**Лекция №2а**

**Тема: «Протолитические равновесия в водных растворах.**

**Буферные системы»**

*Протолитическая теория* была предложенаЙ. Брёнстедом и Т. Лоури в 1923г., которая заключается в делении веществ на основе преобладания у них кислотности или щелочности.

Согласно протонной теории Бренстеда-Лоури:

Кислота – донор протона (чем легче отдает протон, тем сильнее кислота). Т.е. под силой кислоты понимают ее способность отдавать протоны.

Основание – акцептор протона (чем легче принимает протон, тем сильнее основание).

Амфолит – способен как отдавать (донор), так и принимать (акцептор) протон (проявляет свойства либо кислоты, либо основания в зависимости от свойств партнера).

Пример: Н2О + HCl H3O+ + Cl-

 основание

 H2O + NH3 NH4+ + OH-

 кислота

Протолиты – вещества, участвующие в переносе протонов. Их функция может быть одиночна (кислоты, основания), либо двойственна (амфолиты).

Протолиз – передача протона от кислоты к основанию.

Протолитическая реакция – реакция переноса протона от кислоты к основанию.

Две частицы (молекулы, ионы и др.), которые отличаются друг от друга по составу на один протон, называются кислотно-основной парой.

Их обозначают в виде дроби:

Кислота (НА)/ (А-), сопряженное основание пример: $(\frac{HCl}{Cl}= \frac{HA}{A})$

Схема: Протолитическая реакция

 НА + В А- + ВН+

 кислота основание сопряженное основание сопряженная кислота

Биологическая жидкость – это водный раствор слабых кислот и оснований.

Реакция среды в растворах слабых кислот, оснований и солей

Слабая кислота – кислота, которая плохо отдает протоны (Н+).

Слабое основание – основание, которое в незначительной степени может принимать протон (Н+).

Слабые кислоты и основания - это обычные компоненты биологических систем, играющие важную роль в метаболизме и его регуляции.

1. Примером сопряженной кислотно-основной пары может служить СН3СООН, играющая роль донора Н и ацетат-анион СН3СОО-, играющий роль акцептора Н

СН3СООН + Н2О СН3СОО- + Н3О+

кислота сопряж.осн сопряж.к-та

1. Примером может служить NH3

NH3 + H2O NH4+ + OH-

основ. -та сопряж.к-та сопряж.основ.

Т.к. слабые кислоты и основания могут диссоциировать, т.к. все биологические жидкости содержат ионы и поэтому являются электролитами.

Электролиты – соединения, которые при растворении в Н2О диссоциируют на ионы.

Для количественной характеристики электролитов вводят 2 показателя:

А) константа диссоциации - Кдис

Б) степень диссоциации - α

*Степень диссоциации* – α -отношение числа продиссоциировавших молекул к общему числу молекул в растворе.

α= $\frac{\left[H\right]+[A]}{[HA]}$ или αстепень дисс$ =\frac{n}{N}$ или α = $\frac{сумма ионов }{кол-во молекул }$

для сильных для средних для слабых

 α ~ 1 α ~ 0,5 α ~ 0,0001 – 0,0004

Для слабых электролитов степень диссоциации зависит от разведения или концентрировании).

*Константа диссоциация* – это отношение произведения концентрации продиссоциировавших ионов к концентрации непродиссоциировавших молекул.

Кдисс = $\frac{\left[A\right][B]}{\left[AB\right]}$

Кдисс для слабых водных растворов электролитов величина постоянная при данной t.

Оствальд связал эти два показателя и вывел закон разведения для водных растворов слабых электролитов.

*Закон Оствальда:*

Степень диссоциации водных растворов слабых электролитов обратно пропорциональна корню квардатному из их концентрации или прямо пропорциональна их разведению.

α = $\sqrt{\frac{К}{C}}$

α – степень диссоциации

К – константа диссоциации

С – концентрация электролита

Поэтому, чем больше будем разбавлять слабый электролит, тем больше будет степень диссоциации.

***Ионное произведение воды.***

 ***Водородный показатель***

Вода является слабым электролитом, т.к. молекулы Н2О обладают слабо выраженной способностью к обратной ионизации, в процессе которой они диссоциируют на Н+ и ОН-, при этом Н2О Н+ + ОН-

Между недиссоциированными молекулами и ионами устанавливается равновесие.

Запишем Кдисс Н2О

Кдисс = $\frac{\left[H\right]\left[OH\right]}{\left[H2O\right]}$ ;

произведение конц. продисс. ионов/ конц недисс. ионов

Относительная концентрация молекулы Н2О (С) равна числу гр воды в 1 литре деленному на молекулярную массу:

С = 1000/

18 = 55,5 моль/литр

Кравн Н2О = 1,8 \* 10-16 при t = 25°С

Подставим эти значения в выражение для константы равновесия и преобразуем его перенося [Н2О] в левую часть:

Кравн \* [H2O] = [H+] \* [OH-]

1,8 \* 10-16 \* 55,5 = [Н+][ОН-]

Обозначим произведение 1,8 \* 10-16 \* 55,5

Как Кw(воды) = 1,8 \* 10-16 \* 55,5 = 1 \* 10-14

Кw = 1 \* 10-14 = [Н+][ОН-]

Величина Kw называется ионным произведениям воды

Если концентрация [Н+] и [ОН-] равны друг другу, то раствор называется нейтральным а [Н+] = [ОН-] = 10-7 моль

Если будет повышаться [Н+], то будет снижаться [ОН-] и наоборот

При подкислении среды [Н+] повышается от 10-7 до 10-1

При подщелачивании среды [Н+] снижается от 10-7 до 10-14

При этом концентрация [ОН-] меняется противоположным образом

В 1909 г. Зёренсен ввел водородный показатель: рН, который используется как мера активности реакции среды.

pH = -lg [H-] = - lg [10-7] = 7

рН – это отрицательный десятичный логарифм концентрации протонов.

Шкала рН имеет пределы от 0 до 14

0 1 2 3 4 5 6 **7** 8 9 10 11 12 13 14

 сильно слабо слабо сильно

 кислая нейтр щелочная

Шкала соответствует изменению ионов [Н+] от 1,0 моль до 10-14 моль

(р-р 1 молярной HCl имеет рН=0)

***Биологическое значение*** постоянства рН состоит в том, что ферменты, контролирующие скорости протекания химических реакций в организме, будучи белками, очень чувствительны к колебаниям рН. Даже незначительный сдвиг реакции среды от оптимума для данного фермента приводит к существенному снижению его биологической активности, а, следовательно, к серьёзным метаболическим нарушениям. Вот почему значения водородного показателя среды поддерживается в узких рамках.

 Надо отметить, что сами значения рН в разных частях организма могут существенно отличаться. Так, рН желудочного сока составляет 1,5-2,3; слюны – 6,8; мочи – 5,0-6,5; дуоденального содержимого – 7,6-7,8; крови – 7,36-7,42.

 Поддержание оптимального значения реакции среды в различных частях организма достигается благодаря согласованной работе буферных систем и органов выделения.

***Ионизация слабых кислот и оснований***

Как мы уже говорили слабые кислота и основание – это обычные компоненты биологических систем.

Поэтому в растворе любой слабой кислоты различают 3 вида кислотности:

1. Общая кислотность – соответствует общей концентрации кислоты. Ее определяют путем титрования щелочным р-ром до момента нейтрализации.
2. Активная кислотность – это концентрация свободных [H+] водородных ионов в растворах
3. Потенциальная или резервная кислотность – содержится в составе недиссоциированных молекул.

Виды кислотности можно показать на примере уксусной кислоты

[CH3COOH] [H+] + [CH3COO-]

 потенциальная активная

 общая кислотность

Слабые основания [NH4+] [NH3] + [H+] подобно слабым кислотам обладают 3-мя видами щелочности.

Т.к. слабые кислоты и основания относятся к слабым электролитам, то они подчиняются закону разведения Оствальда, применимого для водных растворов слабых электролитов.

Реакция среды в растворах солейопределяется их способностью к гидролизу. Так, соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаясь гидролизу по аниону, смещают равновесие диссоциации воды в сторону образования гидроксид-анионов. Среда становится щелочной.

Например:

**СН3СОО-  + Na+ + Н2О → СН3СООН + Na+ + ОН-**

Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, подвергаясь гидролизу по катиону, смешает равновесие диссоциации воды в сторону образования протонов.

Например: **NН4++ Сl-  + Н2О → NН4ОН + H+ + Cl-**

**Постоянство внутренней среды в живых организмах поддерживается с помощью буферных систем.**

***Буферные системы (БС)*** *– водные растворы, препятствующие изменению рН при добавлении небольших количеств сильных кислот, оснований, а также при разбавлении и концентрировании.*

 *Состав* любой БС включает в себя 2 компонента в следующих вариантах:

а) слабая кислота и её соль, образованная сильным основанием;

б) слабое основание и его соль, образованная сильной кислотой.

Пример БС первого типа – ацетатный буфер:

**СН3СООН ,**

**СН3СОО-+Na+**

где СН3СООН – слабая кислота, а СН3СОО-+Na+ - соль, образованная сильным основанием (NaOH).

Пример БС второго типа – аммиачный буфер:

 **NH4OH\_\_,**

**NH4+ + Cl-**

где NH4OH – слабое основание, NH4+ + Cl- - его соль, образованная сильной кислотой (HCl).

Важнейшим компонентом БС является именно слабый электролит. Он обеспечивает резервную кислотность или основность.

Реакция среды в растворе конкретной БС зависит от двух факторов: Кдисс слабого электролита и соотношения компонентов. Значение рН БС может быть рассчитано по **уравнению Гендерсона-Гассельбаха:**

 рН = рКа + lg [A-] / [HA]

где рКа  – показатель кислотности слабой кислоты (справочная, константная величина, например, для уксусной кислоты он равен рКукс=+4,76), [A-] – концентрация соли [HA] – концентрация слабой кислоты. Используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха можно приготовить буфер с заданным значением рН.

 Способность буфера к сохранению рН не беспредельна, она определяется концентрацией компонентов и их соотношением. Количественно эта способность характеризуется величиной *буферной ёмкости*.

***Буферная ёмкость***– *это количество молей любой сильной кислоты или щёлочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора для смещения его рН на 1*. Буферная ёмкость тем выше, чем больше концентрация компонентов и чем ближе их соотношение к единице.

**Механизм буферного действия** рассмотрим на примере ацетатной БС.

СН3СООН

СН3СОО- (+Na+)

где СН3СООН – слабая кислота, а СН3СОО-+Na+ - соль, образованная сильным основанием (NaOH).

**При добавлении:**

а) сильной кислоты (избытка протонов) ацетат-анион связывает этот избыток протонов (т.е. проявляет свойства основания) с образованием эквивалентного количества слабой уксусной кислоты:

СН3СОО-  + Н+↔ СН3СООН

 Несмотря на увеличение общей кислотности, активная кислотность вырастет мало, так как оно произошло за счёт увеличения концентрации слабой кислоты, степень диссоциации которой понизится согласно закону Оствальда.

б) сильного основания (щёлочи, избытка ОН--анионов) она нейтрализуется за счёт резервной кислотности:

СН3СООН + ОН- ↔ СН3СОО-  + Н2О.

Активная кислотность при этом изменяется незначительно, так как согласно закону Оствальда уменьшение концентрации слабой кислоты приводит к росту степени её диссоциации.

Обратите внимание, что катион металла, входящего в состав соли, не принимает участие в буферном действии.

в) при разбавлении и концентрировании рН не изменяется, так как остаётся прежним соотношение компонентов БС соли к кислоте согласно **уравнению Гендерсона-Гассельбаха:**

рН = рКа + lg [A-]-**соль**/ [HA]-**кислота**

**Буферные системы крови.**

**Нарушения кислотно-основного равновесия**

 ***Бикарбонатная (гидрокарбонатная)*** БС – мощная система плазмы крови, составляющая примерно 10% от её общей буферной ёмкости. В норме соотношение компонентов (гидрокарбонат-анион / угольная кислота) равно 20.

Н2СО3

НСО3-(+Na+)

 Механизм действия бикарбонатной БС в организме аналогичен таковому ацетатной БС, с той лишь разницей, что при увеличении концентрации угольной кислоты, она интенсивно разлагается под действием фермента ***карбоангидразы***:

Н2СО3 ↔ Н2О + СО2↑.

Образующийся при этом углекислый газ удаляется с выдыхаемым воздухом.

 ***Фосфатная* БС**. Образована двумя ионами: гидро- и дигидрофосфат-анионами.

Н2РО4-

НРО42-

Первый из них выполняет роль соли, второй – слабой кислоты. На долю фосфатной БС приходится примерно 1% буферной ёмкости крови. Механизм её действия аналогичен описанному выше.

 ***Белковая* БС** имеет меньшее значение в поддержании рН. Благодаря амфотерным свойствам белков, состав белковой БС условно можно представить, как белок-кислоту (НООС–Pr–NH3+) и белок-основание (-ООС–Pr–NH2), где Pr – протеин (белок). При добавлении в систему протонов они последовательно будут связываться с оснόвными группами:

-ООС–Pr–NH2 + Н+ → -ООС–Pr–NH3+,

 -ООС–Pr–NH3+ + Н+ → НООС–Pr–NH3+.

При добавлении в систему гидроксид-ионов они последовательно будут нейтрализоваться протонами, отщепляющимися от кислотных групп:

НООС–Pr–NH3+ + ОН- → -ООС–Pr–NH3+ + Н2О,

-ООС–Pr–NH3+ + ОН- → -ООС–Pr–NH2+ Н2О.

 ***Гемоглобиновая* БС** – самая мощная в организме. Она действует в эритроцитах, обеспечивая примерно 75% буферной ёмкости крови. Она состоит из 2 сопряжённых кислотно-основных пар:

 HHb и H++HbO2-

 K+ +Hb- K++HbO2-,

где HHb – дезоксигемоглобин, K+ + Hb- - его калиевая соль; H++ HbO2- - оксигемоглобин, являющийся более сильной кислотой, чем дезоксигемоглобин, а K++HbO2- - калиевая соль оксигемоглобина. Действует гемоглобиновая БС согласованно в периферических тканях и лёгких. В лёгочных капиллярах при высоком парциальном напряжении кислорода гемоглобин на 98% насыщается кислородом, образуя оксигемоглобин. Оксигемоглобин как более сильная кислота, чем угольная, вытесняет её из гидрокабонат-аниона, поступающего из периферических тканей. Выделившаяся угольная кислота под действием фермента карбоангидразы разлагается на воду и углекислый газ, удаляемый с выдыхаемым воздухом:

в капилярах: HHb +О2 → HHbO2(высокое парциальное напряжение)

HHbO2 + КНСО3→ KHbO2 + Н2СО3

(выдох: Н2СО3 →Н2О + СО2↑ фермента карбоангидраза)

В капиллярах периферических тканей, при низком парциальном напряжении кислорода последний освобождается и используется в процессах биологического окисления. Дезоксигемоглобин, будучи более слабой кислотой, чем угольная, образует молекулярную форму:

в тканях: KHbO2→ KHb + О2 (низкое парциальное напряжение)

 KHb + Н2СО3 = HHb+ КНСО3;

 Н2О (ЦПЭ) + СО2 (ЦТК) = Н2СО3 = H++ НСО3 -

Источником протонов и гидрокарбонат-анионов является угольная кислота, образующаяся в периферических тканях из продуктов метаболизма – воды и углекислого газа. Следует обратить внимание, что гемоглобиновая БС является плазменно-клеточной и действует совместно с бикарбонатной.

Поддержание оптимального значения реакции среды в различных частях организма достигается благодаря согласованной работе буферных систем и органов выделения. Сдвиг реакции среды в кислую сторону называют ***ацидоз***, а в оснóвную – ***алкалоз*.** Критическими значениями для сохранения жизни являются: сдвиг в кислую сторону до 6,8, а в оснóвную – 8,0. По происхождению ацидоз и алкалоз могут быть дыхательными или метаболическими.

 Сдвиг значения рН плазы крови за рамки нормы (7,36-7,42) свидетельствуют о декомпенсированном ацидозе или алкалозе.



PCO2=40 мм рт.ст – метаболический ацидоз или алкалоз.

PCO2 ≠ 40 мм рт.ст

 ↓алкалоз респираторный ↑ацидоз

 **Приложение к Лекции**

**Механизм буферного действия** рассмотрим на примере ацетатной БС.

СН3СООН

СН3СОО- (+Na+)

где СН3СООН – слабая кислота, а СН3СОО-+Na+ - соль, образованная сильным основанием (NaOH).

**При добавлении:**

а) сильной кислоты - НСl

СН3СООNa + НСl ↔ СН3СООН + Na+ + Сl-

 Cтепень диссоциации α понизится, так как согласно закону Оствальда увеличится концентрация слабой кислоты – уксусной.

б) сильного основания NaOH

СН3СООН + NaOH↔ СН3СООNa + Н2О.

 Cтепень диссоциации α повышается, так как согласно закону Оствальда уменьшается концентрация слабой кислоты (протекает реакция нейтрализации).

в) при разбавлении и концентрировании рН не изменяется, так как остаётся прежним соотношение компонентов БС соли к кислоте согласно **уравнению Гендерсона-Гассельбаха:**

рН = рКа + lg [A-]-**соль**/ [HA]-**кислота**

 ***Белковая* БС**: механизм действия

А) добавление сильной кислоты:

НООС–Pr–NH2 + НСl → HООС–Pr–NH3+ + Сl-

Б) добавление сильного основания:

НООС–Pr–NH2+ NaOH→ NaООС–Pr–NH2+ Н2О

 ***Гемоглобиновая* БС** – состоит из 2 сопряжённых кислотно-основных пар:

 HHb +O2 HHbO2

 KHb KHbO2$Место для уравнения.$

в легких:

HHb +О2 → HHbO2(высокое парциальное напряжение)

HHbO2 + КНСО3→ KHb + O2 + Н2СО3

(выдох: Н2СО3 →Н2О + СО2↑ фермента карбоангидраза)

в тканях:

KHbO2→ KHb + О2 (низкое парциальное напряжение)

KHb + Н2СО3 = HHb+ КНСО3;

Н2О + СО2 = Н2СО3

**Буферные системы организма**

В организме человека в результате протекания различных метаболических процессов постоянно образуется большое количество кислых продуктов. Среднесуточная норма их выделения соответствует 20–30 литрам раствора сильной кислоты.

При этом также образуются и основные продукты: аммиак, мочевина, креатин и др., - но только в гораздо меньшей степени.

В состав кислых продуктов обмена веществ входят как неорганические (H2CO3, H2SO4), так и органические (молочная, масляная, ПВК и др.) кислоты.

Соляная кислота выделяется в полость желудка со скоростью 1–4 ммоль/час.

Ԑ-карбоангидраза

Угольная кислота (H2CO3 Н2О + СО2) является конечным продуктом окисления липидов, углеводов, белков и различных биоорганических веществ. В пересчете на СО2, ежесуточно ее образуется до 13 молей.

Серная кислота (H2SO4) выделяется при окислении белков, поскольку в их состав входят серосодержащие аминокислоты: метионин и цистеин. При усвоении 100 гр. белка выделяется около 60 ммоль химического эквивалента H2SO4.

Молочная кислота в большом количестве образуется в мышечных тканях при физических нагрузках.

Из кишечника и тканей образовавшиеся при обмене веществ кислые и основные продукты постоянно поступают в кровь и межклеточную жидкость. Однако, подкисление этих сред не происходит, поскольку постоянство кислотно-основного состава биологических жидкостей достигается совместным действием различных буферных систем, за счет деятельности легких, выделительной функции почек, кишечника, клеток кожи.

Методы определения рН раствора.

Индикаторы и их свойства.

рН измеряют двумя способами:

1. колометрический

2. потенциометрический

Колометрический метод предусматривает изменение окраски и применение индикаторов. Он не очень точен.

Потенциометрический метод требует специальных приборов рН-метров. Это точный метод определения рН.

Колометрический метод основан на применении индикаторов, окраска которых изменяется в зависимости от рН растворов.

Индикаторы – это слабые органические кислоты или основания, которые диссоциируют в зависимости от рН среды и изменяют свою окраску.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | индикаторы | кислота | щелочь |
| кислота | HInd | Hindне диссоц. | H+ + Indионы водорода и ионы индикатора |
| щелочь | Ind OH | Ind + OHкислотные формы индикатора | Ind OHне диссоц.основные формы индикатора |

Может быть окрашена молекула или ион индикатора, а Н+ и ОН- остаются бесцветными.

По окраске индикаторы бывают:

1) одноцветные – если у Ind окрашена только одна форма (молекулярная или ионная). Пример: фенолфталеин (молек. форма- бесцветная, ионная – малиновая);

2) двуцветные – если у Ind окрашены обе формы (молек. и ионная). Пример: метилоранж (молек. форма – желтая, ионная – красная).

Рассмотрим диссоциацию Ind, которые диссоциируют как слабые основания или кислоты.

НInd Н+ + Ind

[H+] [Ind]

Кдисс = отсюда

[HInd]

Кдисс [HInd]

[H+] = прологарифмируем это

концентр. протонов

[Ind-]

[HInd]

-lg [H+] = -lg Кдисс – lg

[Ind-]

pH pK

[HInd]

pH = pK – lg

[Ind-]

Точка перехода окраски индикатора.

Каждый Ind в зависимости от своей химической природы имеет определенную величину Кдисс, а отрицательный логарифм (-lg) носит название **показатель индикатора** (рК), рН = показателю индикатора называется **точкой перехода**.

рН = рК – это точка перехода

**Точка перехода окраски индикатора** – это значение рН, при котором количество диссоциирующих и недиссоциирующих модекул Ind равно.

[НInd] = [Ind]

Глаз человека имеет ограниченные возможности различать цвета, тогда когда форма превышает другую в 10 раз. Следовательно, кроме точки перехода мы говорим о зоне (интервале) перехода окраски индикаторов.

рНинд = рКинд + 1

**Интервал перехода** – область значений рН, в которой происходит различимое на глаз изменение окраски индикатора.

Механизм действия индикаторов.

Существует 3 теории:

1. ионная теория (автор Оствальд);

2. хромофорная теория (автор Ганч);

3. ионно-хромофорная.

1 и 2 теории не объясняют механизм.

Ионно-хромофорная теория.

1. Изменение окраски индикатора происходит вследствие их диссоциации.

2. При попадании индикатора в различные среды происходит внутримолекулярная перестройка индикатора с образованием хромофорных групп.

С = С

- N = O

О

О

3. Ионно-хромофорная теория гласит: индикатор, попадая в различные среды, подвергается таутомерным превращениям, образуя таутомеры, способные к диссоциации.

Пример фенол-фталеин

Таутомер 1

С

О=С

О

ОН

ОН

разрыв связи

В кислой среде образуется разрыв лактона и образуется Таутомер 2 или фенол-фталеиновая кислота – не диссоциирует, но способна к диссоциации.

С

СООН

ОН

О

хромофорная группа

В щелочной среде диссоциирует, окрашивая среду в малиновый цвет.

С

СОО-

О-

О

+ 2Н+

Ионизация слабых кислот и оснований.

Как мы уже говорили слабые кислота и основание – это обычные компоненты биологических систем. Согласно теории Бренстеда-Лоури, кислоты – это доноры протонов, а основания – это акцепторы протонов.

Донор Н+ и акцептор образуют сопряженную кислотно-основную пару. Примером сопряженной кислотно-основной пары служит уксусная кислота СН3СООН, играющая роль донора Н+ и ацетат-ион СН3СОО-, который играет роль акцептора Н+.

СН3СООН Н+ + СН3СОО-

акцептор, сопряж. основание

донор, сопряж. кислота

NH4+ NH3 + H+

акцептор, слаб. основание

донор, слаб. кислота

Виды кислотности и основности.

Слабые кислоты диссоциируют в воде плохо и создают в водном растворе меньшую концентрацию ионов Н+, чем полная концентрация, добавляемой в раствор кислоты. Поэтому в растворе любой слабой кислоты различают 3 вида кислотности:

1) **Общая кислотность** – соответствует общей концентрации кислоты. Ее определяют путем титрования щелочным раствором до момента нейтрализации.

2) **Активная кислотность** – это концентрация свободных [H+]водородных ионов в растворе.

3) **Потенциальная или резервная кислотность –** содержится в составе недиссоциированных молекул.

Виды кислотности можно показать на примере уксусной кислоты.

[CH3COOH] [H+] + [CH3COO-]

активная

потенциальная

общая кислотность

Слабые основания [NH4+] [NH3] + [H+] подобно слабым кислотам обладают тремя вида щелочности. Так как слабые кислоты и основания относятся к слабым электролитам, то они подчиняются закону разведения Оствальда, применимого для водных растворов слабых электролитов.

Гидролиз солей. Реакция среды в водных

растворах слабых электролитов.

**Гидролиз солей** – это протолитический процесс взаимодействия ионов солей с молекулами воды, в результате которого образуются малодиссоциирующие молекулы или ионы. Слово гидролиз означает «разложение водой».

Соли, образованные катионом сильного основания и анионом сильной кислоты (NaCl, KNO3 и т.д.) гидролизу не подвергаются, так как ни катион, ни анион этих солей не могут при взаимодействии с водой образовывать молекулы слабых электролитов. Поэтому в водных растворах этих солей величина рН практически не меняется и совпадает с рН воды.

Малорастворимые соли (PbCl2, BaCO3) из-за низкой концентрации ионов в водных растворах практически не гидролизуются.

Соли, содержащие слабый компонент, подвергаются гидролизу и при взаимодействии с Н2О могут изменять реакцию среды.

С позиции протолитической теории гидролиз ионов солей заключается в переходе протона (Н+) от молекулы Н2О к аниону соли или от катиона соли к молекуле Н2О (с цветом его гидратации).

Таким образом, в зависимости от природы иона Н2О выступает либо как кислота, либо как основание, а ионы соли при этом являются либо сопряженным основанием, либо сопряженной кислоты.

Возможны 3 варианта гидролиза солей:

1. Гидролиз по аниону – соль образованная слабой кислотой и сильным основанием при гидролизе дает слабую кислоту и сильное основание, происходит сдвиг реакции в щелочную среду.

СН3СОО- + Na+ + Н2О → СН3СООН + Na+ + ОН-

слабый электролит

2. Гидролиз по катиону – соль образованная слабым основанием и сильной кислотой, при гидролизе дает слабое основание и сильную кислоту, происходит сдвиг реакции в кислую среду.

NH4+ + Cl- + H2O → NH4OH + Cl- + H+

слабый электролит

3. Гидролиз и по катиону, и по аниону – соль содержит катион слабого основания и слабой кислоты. При этом реакция среды определяется природой более сильного протолита.

а) Если преобладает гидролиз по катиону (основание слабее кислоты), то раствор соли имеет слабокислую реакцию.

NH4+NO2- + H2O → NH4OH + H+ + OH-

нитрат аммония

рКа = 4,76 (HNO3) = 3,29

б) Если преобладает гидролиз по аниону (кислота слабее основания), то раствор соли имеет слабощелочную реакцию.

NH4+CN- + H2O → HCN + NH4+ + OH-

цианид аммония

рКа (NH4OH) = 4,76 рКа (HNO2) = 9,31

рКа – показатель кислотности

в) Если гидролиз по катиону и по аниону протекает в равной степени (кислота и основание - одинаково слабые электролиты), то раствор соли имеет нейтральную реакцию.

NH4CH3COO + HOH → CH3COOH + NH4OH

ацетат аммония

рКа (CH3COOH) = 4,76 рКа (NH4OH) = 4,76

рН водных растворов солей, гидролизующихся и по катиону, и по аниону, не зависит от концентрации соли.

Некоторые соли, гидролизующиеся по катиону и аниону, гидролизуются полностью и необратимо, так как при взаимодействии их ионов с Н2О образуются малорастворимые основания и летучие кислоты, что способствует протеканию реакции до конца.

Al2(CO3)3 + H2O → 2Al(OH)3↓ + 3CO2↑

Cr2S2 + 6H2O → 2Cr(OH)2↓ + 3H2S↑

Эту особенность гидролиза таких солей следует учитывать при сливании сточных вод, чтобы избежать их вспенивания за счет образования CO2 или отравления среды H2S.