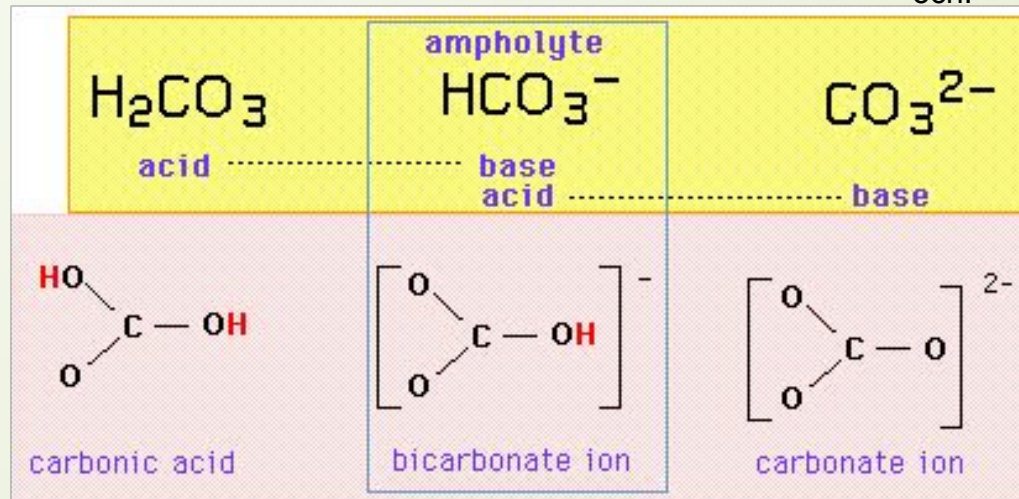
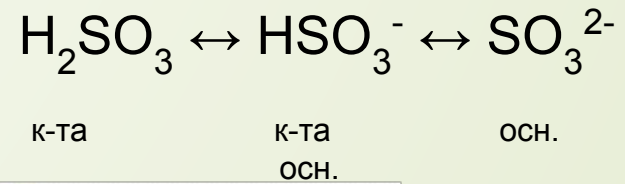


# Амфолиты

□ Вода



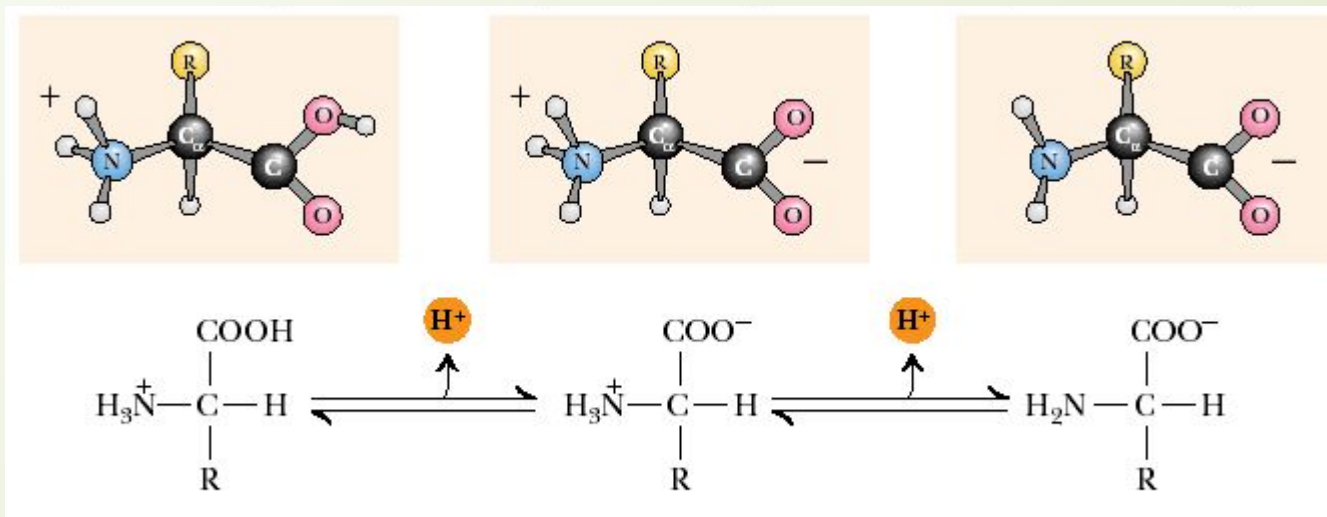
● Кислые анионы



# Амфолиты



## ▪ Аминокислоты



# Типы растворителей



- ▣ **Протогенные:** HF, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH.
- ▣ **Протофильные:** NH<sub>3</sub>, амины R-NH<sub>2</sub>, гидразин H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>, пиридин.
- ▣ **Амфипротонные:** вода, аминокислоты, спирты (R-O-H)
- ▣ **Апротонные:** неполярные или слабополярные вещества (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и др.)



# Константа протолиза



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

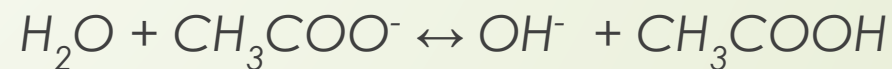
Константа протолиза выражается отношением  
константы ионизации протолитической кислоты (1)  
и  
константы ионизации сопряженной кислоты (2)

# Задача



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

Решение:



кислота 1

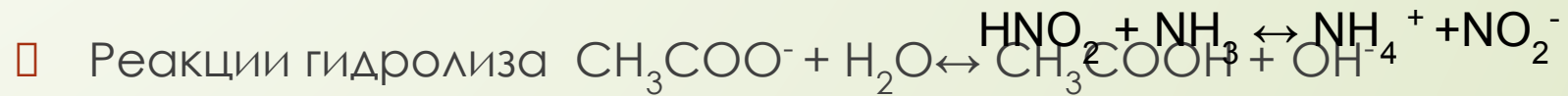
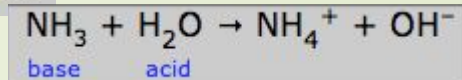
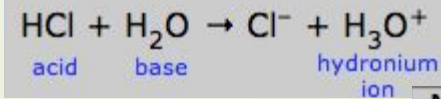
кислота 2

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

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

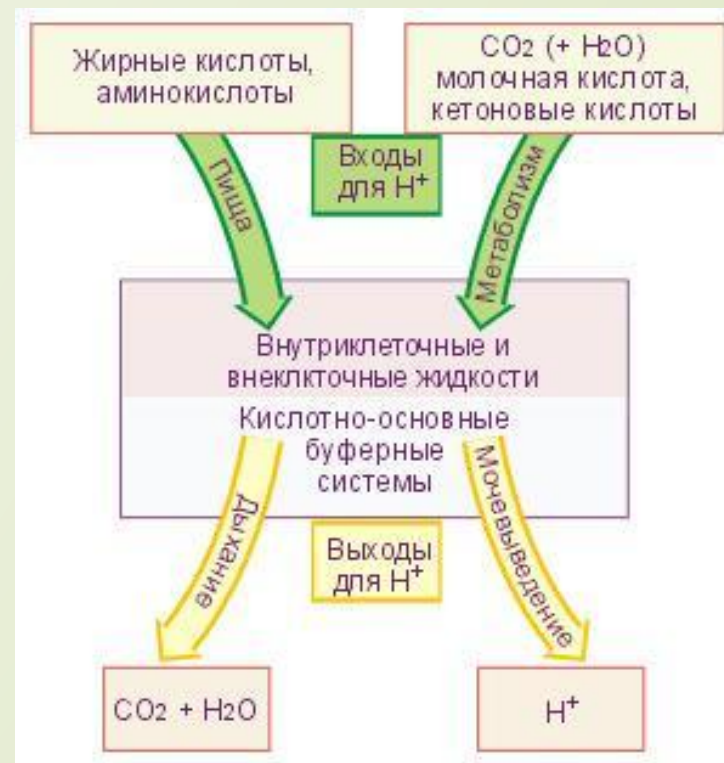


За сутки в организме образуется:

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





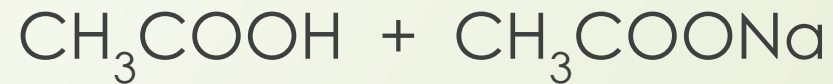
# Классификация буферных растворов

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

# Буферные системы первого типа (кислотные)



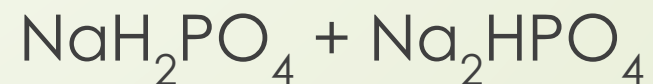
□ *Ацетатная*



□ *Гидрокарбонатная*

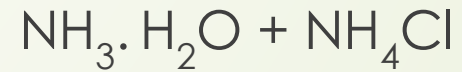


□ *Фосфатная неорганическая*

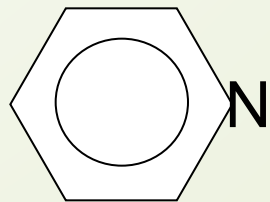


# Буферные системы второго типа (основные)

□ Аммиачная

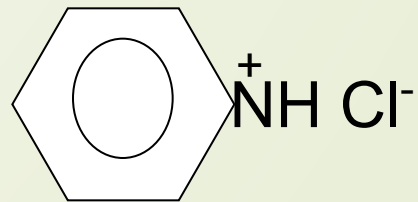


□ Пиридиновая



Пиридин

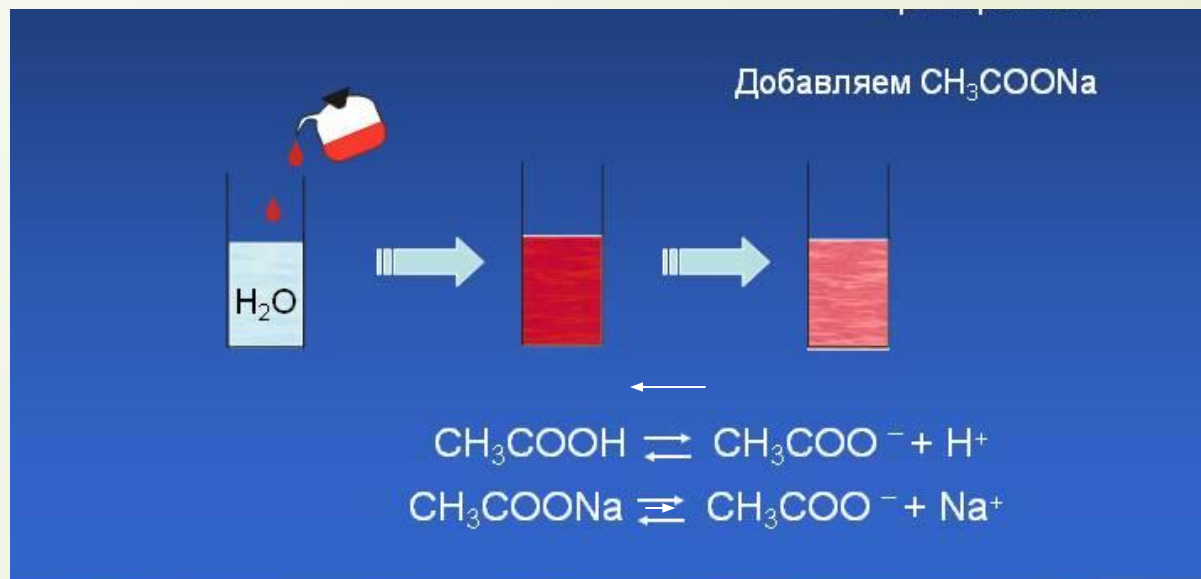
+



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:*

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

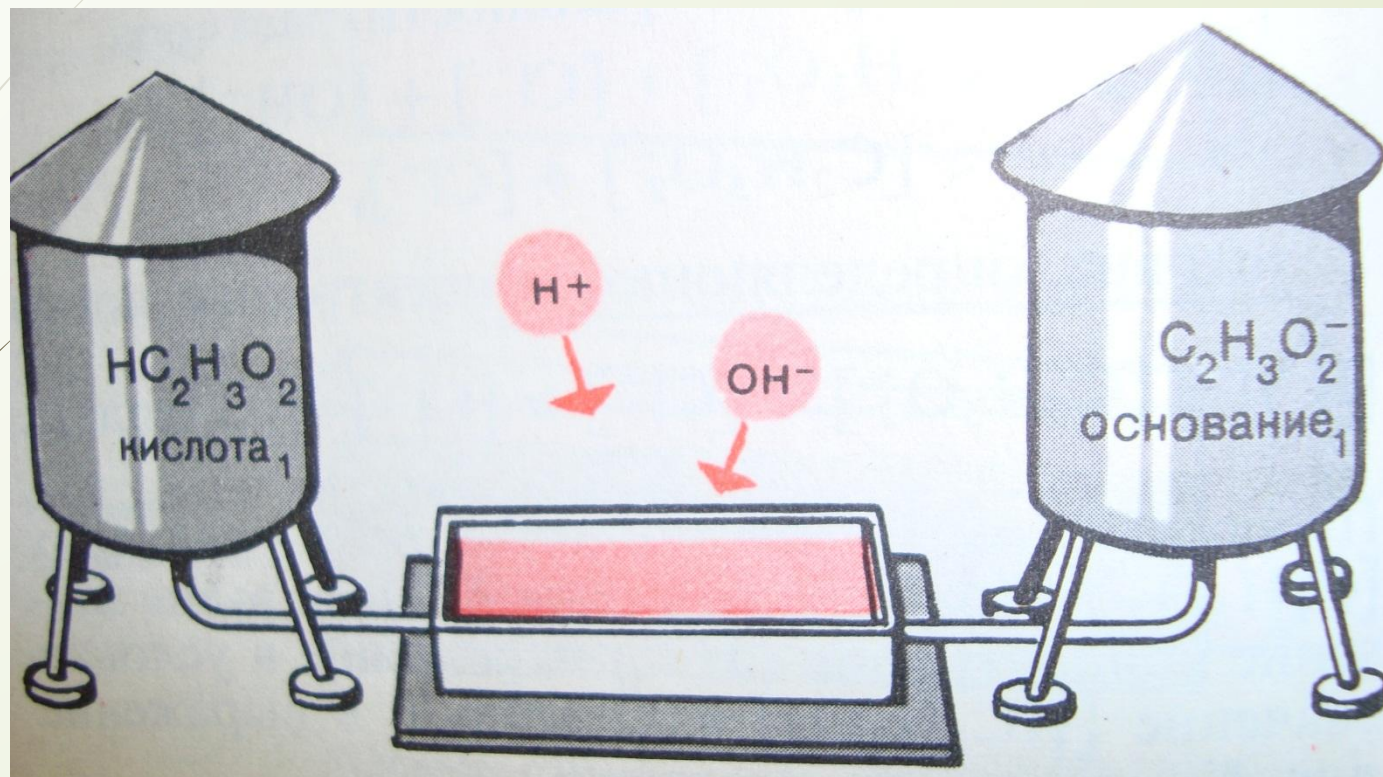
где:  $u^{\text{э}} = C^{\text{э}} \times V(\lambda)$  – число моль эквивалентов

# Изменение рН 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  
 $pH = 4,74$



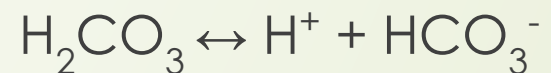
# Механизм буферного действия



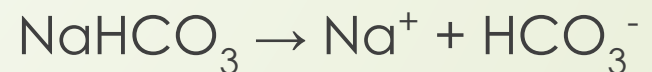
Способность буферной системы сохранять постоянным рН при добавлении небольших количеств сильных кислот и щелочей

# Механизм буферного действия

□ Гидрокарбонатная буферная система:



кислота



основание

При добавлении посторонней сильной кислоты:

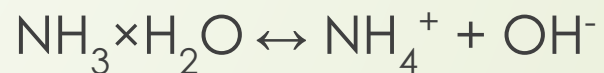


При добавлении постороннего сильного основания:

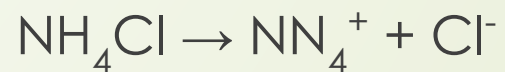


# Механизм буферного действия

□ Аммиачная буферная система:



основание

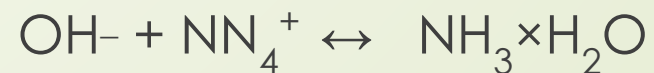


кислота

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.

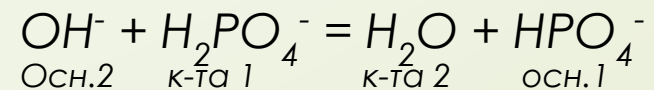
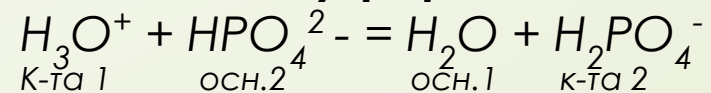
Величину pH раствора необходимо поддерживать приблизительно 6,5. Какую буферную систему следует для этого выбрать: ацетатную, фосфатную или аммиачную? Дайте пояснения. Укажите диапазон буферного отношения компонентов в выбранной буферной системе и механизм ее действия.

### 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

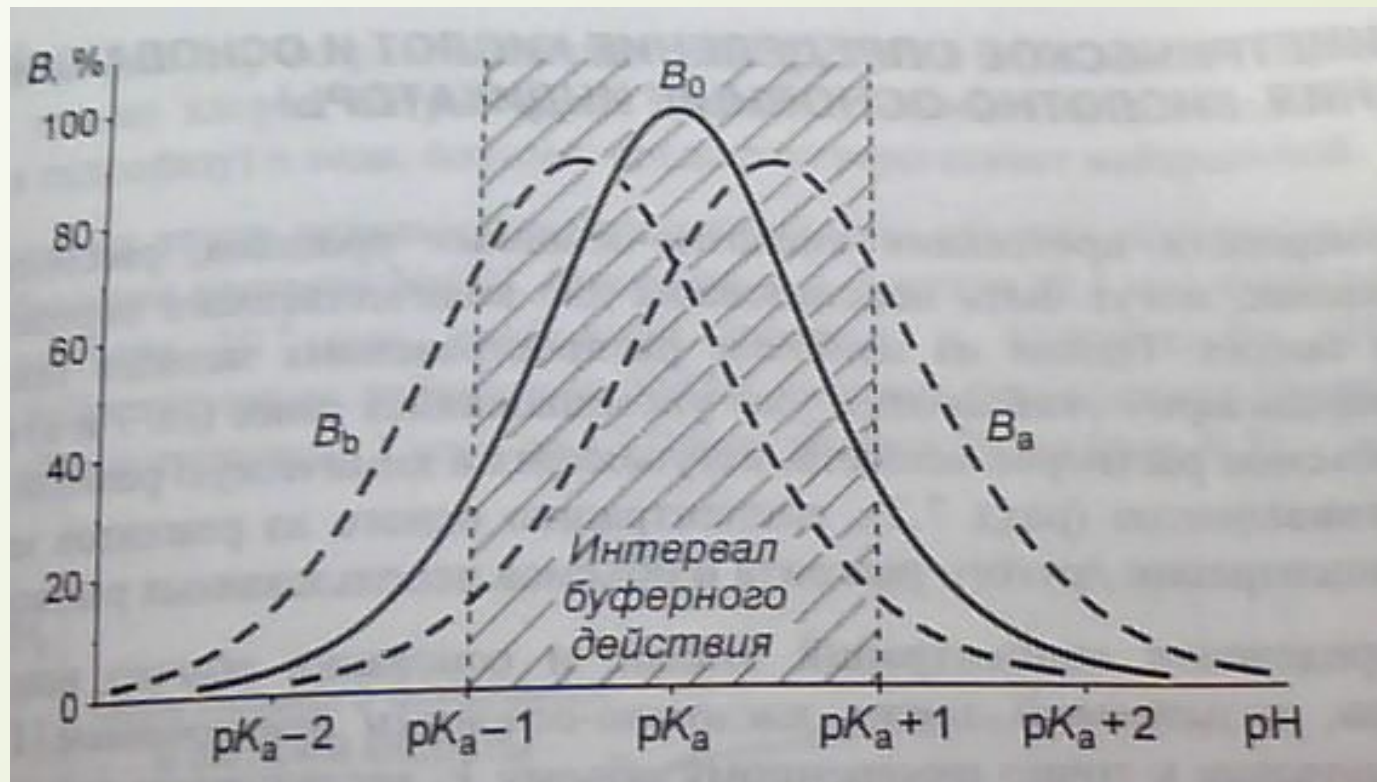
□ Соотношение компонентов:

$V_a = V_b$ , 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!

