

Кафедра хімії та фармації

Навчальна дисципліна «Медична хімія»

Лекція 1

**КИСЛОТНО-ОСНОВНІ
РІВНОВАГИ
В БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМАХ**

ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Розчини електролітів. Електроліти в організмі людини Електролітична дисоціація.
2. Ступінь дисоціації й константа дисоціації слабких електролітів. Властивості розчинів сильних електролітів
- 3.. Водно-електролітний баланс в організмі людини
4. Дисоціація води. Водневий показник рН. Гідроліз солей. Ступінь гідролізу

- Найважливіша властивість живих організмів - підтримання кислотно-основного гомеостазу (homoios - однорідний, постійний; stasis - стан).
- **постійність рН біологічних рідин в тканинах і органах.**

Значення рН крові характеризується високою постійністю:

венозна кров рН = 7.36- 7,38,

артеріальна кров рН = 7,4.

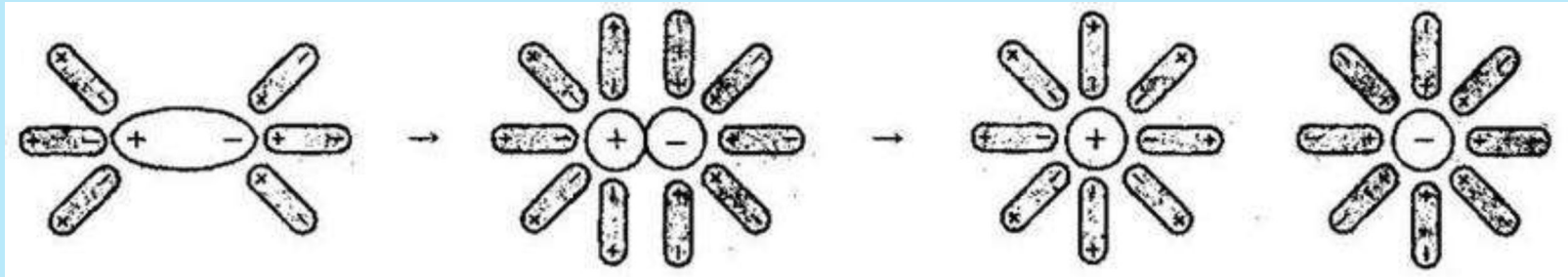
Слина 6,75 (6,35-6,85)

Кислотно-основна рівновага в життєдіяльності організму

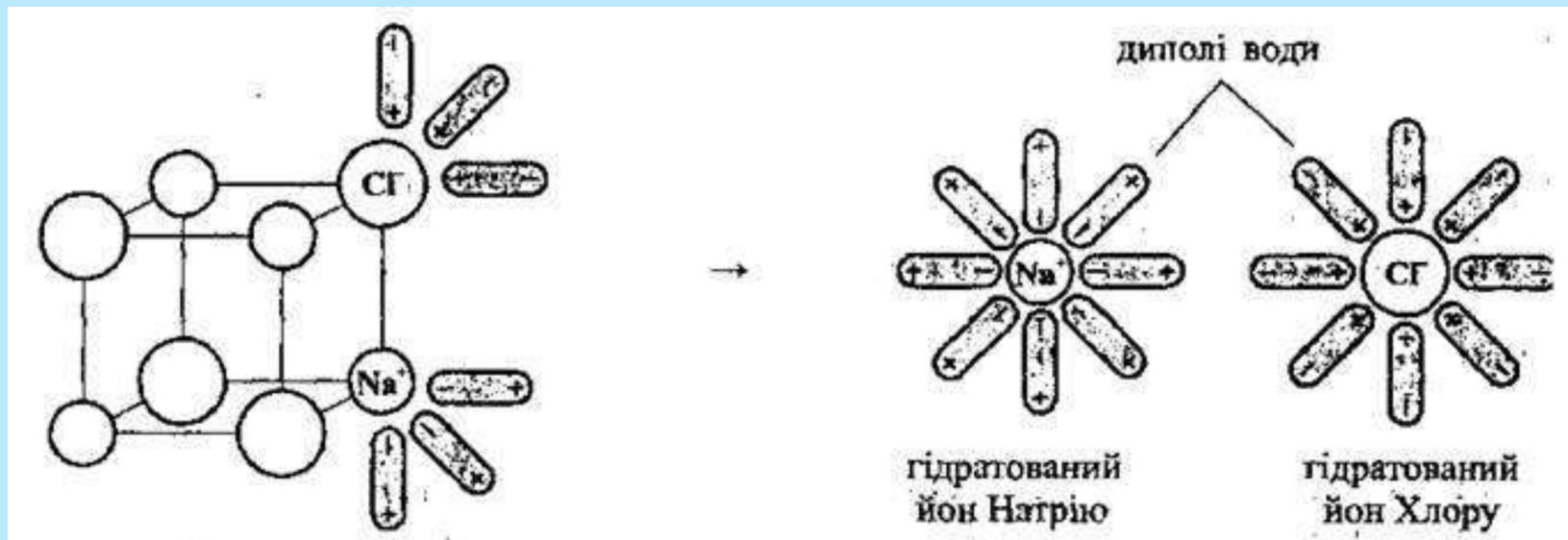
Електролітами називаються речовини, водні розчини яких мають електричну провідність.

Процес розпаду електролітів на йони під впливом молекул води називається електролітичною дисоціацією

Дисоціація полярних молекул (диполь-дипольний механізм).



Дисоціація електролітів з йонним типом зв'язку (йон-дипольний механізм).



Процес електролітичної дисоціації оборотний:



Число позитивних йонів дорівнює числу негативних йонів

У рідких середовищах організму в макрокількостях перебувають протони Гідрогену, гідроксид-йони, від концентрації яких залежить кислотність (pH) рідких середовищ.

Існують також і поліамфоліти, що містять у собі як карбоксильну групу, так і аміногрупу. Їх електролітична дисоціація у водному розчині протікає як за типом основ, так і за типом кислот.

Головні положення теорії електролітичної дисоціації

а) при розчиненні у воді електроліти дисоціюють (розпадаються на позитивно і негативно заряджені частинки (йони); при цьому сума позитивних і негативних зарядів однакова (розчин залишається електронейтральним);

б) під впливом електричного струму катіони рухаються до катода (негативно заряджений електрод), а аніони до анода (позитивно заряджений електрод);

Головні положення теорії електролітичної дисоціації

- в) атоми і йони відрізняються за фізичними, хімічними і біологічними властивостями;
- г) не всі електроліти в однаковій мірі розпадаються на йони, що залежить від природи електроліту, концентрації, характеру розчинника і температури.

ступінь дисоціації

- Для кількісної характеристики співвідношення дисоційованих і недисоційованих молекул електроліту за даних умов використовують поняття **ступінь дисоціації** (α) - відношення кількості молекул електроліту, які розпалися на йони (n) до загальної кількості молекул у розчині (N):

$$\alpha = n_{\text{дис}} / N$$

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяються на слабкі електроліти, середньої сили й сильні.

При розчиненні у воді молекули одних речовин розпадаються повністю на йони (мають йонний чи сильно полярний ковалентний зв'язок). Такі речовини називаються **сильними електролітами** $\alpha > 30\%$ (NaCl, HCl, NaOH, HNO₃ та ін.

Електролітична дисоціація багатьох інших речовин (CH₃COOH, NH₄OH, H₂S та ін.) за тих самих умов не доходить до кінця. Процес виявляється оборотним. мають ковалентний неполярний або малополярний зв'язок. Такі речовини називаються **слабкими електролітами** $\alpha < 3\%$

H₂SO₃, H₃PO₄ - **електроліти середньої сили** - $3\% < \alpha < 30\%$

Ступінь електролітичної дисоціації (α) можна визначити за осмотичним тиском, підвищенням або зниженням температури кипіння чи замерзання розчину.

Відношення експериментально встановлених значень цих величин до обчислених теоретично за рівняннями для розчинів неелектролітів показує, у скільки разів число частинок у розчині електроліту більше загального числа розчинених молекул.

Ступінь електролітичної дисоціації залежить від концентрації: чим вища концентрація електроліту, тим менша ступінь дисоціації й навпаки. У розведеному розчині оцтової кислоти йонам не заважають сили електростатичного притягання і для цього випадку застосуємо *закон діючих мас*

Рівняння константи дисоціації:

$$K_p = K_d = [\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

Константа електролітичної дисоціації (K_d) – інша кількісна характеристика слабких електролітів, вона виступає мірою сили електролітів. Чим вище її значення, тим більша концентрація йонів у порівнянні з концентрацією молекул електроліту, що не розпалися на йони.

Взаємозв'язок між константою дисоціації (K_d), ступенем дисоціації (α) і молярною концентрацією електроліту в розчині (c) для бінарного електроліту математично обґрунтував **Оствальд**. Це виражається рівнянням:

$$K_d = c\alpha^2 / 1-\alpha$$

Для слабких електролітів величина α дуже мала й тому $(1 - \alpha) \rightarrow 1$, тоді математичне рівняння закону Оствальда спрощується:

$$K_d = c\alpha^2 \quad \text{або} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

Ступінь дисоціації слабких бінарних електролітів зворотно пропорційна кореню квадратному з їх концентрації

Ступінь дисоціації збільшується зі зменшенням концентрації, тобто з розведенням розчину. При нескінченно великому розведенні електроліт повністю дисоціює ($\alpha = 1$).

Властивості розчинів сильних електролітів

Сильні електроліти дисоціюють повністю навіть у концентрованих розчинах. Властивості сильних електролітів не підкоряються закону діючих мас.

Американський учений Г. Льюїс запропонував замість істинної концентрації йонів брати ефективну концентрацію, що називається активністю (a).

Активність – це концентрація реального розчину. Зв'язок між активністю й концентрацією виражається наступним співвідношенням:

$$a = Cf$$

де f – коефіцієнт активності – величина, що показує наскільки активність (a) відрізняється від аналітичної концентрації (C), тобто міра відмінності реального розчину від ідеального.

Значення коефіцієнтів активності можна визначати експериментально або розрахувати теоретично. Для розрахунку було запропоновано багато різних рівнянь. Одне з них – рівняння Дебая-Гюккеля – має вигляд:

$$\lg f_{\pm} = -0,5 z^2 \sqrt{I}$$

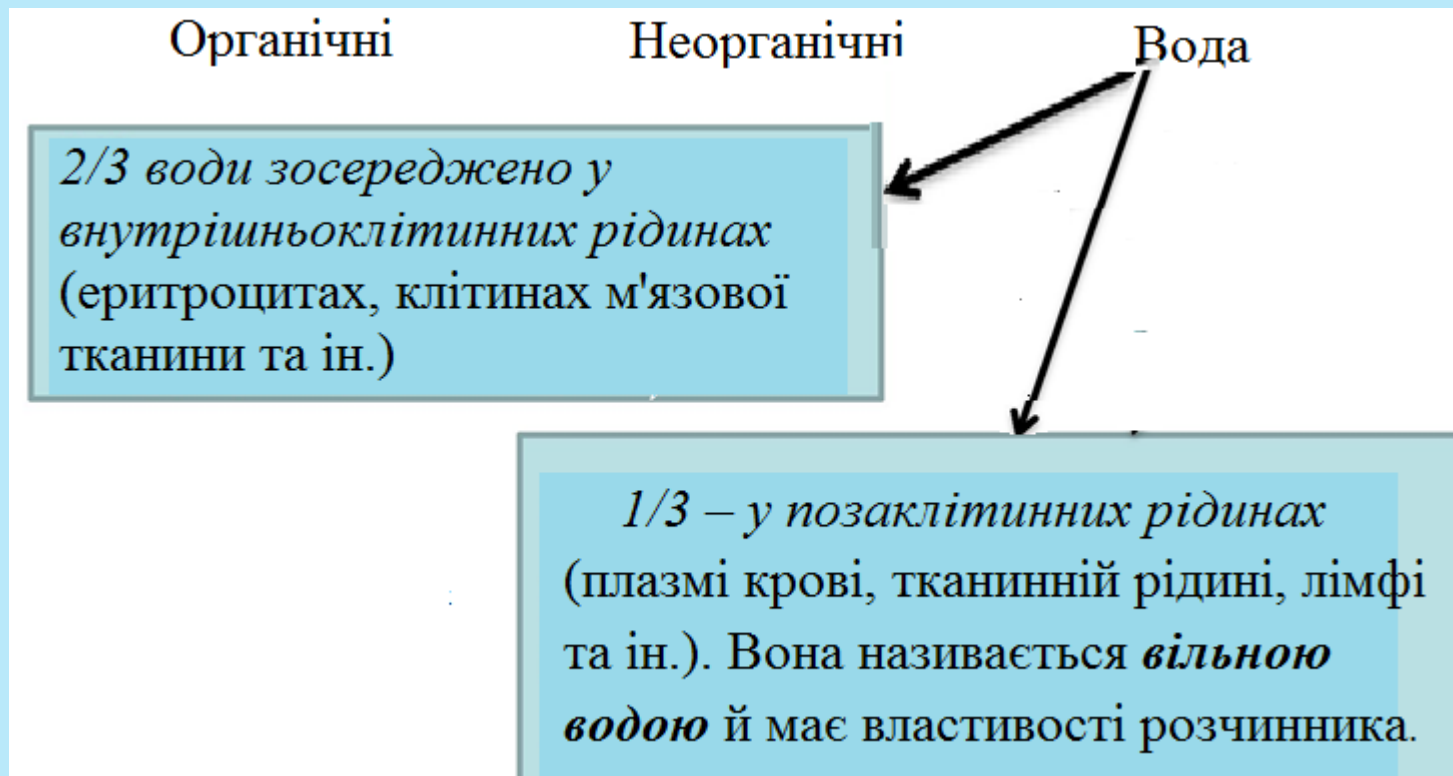
де z – заряд йону; I – йонна сила розчину.

Йонна сила розчину враховує силові поля усіх йонів, що є у розчині, і дорівнює напівсумі добутків молярності кожного йона на квадрат його заряду:

$$I = 1/2 \sum b_i z_i^2$$

Водно-електролітний баланс в організмі людини

- До складу тіла людини входять речовини:



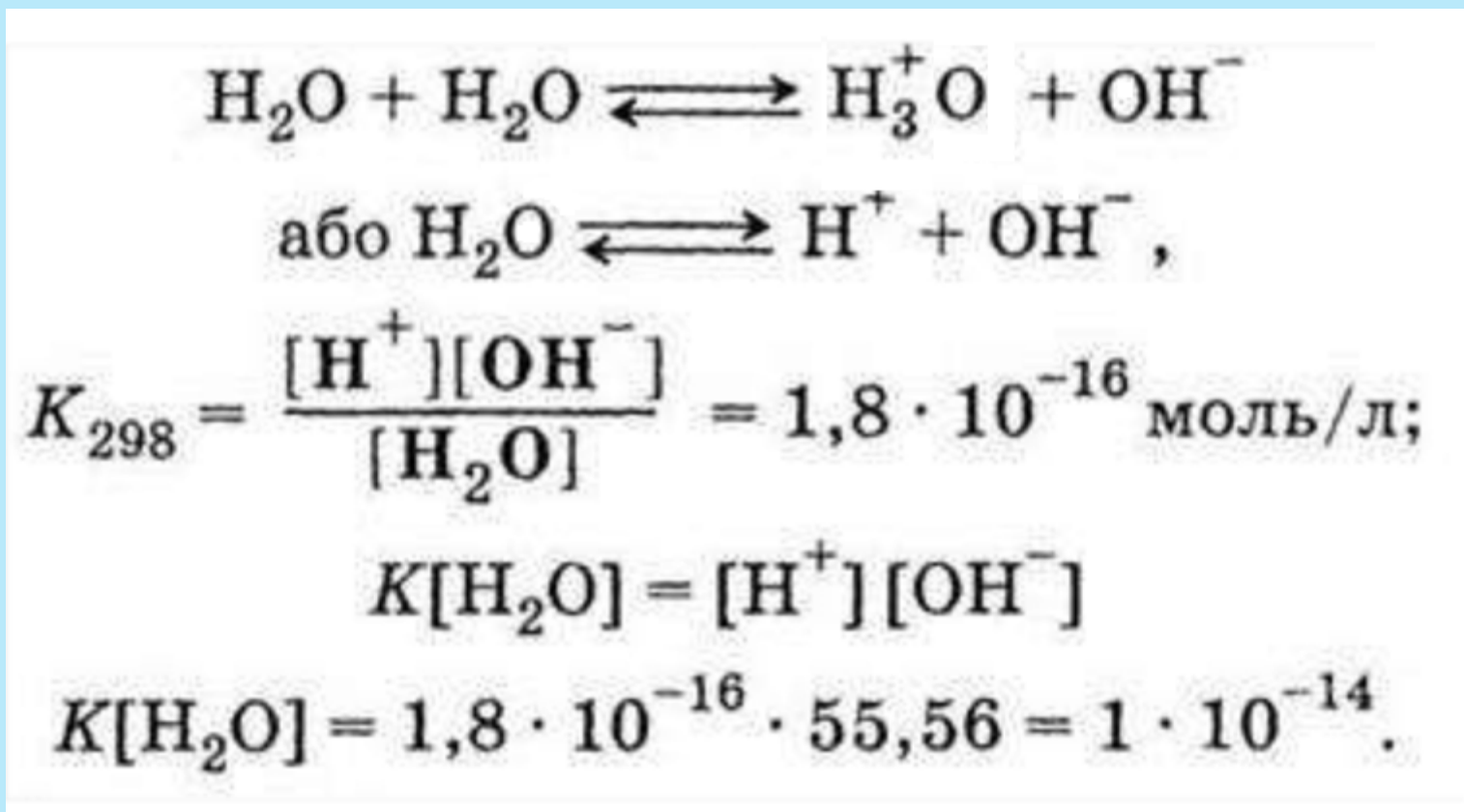
- *Необхідною умовою життя є постійна динамічна рівновага між кількістю спожитої води організмом і виділеною водою з нього.*
- **Співвідношення між цими кількостями води називається водним балансом.**
- Втрата $\frac{2}{3}$ від усього кількості води, що перебуває в позаклітинних рідинах, є смертельною. Тому порушення нормального електролітного балансу організму може призвести до досить серйозних наслідків.

- Солі підтримують осмотичний тиск у клітинах і живих середовищах організму. *Основною сіллю, яка підтримує сталість осмотичного тиску є хлорид натрію.*
- При зменшенні концентрації хлорид натрію осмотичний тиск істотно знижується, що приводить до зміни функцій і обмінних процесів в організмі (*гемоліз*).
- Порушення обміну катіонів в організмі приводить до адинамії - м'язової слабкості, до припинення або різкого ослаблення рухової активності.

- Усі процеси обміну у живому організмі відбуваються за певних значень рН середовища.
- Прагнення організму підтримувати для кожної з його рідин певну оптимальну концентрацію протонів гідрогену є однією з найважливіших сторін гомеостазу.

Дисоціація води. Йонний добуток води

Вода є амфотерним слабким електролітом.
дисоціація протікає за рівнянням:



Константа рівноваги цього процесу, яка являє у цьому випадку константу дисоціації (Кдис), відповідно до закону діючих мас має вигляд:

Позначимо $K_{\text{дис.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w$. Тоді для 298 К (25⁰С) одержимо:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Цей вираз відомий як *йонний добуток води*. K_w – величина стала (за даної температури) для води й будь-яких водних розчинів. Така сталість означає, що в будь-якому водному розчині – нейтральному, кислому або лужному – є й водневі йони, і гідроксид-йони, причому добуток концентрації цих йонів *завжди дорівнює величині K_w (йонному добутку)*

Якщо, наприклад, до чистої води додана хлоридна кислота з молярною концентрацією 0,01 моль/л (10^{-2}), то гідроксид-йони не зникають із отриманого розчину, їх концентрація дорівнює:

$$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12} \text{ моль/л,}$$

тобто вона зменшилася з 10^{-7} до 10^{-12} моль/л. Якщо до чистої води додати луг із молярною концентрацією 0,01 моль/л, то $[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12}$ моль/л. Отже, концентрація $[\text{H}^+]$ не дорівнює нулю, вона зменшилася з 10^{-7} до 10^{-12} моль/л. Звідси витікає, що величини концентрацій протонів й гідроксид-йонів сполучені.

Водневий показник рН

Для характеристики кислотності водних середовищ прийнято використовувати величину молярної концентрації йонів гідрогену $[H^+]$ у цих середовищах.

- Оскільки концентрації йонів $[H^+]$ і $[OH^-]$ малі, то для зручності оцінки концентрації йонів гідрогену у розчинах біологом Зеренсеном була уведена логарифмічна величина pH :
- $pH = - \lg[H^+]$ • відповідно $pOH = - \lg[OH^-]$

pH – це негативний десятковий логарифм молярної концентрації H^+ .

Величини pH і pOH називають відповідно **водневим і гідроксильним показником**.

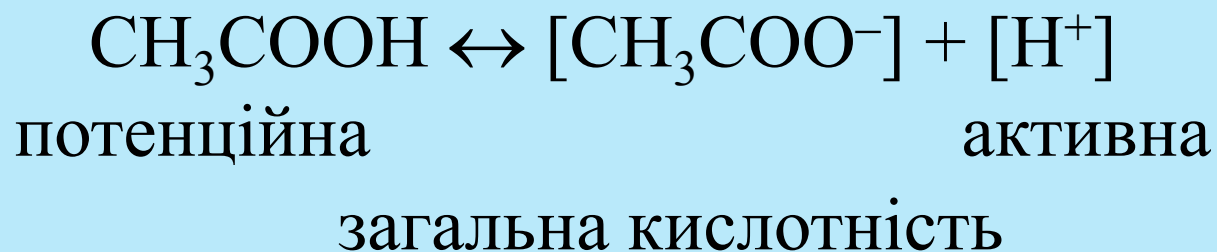
Після логарифмування рівняння *йонного добутку води* за температури 298 К одержимо:

$$pH + pOH = 14.$$

У кислому середовищі $pH < 7$, $pOH > 7$; у лужному середовищі $pH > 7$, $pOH < 7$. Ці показники однозначно пов'язані між собою, тому простіше користуватися тільки одним, а саме pH . У нейтральному середовищі водневий показник $pH = 7$.

- При оцінці кислотності середовища варто розрізняти *загальну кислотність* і *активну кислотність*.
- *Загальна кислотність* залежить від вмісту як H^+ , так і недисоційованих молекул кислоти й визначається титруванням лугом.
- *Активна кислотність* залежить тільки від вмісту H^+ . Отже, рН - міра активної кислотності середовища.

- Потенційна кислотність являє собою «запас» непродисоційованих молекул кислоти й може бути обчислена вирахуванням із загальної кислотності активної.



- Кислотність, яка обумовлена концентрацією йонів гідрогену у розчині, що виражається величиною рН, є характеристикою багатьох процесів життєдіяльності.

Таким чином, обчислення pH розчинів сильних кислот і основ здійснюється за формулами:

$$pH = -\lg C_{\text{к.}} \text{ (для сильних кислот)}$$

$$pOH = -\lg C_{\text{осн.}} \text{ (для сильних основ),}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_{\text{ОН}}$$

У розчинах сильних кислот і основ з високою концентрацією при розрахунку pH і pOH варто використовувати значення активності йонів H^+ і OH^- :

$$pH = -\lg \alpha_{H^+} = -\lg C_{\text{к.}} f$$

$$pOH = -\lg \alpha_{OH^-} = -\lg C_{\text{осн.}} f$$

У розчинах *слабких кислот і основ* активна концентрація в момент динамічної рівноваги розраховується за формулою:

$$C_{H^+} = C_{\text{заг.}} \cdot \alpha,$$

де α — ступінь дисоціації електроліту.

Активну концентрацію для слабких кислот і основ (при $\alpha \rightarrow 0$, $\alpha < 0,1$) з достатньою для практики точністю можна розрахувати, *знаючи константу дисоціації електроліту*. Виходячи з математичного вираження *закону розведення Оствальда* при зазначених умовах:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{заг.}}}}$$

K_a — константа дисоціації
кислоти

Підставляючи одержане для α значення у формулу для розрахунку концентрації йонів гідрогену в розведених водних розчинах слабких кислот:

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{заг.}} \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{заг.}}}} = \sqrt{\frac{K_a}{C_{\text{заг.}}}}$$

Для вираження кислотності середовища через водневий показник (pH) вище наведений вираз логарифмують:

$$-\lg[C_{H^+}] = -\frac{1}{2} \lg K_a - \lg C_{\text{заг.}}$$

І одержують вираз для розрахунку pH у розведених водних розчинах слабких кислот:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{заг}}$$

Аналогічно можна вивести рівняння для розрахунку $[\text{OH}^-]$ у розчинах слабких основ:

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{K_b}{C_{\text{заг.}}}}$$

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C_{\text{заг.}}$$

де K_b — константа дисоціації основи.

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \lg K_b + \frac{1}{2} \lg C_{\text{заг.}}$$

Кислотність, яка обумовлена концентрацією йонів гідрогену у розчині, що виражається величиною pH, є характеристикою багатьох процесів життєдіяльності.

Розчини від співвідношення $[\text{H}^+]$ до $[\text{OH}^-]$ класифікують:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ – розчини нейтральні;

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ – розчини кислі ($> 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л);

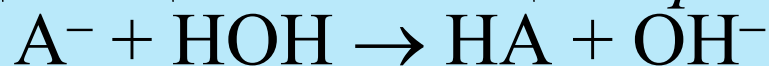
$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – розчині лужні ($< 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л).

- У 1932 р німецький біохімік Отто Варбург отримав Нобелівську премію за те, що вияв взаємозв'язок між онкологічними захворюваннями і внутрішніх внутрішнім «закисленням» середовища. Ракові клітини живуть тільки в кислому середовищі, в лужному **середовищі** вони помирають через 3 години.
- Під час зміщення рН крові лише з **7,43 до 7,33**, кров переносить у 8 разів менше кисню.

Гідроліз солей. Ступінь гідролізу.

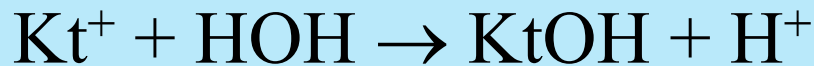
Розрахунок рН солей, що піддаються гідролізу

Якщо сіль Kt , у якій A^- є аніоном слабкої кислоти, розчинити у воді, то A^- при взаємодії з водою, утворить слабку кислоту HA . Йони OH^- будуть знаходитись у надлишку й розчин буде мати лужну реакцію середовища. Має місце *гідроліз за аніоном*:



слабка кислота

Якщо ж розчинити сіль Kt , де Kt^+ , утворюючи з гідроксильним йоном води слабку основу $KtOH$, сприяє появі надлишкових йонів гідроксонію. Розчин у такому випадку стає кислим – це *гідроліз за катіоном*:



слабка основа

Сіль утворена сильною основою й сильною кислотою гідролізу не піддається й реакція її водного розчину буде нейтральною ($pH = 7$).

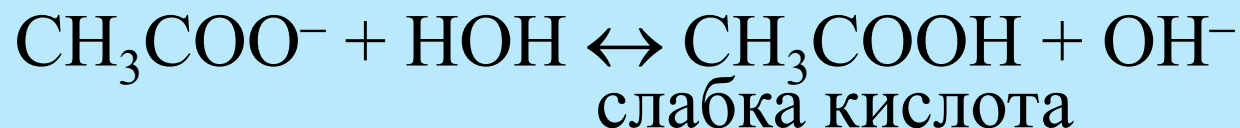
Основні випадки взаємодії солей з водою й характер протолітичних реакцій.

1. Сіль, що утворена катіоном сильної основи й аніоном слабкої кислоти, піддається гідролізу за аніоном. Наприклад:

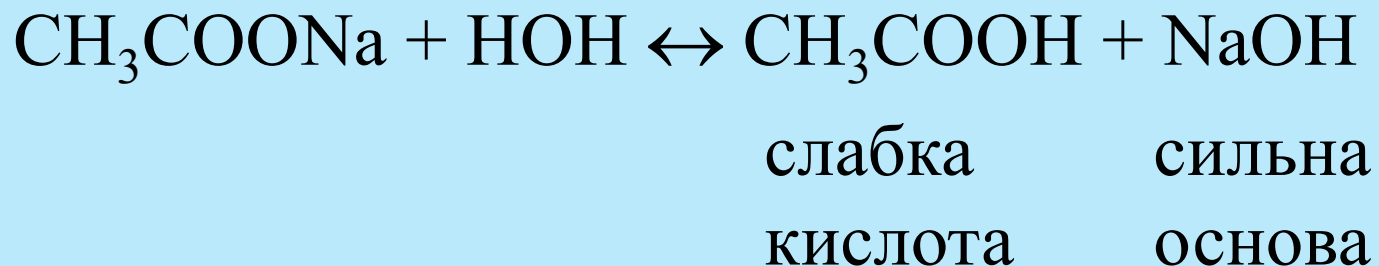


аніон слабкої	катіон сильної
КИСЛОТИ	ОСНОВИ

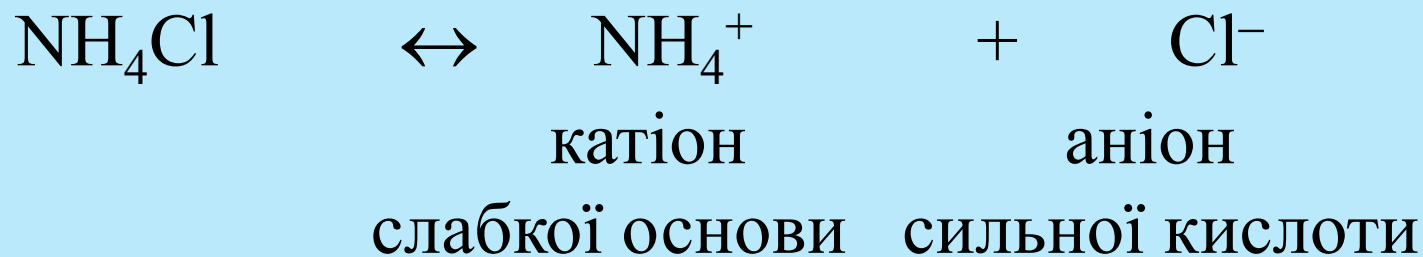
Зміна величини pH розчину у бік підвищення



(рівновага зсунута убік утворення слабкої кислоти):



2. Сіль, утворена *катіоном слабкої основи й аніоном сильної кислоти*, піддається гідролізу за катіоном, наприклад:



Катіон NH_4^+ є **спряженою кислотою**, утвореною з аміаку (NH_3) шляхом приєднання протона:



Взаємодія катіону NH_4^+ розчиненої солі з гідроксид-іонами води спричиняє зсув рівноваги дисоціації води. Концентрація протона H^+ збільшується, тому величина pH розчину змінюється убік зменшення.



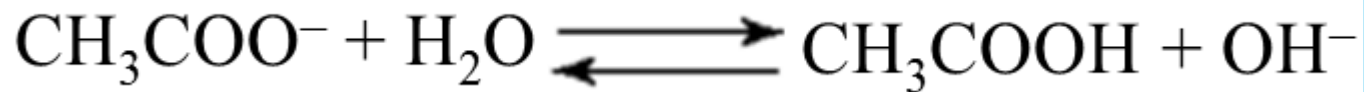
слабка основа



слабка сильна

основа кислота

3. Солі, утворені слабкими кислотами й слабкими основами гідролізуються за катіоном і аніоном одночасно з утворенням двох малодисоційованих електролітів:



Оскільки $K_{\text{дис}}$ утворених продуктів гідролізу приблизно однакові, то розчин буде нейтральним.

4. Солі, утворені сильною основою й сильною кислотою, не зазнають гідролізу, оскільки йони цих солей не утворюють з водою слабких електролітів. Водний розчин такого типу солей матиме нейтральну реакцію ($\text{pH}=7$).

Інтенсивність будь-якого оборотного процесу характеризується величиною відповідної константи рівноваги, що у випадку гідролізу солей називається константою гідролізу ($K_{гдр}$).

При гідролізі солей, утворених аніонами слабких кислот і залишками сильних основ (*гідроліз за аніоном*):

$$K_{р\grave{и}вн.} = [HA][OH^-]/[A^-][H_2O]$$

Концентрацію води для досить розведених розчинів можна вважати величиною практично сталою, тому:

$$K_{\text{рівн.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гідр.}} = [\text{HA}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-]$$

Добуток константи рівноваги гідролізу на молярну концентрацію води називають константою гідролізу.

Виразимо концентрацію гідроксильних йонів через йонний добуток води:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{w}}/[\text{H}^+]$$

Підставимо у формулу розрахунку константи гідролізу:

$$K_{\text{гідр.}} = [\text{HA}] K_{\text{w}}/[\text{A}^-][\text{H}^+].$$

Відношення $[HA] K_w/[A^-][H^+] = 1/K_w$.

Із цього бачимо, що константа гідролізу солі, що утворена слабкою кислотою й сильною основою (гідроліз за аніоном), зворотно пропорційна константі дисоціації кислоти, яка утворилася в результаті гідролізу:

$$K_{\text{гідр.}} = K_w/K_a$$

а добуток $K_{\text{гідр.}}$ на відповідне значення K_a дорівнює йонному добутку води:

$$K_{\text{гідр.}} \cdot K_a = K_w$$

Таким чином, константа гідролізу дорівнює відношенню йонного добутку води (K_w) до константи йонізації (K_a або K_b) слабкого електроліту, що утворився в результаті гідролізу. Тому сильніше гідролізуються солі, утворені більш слабкими електролітами.

Ступінь гідролізу h — це відношення числа молекул, що гідролізуються, до загального числа молекул солі.

$$h = C_{\text{гідр}} / C_{\text{заг}}$$

Ступінь гідролізу пов'язана з константою гідролізу й концентрацією солі співвідношенням подібним до закону розведення:

$$K_{\text{гідр}} = h^2 C_c / (1-h)$$