федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации

Института Фармации им. А.П. Нелюбина

Кафедра химии

Методические материалы по дисциплине:

Химия

основная профессиональная образовательная программа высшего образования - программа специалитета

КОД Наименование ОП: 31.05.02 Педиатрия

Лекция

- ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.
-
- БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Теория кислот и оснований С.Аррениуса

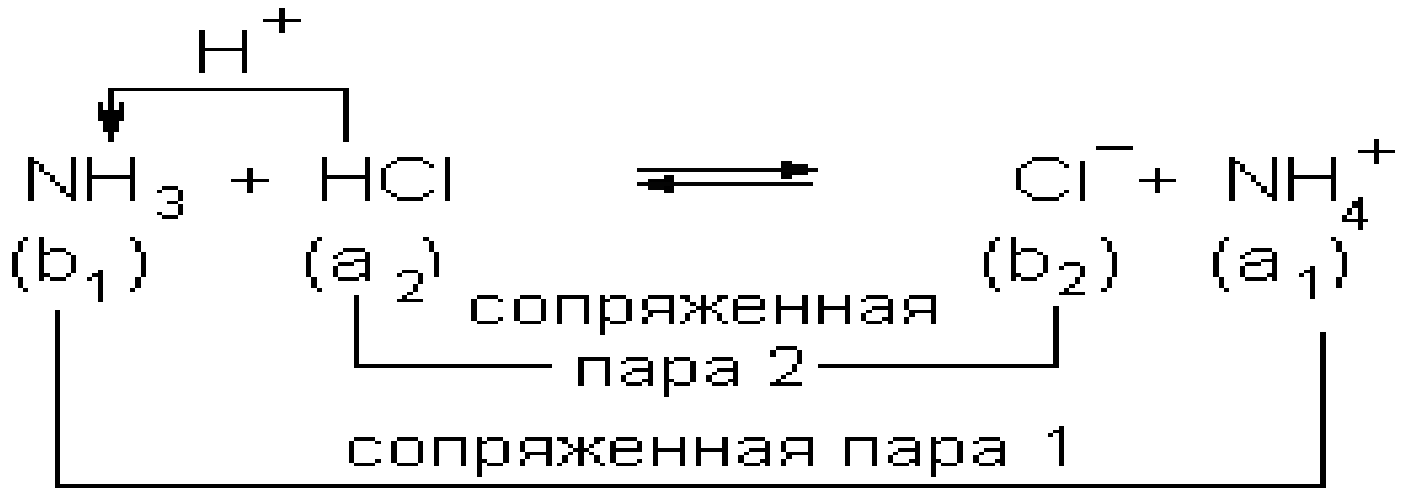
- Кислота – электролит, диссоциирующий с образованием H^+ (не путать с кислыми солями)
- Основание – электролит, диссоциирующий с образованием OH^-(не путать с основными солями)
- Кислотно-основное взаимодействие сводится к реакции нейтрализации
- $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$

Ограниченность теории Аррениуса

- 1) молекула NH_3 в водном растворе – основание, молекула CO_2 - кислота
- 2) в водном растворе существует H_3O^+, в жидком аммиаке NH_4^+, в этаноле $C_2H_5OH_2^+$
- 3) многие электролиты проявляют свойства и кислоты и основания
- $C_6H_5NH_2 + NH_3 \leftrightarrow C_6H_5NH^- + NH_4^+$
- $C_6H_5NH_2 + H_2O \quad C_6H_5NH_3^+ + OH^-$

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

- *кислота* (обозначается *a*, от англ. *acid*) – это частица (молекула или ион) – донор протона;
- *основание* (обозначается *b*, от англ. *base*) – это частица (молекула или ион) – акцептор протона.



Классификация кислот оснований

	Молекулярные	Катионные	Анионные
Кислоты	HCl, HF, H_2SO_4, CH_3COOH, C_2H_5OH	NH_4^+ (NH_4Cl), RNH_3^+ (RNH_3Cl)	HSO_4^- ($NaHSO_4$), $H_2PO_4^-$ (NaH_2PO_4)
Основания	NH_3, RNH_2	$NH_2CH_2CH_2NH_3^+$ ($NH_2CH_2CH_2NH_3Cl$)	(NaOH), O^{2-} (Na_2O), NH_2^- ($NaNH_2$), $C_2H_5O^-$ (C_2H_5ONa), Cl^- (NaCl), F^- (NaF), CH_3COO^- ($NaCH_3COO$), HSO_4^- ($NaHSO_4$),
Амфолиты	$RCH(NH_2)COOH$, $Zn(OH)_2$, белки, H_2O	$Al(OH)^{2+}$ ($Al(OH)Cl_2$)	HCO_3^- ($NaHCO_3$)

Протолитическая теория кислот и оснований

- Кислоты бывают трех типов:
- 1) нейтральные молекулы: HCL, H_2SO_4
- 2) катионные $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$
- 3) анионные $H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$
- Основания:
- 1) нейтральные молекулы: NH_3
- 2) катионные $H_2N\text{-}NH_3^+$
- 3) анионные $HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow H_2PO_4^-$
-

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

- *Амфолит* – молекула или ион, способный быть как донором, так и акцептором протона в зависимости от партнера по реакции.
- $HCO_3^- + H_3O^+ = H_2CO_3 + H_2O$
- $(b_1)\quad (a_2)\quad (a_1)\quad (b_2)$
- $HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$
- $(a_1)\quad (b_2)\quad (b_1)\quad (a_2)$
- $H_3N^+ – CH(R) – COO^- + H_3O^+ = H_3N^+ – CH(R) – COOH + H_2O$
- $(b_1)\quad (a_2)\quad (a_1)\quad (b_2)$
- $H_3N^+ – CH(R) – COO^- + OH^- = H_2N – CH(R) – COO^- + H_2O$
- $(a_1)\quad (b_2)\quad (b_1)\quad (a_2)$

Типы протолитических процессов

Процесс	Уравнение реакции (пример)
Нейтрализация	$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ $CH_3COOH + CH_3NH_2 = CH_3COO^- + CH_3NH_3^+$
Ионизация	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
Автоионизация (автопротолиз)	$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$ $NH_3 + NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$
Гидролиз (ионный)	$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$ $Cu(H_2O)^{2+} + H_2O = Cu(OH)^+ + H_3O^+$

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

- **Любая протолитическая реакция представляет собой конкуренцию оснований за протон. Выигрывает конкуренцию более сильное основание, т.к. сильнее акцептирует протон.**

- **Кислотно-основные свойства вещества проявляются только при взаимодействии его с другими веществами или растворителем, т.е. понятия «кислота» и «основание» являются относительными.**
- $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
- $CH_3COOH + H_2SO_{4\ (безводн)} = CH_3COOH_2 + HSO_4^-$

- **В водном растворе самой сильной кислотой является ион гидроксония H_3O^+ , а самым сильным основанием – гидроксильный ион OH^-.**

- Отличие от теории Аррениуса:
- 1)не ограничивается молекулярной формой;
- 2) кислотно-основные свойства проявляются при взаимодействии с другими веществами или растворителями
- Терминология:
- Частицы, отличающиеся по составу наличием в одной из них (или отсутствием в другой) передаваемого протона – сопряженная пара.

- Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание.

- Протолитический процесс идет в направлении переноса протона от более сильной кислоты к более сильному основанию.

- Концепция Бренстеда-Лоури дает:
- 1) критерий отнесения химической реакции к кислотно-основному типу;
- 2) позволяет расположить водородсодержащие вещества в ряд по возрастанию их химической активности;
- **НО** не рассматривает большое число веществ, не содержащих водород в своем составе.

Теория кислот и оснований
Теория Льюиса

- *Основания Льюиса* – частицы с неподеленной электронной парой, такие как OH^- , NH_3 , F^- , Cl^- и др., т.е. нуклеофильные частицы (нуклеофилы). Доноры электронных пар
- *Кислоты Льюиса*– частицы, имеющие атомы со свободными электронными орбитами ($AlCl_3$, BF_3 H^+ и др.)
- Акцепторы электронных пар

Автопротолиз воды

- Для реакции автопротолиза воды:

$$H_2O + H_2O = H_3O + OH^-$$

- эффективная константа равновесия:

- **$K_w = K_{ионизации} \bullet C(H_2O) = C(H_3O^+) \bullet C(OH^-) = 1 \bullet 10^{-14}$**
- **(при Т=298К)**

- Константу K_w называют *константой автопротолиза воды* (ионным произведением воды). На основании величины K_w определяется шкала pH.

- pH – *водородный показатель*, равный
- $$pH = - lg\ c\ (H_3O^+)$$

Ионизация

- Количественной характеристикой силы кислот и оснований служат константы ионизации кислоты – *константа кислотности* $К_а$ или основания – *константа основности* $К_в$),
- показатель кислотности
  - **$рК_а = -lg\ К_а$**
- показатель основности
  - **$рК_в = -lg\ К_в$**

- Чем больше значение константы кислотности $\mathbf{K_a}$, тем сильнее кислота!
- Чем меньше значение показателя кислотности $\mathbf{pK_a}$, тем сильнее кислота!

Ионизация

- **Процесс ионизации вещества происходит в контакте с растворителем.**
- Для процессов ионизации сопряженной пары: кислоты (A) и основания (B)
- $A + H_2O = B + H_3O^+$ $B + H_2O = A + OH^-$
- константы кислотности константа основности
- $$K_a = \frac{c(B) \cdot c(H_3O^+)}{c(A)}$$ $$K_b = \frac{c(A) \cdot c(OH^-)}{c(B)}$$
- **тогда $K_a \cdot K_b = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_w$**
- **или $pK_a + pK_b = pK_w = 14$**
- аналогично получаем ($pOH=-\lg c(OH^-)$):
- **pH + pOH = 14**

Расчет pH в растворе слабой кислоты или основания

- $c(H_3O^+) = \sqrt{K_a \cdot c(A)}$
- Логарифмируя левую и правую части уравнения и меняя знаки, получим:
- $-\lg c(H_3O^+) = 0{,}5\ (-\lg K_a - \lg c(A))$
- **$pH = 0{,}5\ (pK_a - \lg c(A))$** - кислота
- **$pH = 14 - 0{,}5\ (pK_b - \lg c(B))$** - основание

Расчет pH в растворе сильной кислоты или основания

- Сильная кислота

$$pH = - \lg \alpha (HA)$$

Сильное основание

$$pH = 14 - \lg \alpha (B)$$

Гидролиз

частный случай кислотно-основного взаимодействия ионов соли с молекулами воды

Гидролиз по аниону : **$An^- + H_2O = HAn + OH^-$**

$$K_h = \frac{c(HAn) \cdot c(OH^-)}{c(An^-)}$$

Домножая числитель и знаменатель на с (H_3O^+), и учитывая и выражение для константы кислотности HAn получаем:

$$K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a(HAn)}$$

$$pK_h = 14 - pK_a$$

гидролиз

- *pH в растворе соли, гидролизующейся по аниону*
- **$pH = 7+0,5\ (pK_a + lg\ c(An^-))$**
- *pH в растворе соли, гидролизующейся по катиону*
- **$pH = 7 - 0,5\ (pK_b - lg\ c(Kat^{n+}))$**

Кислотность биожидкостей

- Для количественной характеристики кислотных свойств биожидкостей пользуются величинами **общей, активной и потенциальной** кислотности.
- **Общая кислотность** – это концентрация всех имеющихся в растворе ионов водорода.
- Она складывается из концентрации свободных (гидратированных) ионов H^+ - **активной кислотности** и концентрации ионов H^+ , связанных в молекулы или ионы слабых кислот – **потенциальная кислотность**, т.е.: **$C(H^+)$ общ $= C(H^+)$акт $+ C(H^+)$потенц.**
- Мерой активной кислотности является значение pH.

Буферные системы

- ***Буферными системами*** называются равновесные системы, способные поддерживать на приблизительно постоянном уровне какой-либо при незначительных внешних воздействиях.

Протолитические буферные системы

- системы способные поддерживать на постоянном уровне величину pH при добавлении небольших количеств сильных протолитов (кислот, щелочей), а также при разбавлении.
- Такие системы поддерживают протолитический гомеостаз организма – постоянство pH биожидкостей, тканей и органов.

Протолитические буферные системы

- **Буферные системы образованы сопряженной кислотно-основной парой** и бывают следующих типов:
- 1)Слабая кислота и сопряженное ей сильное основание (кислотная буферная система):
- CH_3COOH/CH_3COO^- - ацетатный буфер
- HCO_3^-/CO_3^{2-} - карбонатный буфер
- 2) Сильная кислота и сопряженное ей слабое основание (основная буферная система):
- NH_4^+/NH_3 – аммиачный буфер
- 3)Ионы и молекулы амфонитов:
- $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ - гидрофосфатный буфер

Способы приготовления буферных растворов

- 1) частичная нейтрализация слабого электролита сильным:
- **CH_3COOH(изб)**+ KOH $\rightarrow$ **CH_3COO**K + H_2O
- **NH_3(изб)** + HCl $\rightarrow$ **NH_4**Cl
- 2) смешивание растворов слабых электролитов с солями:
- CH_3COOH и CH_3COOK, NH_3 и NH_4Cl
- 3) смешивание растворов солей многоосновных кислот: $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}

Механизм буферного действия

- ионы H_3O^+ сильной кислоты связываются сопряженным основанием с образованием малодиссоциирующего соединения:
- $CH_3COO^- + H_3O^+ = CH_3COOH + H_2O$
- а добавляемые ионы OH^- – сопряженной кислотой:
- $OH^- + CH_3COOH = CH_3COO^- + H_2O$.

расчет pH буферной системы

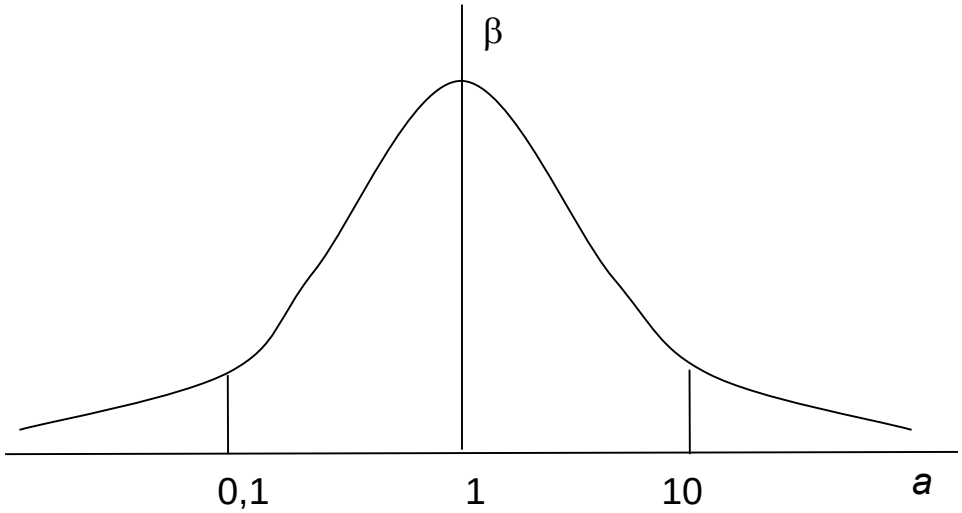
$$pH = pKa + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

Буферная емкость

$$\beta_a = \frac{c(1/z\,A)\,V(A)}{V_{буф} \cdot \Delta pH}$$

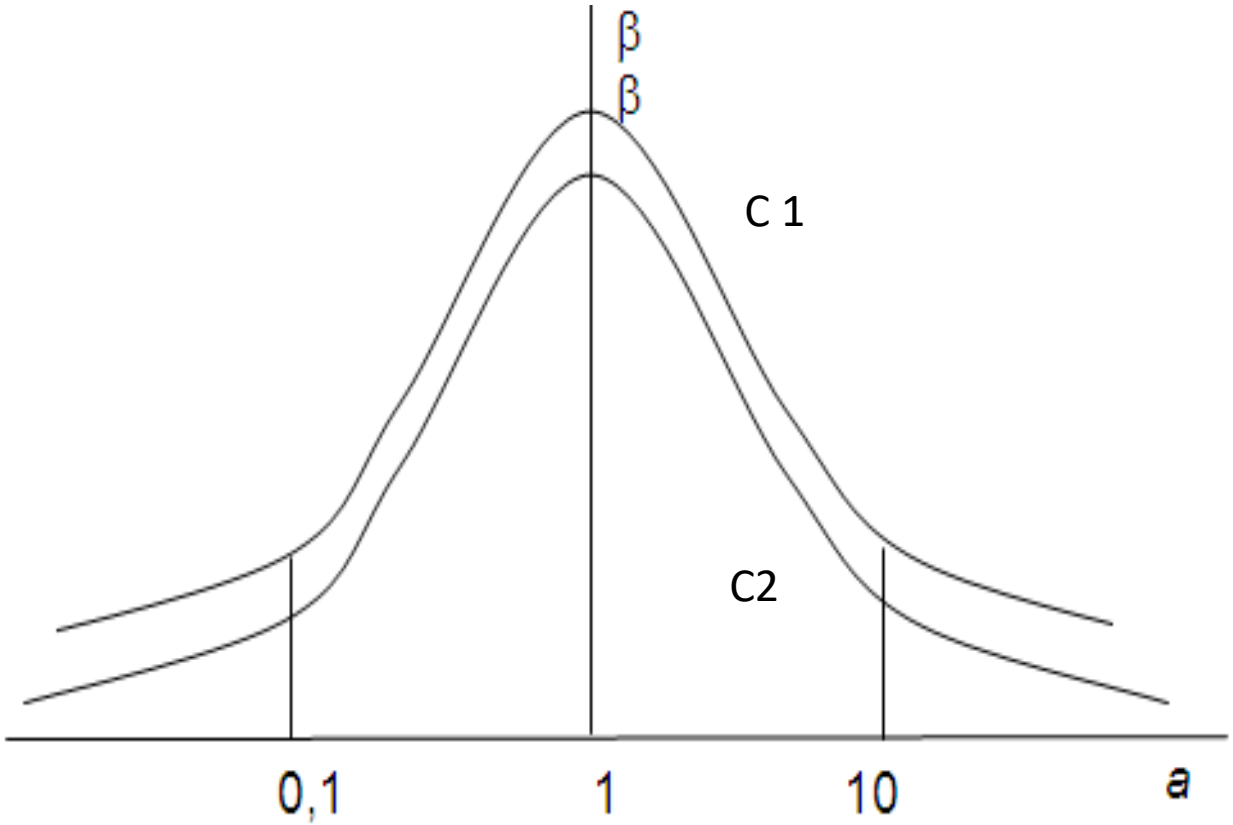
$$\beta_b = \frac{c(1/z\,B)\,V(B)}{V_{буф} \cdot \Delta pH}$$

зона буферного действия



- $$0{,}1 < \frac{\nu(\text{основания})}{\nu(\text{кислоты})} < 10$$
- $$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

Буферная емкость



Буферные системы крови

Буферная система	Буферная емкость, ммоль/л	Доля в общей буферной емкости,%	Функционирование
Гидрокарбонатная $CO_2 + H_2O/HCO_3^-$	$\beta_a = 40$ $\beta_b = 2$	53	Плазма, эритроциты, межклеточная жидкость, почечная ткань, слюна
Гемоглобиновая HHb/Hb^- $HHbO_2/HbO_2^-$	$\beta_a = 25$	35	Основная буферная система эритроцитов
Гидрофосфатная $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	$\beta_a = 2$ $\beta_b = 0,5$	5	Плазма крови, эритроциты, почечная ткань, слюна
Белковая HProt/Prot-	$\beta_a = 10$(альбуминовая) $\beta_a = 3$(глобулиновая) $\beta_a < 1$(фибриновая)	7	Плазма крови

Гидрокарбонатная система

- $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 \bullet H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

$$K_1' = \frac{\tilde{c}(H^+) \cdot \tilde{c}(HCO_3^-)}{\tilde{c}(CO_2) \cdot \tilde{c}(H_2CO_3)} = 7{,}95 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = pK_1' + \lg \frac{c(HCO_3^-)}{S(CO_2) \cdot p(CO_2)}$$

уравнение Гендельсона-Гассельбаха

$$pH = 6{,}1 + \lg[c(HCO_3^-)/0{,}033 \bullet p(CO_2)]$$

Белковая (протеиновая) система

- H_3N^+ -CH(R)-COO^- = H_2N -CH(R) - COO^- +H^+
- сопряженная кислота сопряженное основание
- условно: HProt = $Prot^-$ + H^+

- в присутствии ферментов образование карбаминовой кислоты:
- H_3N^+-CH(R)-COO^- + CO_2 $\rightarrow$ HN-CH(R)-COOH
- COOH

Гемоглобиновая система

$$H^+ + Hb^- \rightleftarrows HHb \qquad pK_a(HHb) = 8{,}20$$

$$H^+ + HbO_2^- \rightleftarrows HHbO_2 \rightleftarrows HHb + O_2 \qquad pK_a(HHbO_2) = 6{,}95$$

Выведение углекислоты из тканей

карбоан-
гидраза

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + Hb^- \rightarrow (Hb \cdot CO_2)^- + H_2O$$

$$H_2CO_3 + HbO_2 \rightleftharpoons HHbO_2 + HCO_3^- \Rightarrow \text{в плазму}$$

$$HHbO_2 \rightleftharpoons HHb + O_2 \Rightarrow \text{в ткани}$$

Выведение углекислоты из легких

Вдох: $HHb + O_2 \rightleftarrows HHbO_2 \rightleftarrows H^+ + HbO_2^-$

$H^+ + Hb^- \rightleftarrows HHb$

карбоан-
гидраза

Выдох: $HHbO_2 + HCO_3^- \rightleftarrows HbO_2^- + H_2CO_3 \rightleftarrows$

$\rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$

$HHbO_2 + (Hb \cdot CO_2)^- \rightleftarrows HbO_2^- + HHb + CO_2\uparrow$

АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

B_a < норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ — pH ≈ норма

НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ — pH < норма

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (М)

pH ≤ норма

накопление нелетучих кислот

$c(HCO_3^-)$ < норма

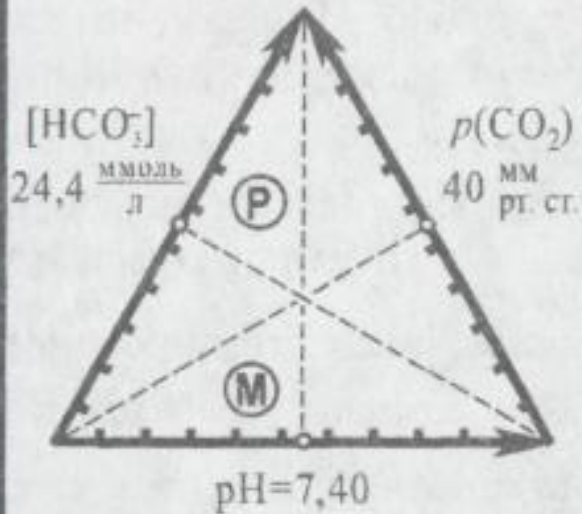
$p(CO_2)$ < норма

BE < норма

Причины:

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

[донор протона] > норма



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЦИДОЗ (Р)

pH ≤ норма

накопление летучей кислоты (CO_2)

$c(HCO_3^-)$ > норма

$p(CO_2)$ > норма

BE > норма

Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте B_a > норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ pH ≈ норма

НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ pH > норма

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (М)

pH ≥ норма

удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований

$c(HCO_3^-)$ > норма

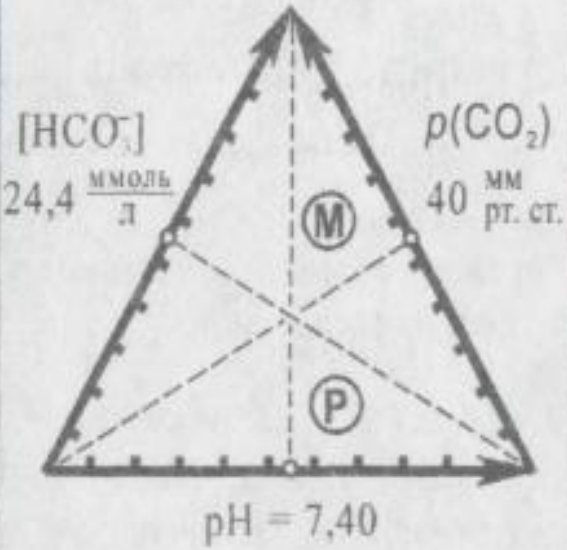
$p(CO_2)$ > норма

BE > норма

Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

[донор протона] < норма



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (Р)

pH ≥ норма

удаление летучей кислоты (CO_2)

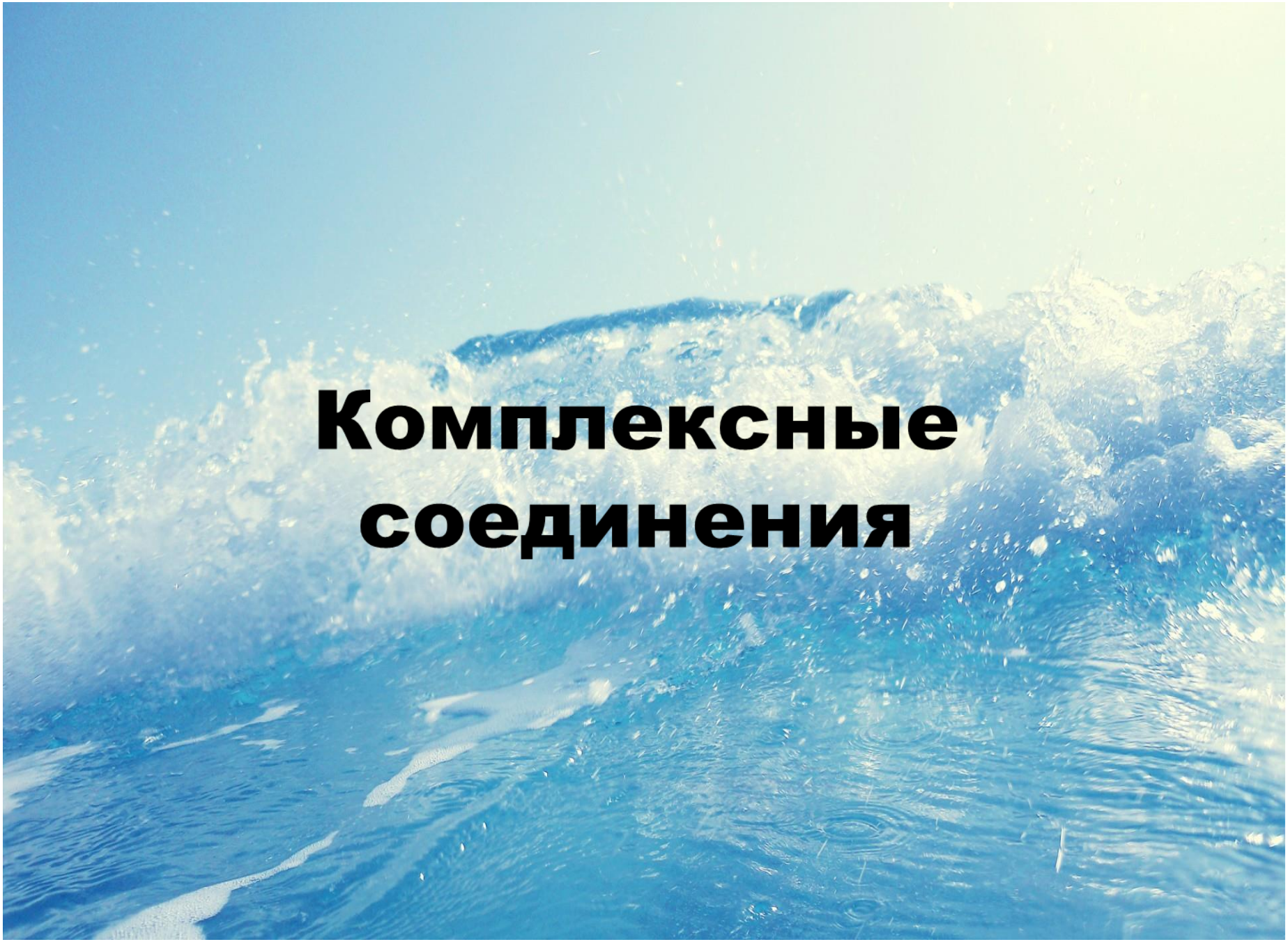
$c(HCO_3^-)$ < норма

$p(CO_2)$ < норма

BE < норма

Причины:

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


Комплексные
соединения

Черты, характерные для комплексных соединений

- 1) К.С. построены из соединений, существующих независимо друг от друга

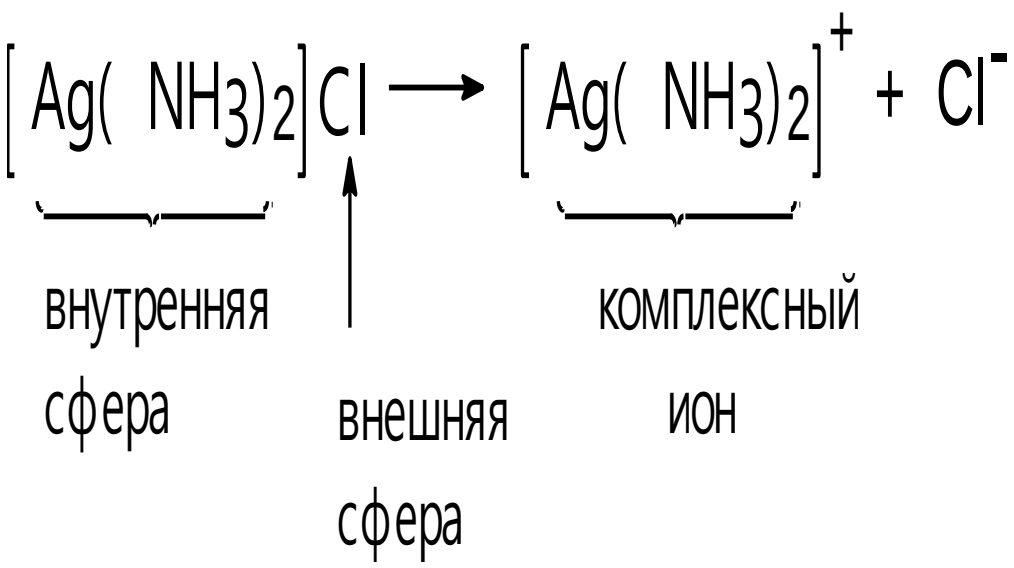
$[Ag(NH_3)_2]Cl$: $AgCl$ и NH_3

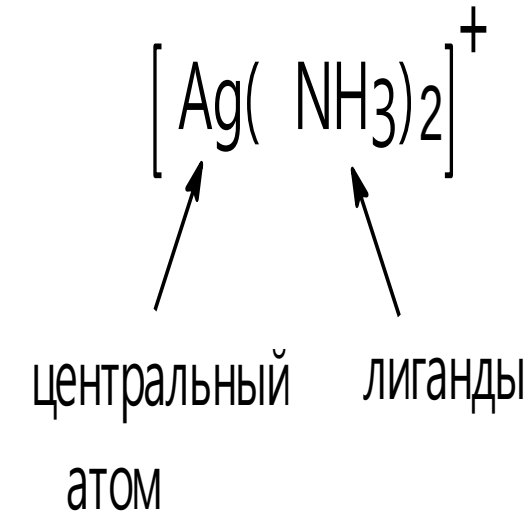
$K[Al(OH)_4]$: $Al(OH)_3$ и KOH

- 2) В образовании К.С. важную роль играет связь, образованная по донорно-акцепторному механизму – ее называют КООРДИНАЦИОННОЙ
- 3) К.С. – устойчивы как в кристаллическом состоянии, так и в растворах

- *Комплексными* называют соединения, содержащие в своем составе сложную молекулярную частицу (комплексную частицу), состоящую из *центрального атома (комплексообразователя)* и *лигандов.*

Строение комплексных соединений





Внутренняя сфера

Центральный атом (комплексообразователь)

- 1) атомы или ионы d-, p-, s- элементов, имеющие свободные орбитали, т.е.
- 2) акцепторы электронных пар
- 3) всегда катионы(искл. [Ni(CO)4]

Лиганды

- 1) молекулы, анионы, имеющие неподеленные электронные пары, т.е.
- 2) доноры электронных пар как правило p-элементы

Характеристики комплексообразователя и лиганда

- *Координационное число* комплексообразователя – это число связей, которые центральный атом образует с лигандами.
- *Дентатность лиганда* определяется числом донорных атомов, доступных для координации.
- Между ц.а. и лигандами – ковалентная полярная связь; одна из них обязательно образованна по донорно-акцепторному механизму.
- Между внешней и внутренней сферами – ионная связь.

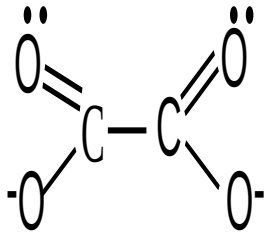
Характеристика лигандов

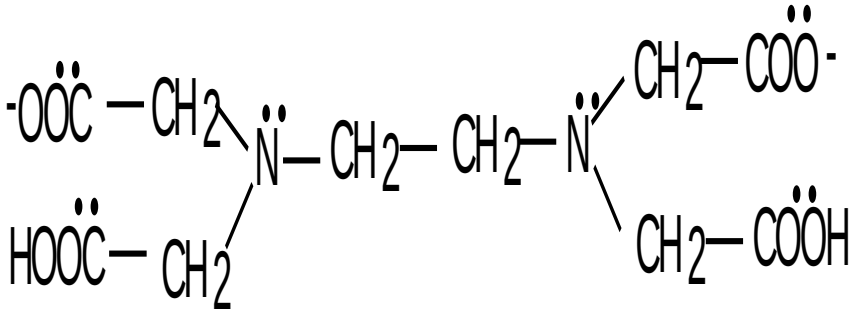
Лиганды могут быть **нейтральными молекулами** (H_2O, NH_3, CO, амины RNH_2, пиридин C_6H_5N и т.д.) или **анионами** (Cl^-, F^-, OH^-, NO_2^-, CN^- и т.д.), имеющими в своем составе *донорные атомы*

По числу донорных атомов лиганды подразделяют на моно-, би- и полидентатные

Характеристика лигандов

монодентатные: NH_3, H_2O

бидентатные $H_2N(CH_2)_2NH_2$, 

полидентатные - этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) 

Классификация К.С.

1) **Неэлектролиты**: $[Pt(NH_3)Cl_2]$, $[Ni(CO)_4]$

Электролиты: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (соль), $[Ag(NH_3)_2]OH$(гидроксид), $H_2[SiF_6]$(кислота)

2) **Полиядерные-** наличие нескольких ц.а. Связь между ц.а. осуществляется за счет мостиковых лигандов: железосеропротеины.

3) **металлоцены (сэндвичевые)-** вакантные орбитали ц.а. связаны с π-системой ароматических структур

4) По характеру электрического заряда комплексной частицы различают:

- катионные комплексы –

ион тетрааквацинка $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, или тетрааквацинкат-ион

ион дис(этилендиаммин) меди (II) или диэтилендиамминкупрат(I)ион-$[Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2]^{2+}$;

- анионные комплексы –

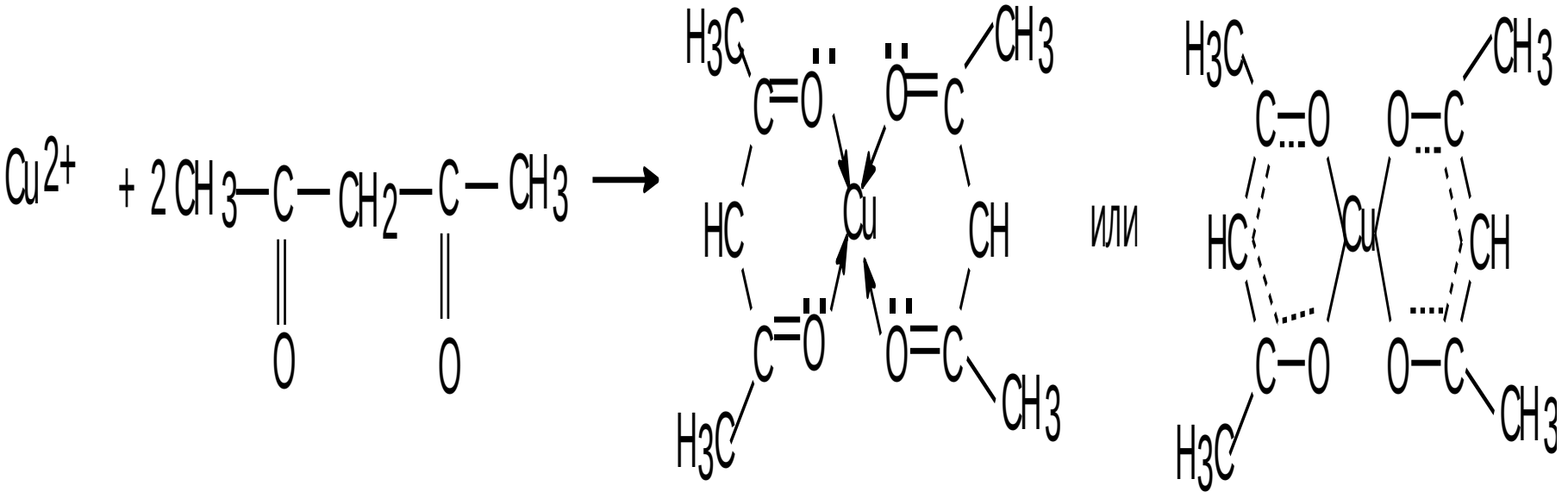
гексацианоферрат (III)-ион $[Fe(CN)_6]^{3-}$, триоксалатоманганат (III)-ион$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$;

- нейтральные комплексы - дихлородиамминплатина $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, тетракарбонилникель $[Ni(CO)_4]$.

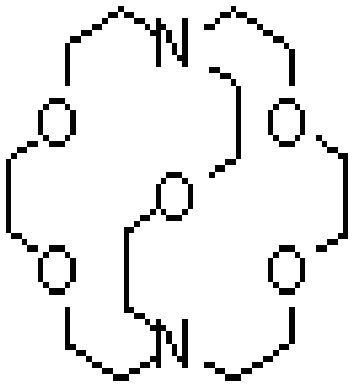
5) Хелатные комплексы

- Бидентатные и полидентатные лиганды (чаще органические молекулы) при соединении с центральным атомом могут образовывать циклические группировки атомов, включающие атом металла-комплексообразователя. Такие циклические структуры называют *хелатными* (или внутрициклическими) комплексами

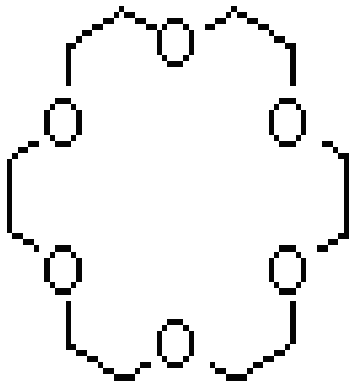
Хелатные комплексы



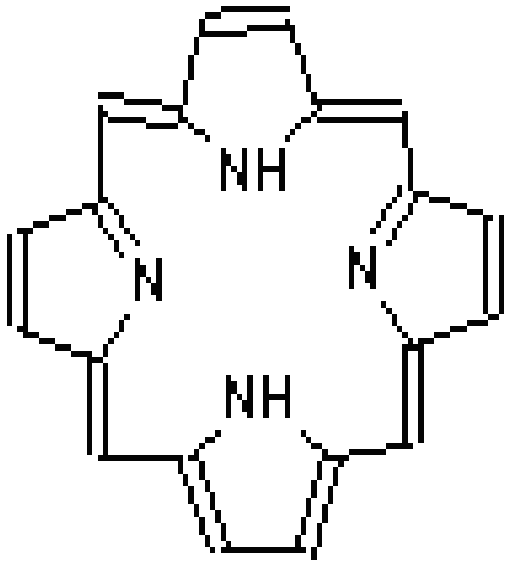
6) природные макроциклические полидентатные лиганды, во внутренней полости которых размещается комплексообразователь



2,2,1-криптанд



18-краун-6



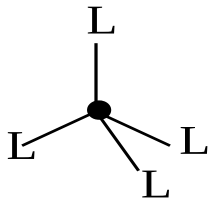
порфин

Тип гибридизации атомных орбиталей комплексообразователя

sp - гибридизация

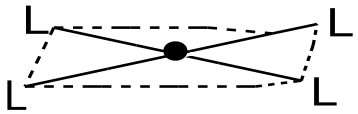
$[Ag(NH_3)_2]^+$ (а)

sp^3-гибридизация



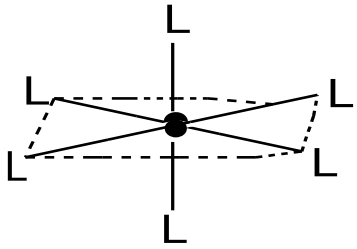
$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ (б)

sp^2d-гибридизация



$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (в)

sp^3d^2 -гибридизация



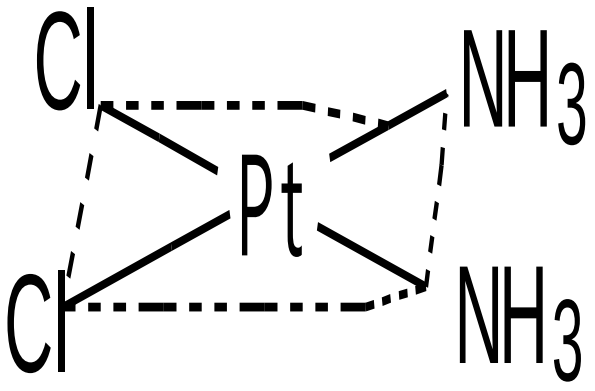
$[Fe(CN)_6]^{3+}$ (г)

Изомерия комплексных соединений

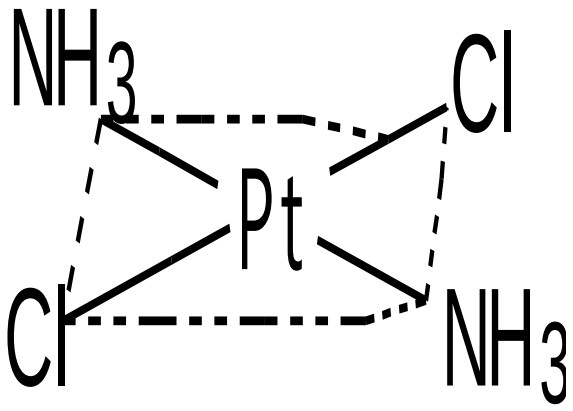
геометрическая (цис-, транс-) изомерия возможна в квадратных и октаэдрических комплексах при наличии двух одинаковых лигандов.

Например, соединение дихлордиамминплатина $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ может иметь:

Изомерия комплексных соединений



цис-изомер

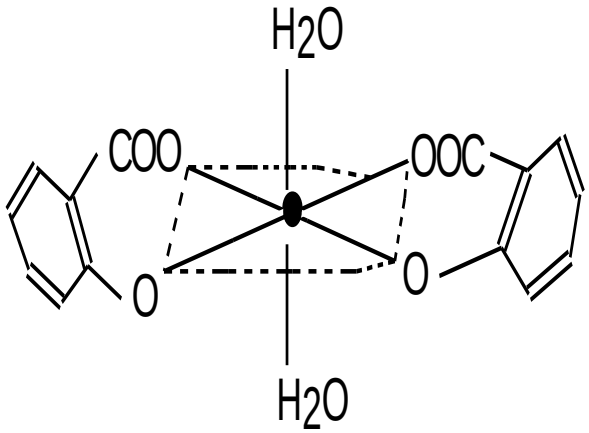


транс-изомер

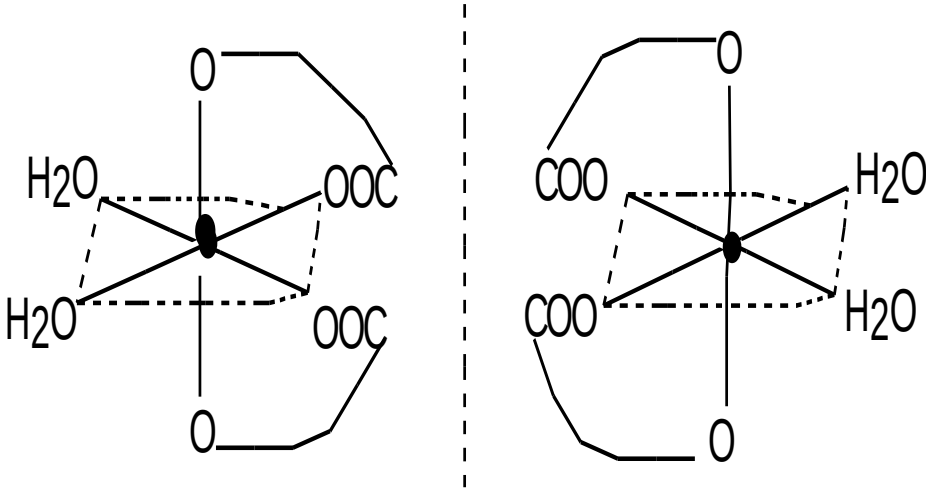
Изомерия комплексных соединений

- оптическая изомерия характерна для тетраэдрических комплексов с четырьмя различными лигандами и октаэдрических комплексов с бидентатными лигандами. По направлению вращения плоскости поляризованного света различают левовращающие и правовращающие комплексы. Такие оптические изомеры называют *энантиомерами*. Например, ион дисалицилатодиакваферрат (III) может существовать в виде трех пространственных изомеров (цис-изомер имеет два оптических изомера)

Изомерия комплексных соединений



транс -изомер



цис-изомеры

● - ион Fe^{3+}

Изомерия комплексных соединений

Ионизационная изомерия-обмен частицами внешней и внутренней координационной сфер

$[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2 + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + [Pt(NH_3)_4Br_2](NO_3)_2$

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2 + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + [Pt(NH_3)_4Cl_2](NO_3)_2$

(частичный случай –гидратная изомерия),

Например:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$

Кинетическая характеристика К.С.

- Лабильный комплекс – быстро замещающий свои лиганды (в течение 1 мин при 298К),
- Инертный комплекс – медленно замещающий свои лиганды

Химические свойства

- $H_2[PtCl_6] + 2KCl = K_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$
- $2K_4[Fe(CN)_6] + Br_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KBr$
- $K_2[PtCl_6] + K_2C_2O_4 = K_2[PtCl_4] + 2KCl + 2CO_2$
- *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3 = [Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$

Ионизация комплексных соединений

$[Co(NH_3)_6]Cl_3 = [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$

$K_2[PtCl_4] = 2K^+ + [PtCl_4]^{2-}$

Ионизация комплексных ионов

- $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ = $[Zn(NH_3)_3]^{2+} + NH_3$, $K_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$
- $[Zn(NH_3)_3]^{2+}$ = $[Zn(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$, $K_2 = 4{,}9 \cdot 10^{-3}$
- $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$ = $[Zn(NH_3)]^{2+} + NH_3$, $K_3 = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$
- $[Zn(NH_3)]^{2+}$ = $Zn^{2+} + NH_3$, $K_4 = 6{,}6 \cdot 10^{-3}$
- $\mathbf{[Zn(NH_3)_4]^{2+} = Zn^{2+} + 4NH_3}$, $\mathbf{K_н = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 2{,}0 \cdot 10^{-10}}$
- $$K_н = \frac{\tilde{c}(Zn^{2+}) \cdot \tilde{c}^4(NH_3)}{\tilde{c}([Zn(NH_3)_4]^{2+})}$$

С позиций термодинамики устойчивость к.с. характеризуется значением Кн.

Чем меньше значение Кн, тем прочнее комплекс

Прочность к.с. зависит от:

1) природы реагирующих веществ (теория ЖМКО)

2) природы растворителя

3) температуры

Теория мягких и жестких кислот и оснований (Пирсон)

- Кислоты по Льюису – частицы-акцепторы электронных пар; основания – доноры электронных пар.
- Мягкие частицы имеют большой радиус и маленький заряд; жесткие – маленький радиус и
- большой заряд
- М.к.: Pb^{2+},Pt^{2+}, Ag, Hg^{2+}; М.о.: SCN^- ,CO, I^-, S^{2-}
- Ж.к.: H^+, Li^+, NH_3; Ж.о.: H_2O, PO_4^{3-}, O^{2-}
- Мягкие кислоты преимущественно координируют мягкие основания, жесткие кислоты – жесткие основания

Ионизация комплексных ионов

- Рассчитайте концентрацию свободных ионов цинка в растворе нитрата татраамминцинка с концентрацией 0,1 моль/л, содержащем также избыток аммиака 0,5 моль/л.

$$\tilde{c}(Zn^{2+}) = K_{1-4}\frac{\tilde{c}(Zn(NH_3)_4^{2+})}{\tilde{c}^4(NH_3)} = 2\cdot 10^{-10}\,\frac{0{,}1}{0{,}5^4} = 3{,}2\cdot 10^{-10}\ моль/л$$

Конкурирующие процессы

- $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$

$$K = \frac{\tilde{c}([Zn(NH_3)_4]^{2+})\tilde{c}^4(CN^-)}{\tilde{c}([Zn(CN^-)_4])\tilde{c}^4(NH_3)}$$

$$K = 2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{1 \cdot 10^{-19}} = 2 \cdot 10^9$$

Комплексообразование и комплексные соединения в медицине.

Комплексные соединения применяются для корректировки обмена веществ (витамин B_{12}), терапии (комплексы платины), для детоксикации.

Принципы хелатотерапии

- Хелатотерапия – выведение из организма ионов тяжелых металлов под действием хелатирующих реагентов.
- 1) вводимый детоксикант должен связывать ионы-токсиканты прочнее, чем те, которые существуют в организме;
- 2) не должен разрушать жизненно необходимые комплексные соединения

принципы выведения из организма токсических ионов

- применяется комплексонат кальция $Na_2[Ca(^{-}O_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2^{-})_2]$. Препарат получил название тетацин-кальций. Коротко обозначим комплексный ион $CaЭДТА^{2-}$. Рассмотрим возможность выведения с его помошью ионов Cr^{3+}.

- $CaЭДТА^{2-} + Pb^{2+} = Ca^{2+} + PbЭДТА2^{-}$

$K_н$ $2{,}6\cdot10^{-11}$ $9{,}1\cdot10^{-19}$

принципы выведения из организма токсических ионов

- Рассмотрим пример потери активности карбоангидразы (КА) вследствие замещения активного иона Zn^{2+} ионами ртути:

$$КА–Zn^{2+} + Hg^{2+} = КА–Hg^{2+} + Zn^{2+}$$

$K_н$ $3\cdot10^{-11}$ $3{,}2\cdot10^{-22}$

$K = 3\cdot10^{-11}/3{,}2\cdot10^{-22} = 9{,}4\cdot10^{10}$

- Активность можно восстановить, вводя в качестве антидота тиосульфат натрия

$$КА–Hg^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = КА + [Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$$

$K_н$ $3{,}2\cdot10^{-22}$ $2{,}4\cdot10^{-34}$

$K = 3{,}2\cdot10^{-22}/2{,}4\cdot10^{-34} = 1{,}3\cdot10^{12}$

Комплексные соединения как лекарства

Унитиол выводит из организма мышьяк, ртуть, висмут

Комплексные соединения железа(II) применяются при пониженном содержании железа: цитрат, фумарат, лактат, глицерофосфат и др.

Миокризин $Cl–Au–S(CH_2COONa)_2$ при артритах (в настоящее время не применяется, но есть и другие препараты)

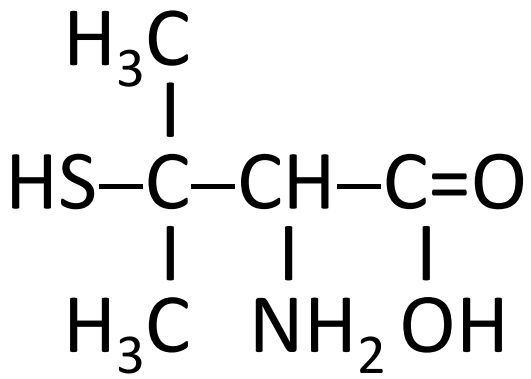
Тетрасукцинимидозолото(III) $Au–(NCOCH_2CH_2CO)_4^-$

Детоксиканты

БАЛ CH_2CHCH_2 и унитиол $CH_2CHCH_2–SO_3Na$

SH SH OH SH SH

Комплексные соединения как лекарства



Пеницилламин – выведение меди

Лекция

- ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.
-
- БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Теория кислот и оснований С.Аррениуса

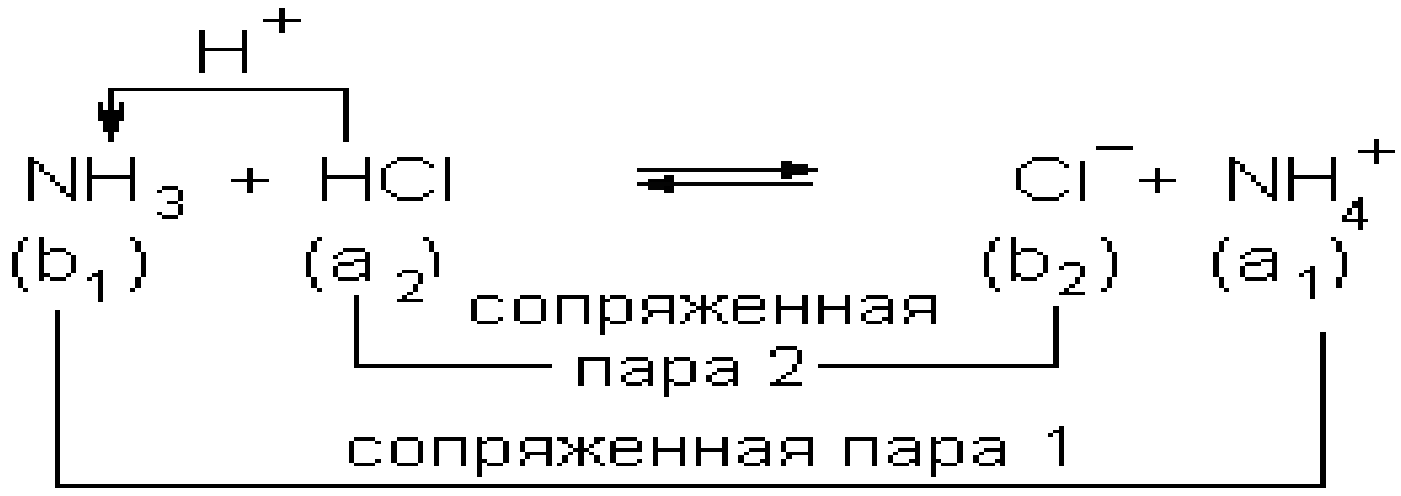
- Кислота – электролит, диссоциирующий с образованием H^+ (не путать с кислыми солями)
- Основание – электролит, диссоциирующий с образованием OH^-(не путать с основными солями)
- Кислотно-основное взаимодействие сводится к реакции нейтрализации
- $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$

Ограниченность теории Аррениуса

- 1) молекула NH_3 в водном растворе – основание, молекула CO_2 - кислота
- 2) в водном растворе существует H_3O^+, в жидком аммиаке NH_4^+, в этаноле $C_2H_5OH_2^+$
- 3) многие электролиты проявляют свойства и кислоты и основания
- $C_6H_5NH_2 + NH_3 \leftrightarrow C_6H_5NH^- + NH_4^+$
- $C_6H_5NH_2 + H_2O \quad C_6H_5NH_3^+ + OH^-$

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

- *кислота* (обозначается *a*, от англ. *acid*) – это частица (молекула или ион) – донор протона;
- *основание* (обозначается *b*, от англ. *base*) – это частица (молекула или ион) – акцептор протона.



Классификация кислот оснований

	Молекулярные	Катионные	Анионные
Кислоты	HCl, HF, H_2SO_4, CH_3COOH, C_2H_5OH	NH_4^+ (NH_4Cl), RNH_3^+ (RNH_3Cl)	HSO_4^- ($NaHSO_4$), $H_2PO_4^-$ (NaH_2PO_4)
Основания	NH_3, RNH_2	$NH_2CH_2CH_2NH_3^+$ ($NH_2CH_2CH_2NH_3Cl$)	(NaOH), O^{2-} (Na_2O), NH_2^- ($NaNH_2$), $C_2H_5O^-$ (C_2H_5ONa), Cl^- (NaCl), F^- (NaF), CH_3COO^- ($NaCH_3COO$), HSO_4^- ($NaHSO_4$),
Амфолиты	$RCH(NH_2)COOH$, $Zn(OH)_2$, белки, H_2O	$Al(OH)^{2+}$ ($Al(OH)Cl_2$)	HCO_3^- ($NaHCO_3$)

Протолитическая теория кислот и оснований

- Кислоты бывают трех типов:
- 1) нейтральные молекулы: HCL, H_2SO_4
- 2) катионные $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$
- 3) анионные $H_2PO_4^- \leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$
- Основания:
- 1) нейтральные молекулы: NH_3
- 2) катионные $H_2N\text{-}NH_3^+$
- 3) анионные $HPO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow H_2PO_4^-$
-

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

- *Амфолит* – молекула или ион, способный быть как донором, так и акцептором протона в зависимости от партнера по реакции.
- $HCO_3^- + H_3O^+ = H_2CO_3 + H_2O$
- $(b_1)\quad (a_2)\quad (a_1)\quad (b_2)$
- $HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O$
- $(a_1)\quad (b_2)\quad (b_1)\quad (a_2)$
- $H_3N^+ – CH(R) – COO^- + H_3O^+ = H_3N^+ – CH(R) – COOH + H_2O$
- $(b_1)\quad (a_2)\quad (a_1)\quad (b_2)$
- $H_3N^+ – CH(R) – COO^- + OH^- = H_2N – CH(R) – COO^- + H_2O$
- $(a_1)\quad (b_2)\quad (b_1)\quad (a_2)$

Типы протолитических процессов

Процесс	Уравнение реакции (пример)
Нейтрализация	$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ $CH_3COOH + CH_3NH_2 = CH_3COO^- + CH_3NH_3^+$
Ионизация	$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
Автоионизация (автопротолиз)	$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$ $NH_3 + NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$
Гидролиз (ионный)	$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$ $Cu(H_2O)^{2+} + H_2O = Cu(OH)^+ + H_3O^+$

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

- **Любая протолитическая реакция представляет собой конкуренцию оснований за протон. Выигрывает конкуренцию более сильное основание, т.к. сильнее акцептирует протон.**

- **Кислотно-основные свойства вещества проявляются только при взаимодействии его с другими веществами или растворителем, т.е. понятия «кислота» и «основание» являются относительными.**
- $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$
- $CH_3COOH + H_2SO_{4\ (безводн)} = CH_3COOH_2 + HSO_4^-$

- **В водном растворе самой сильной кислотой является ион гидроксония H_3O^+ , а самым сильным основанием – гидроксильный ион OH^-.**

- Отличие от теории Аррениуса:
- 1)не ограничивается молекулярной формой;
- 2) кислотно-основные свойства проявляются при взаимодействии с другими веществами или растворителями
- Терминология:
- Частицы, отличающиеся по составу наличием в одной из них (или отсутствием в другой) передаваемого протона – сопряженная пара.

- Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание.

- Протолитический процесс идет в направлении переноса протона от более сильной кислоты к более сильному основанию.

- Концепция Бренстеда-Лоури дает:
- 1) критерий отнесения химической реакции к кислотно-основному типу;
- 2) позволяет расположить водородсодержащие вещества в ряд по возрастанию их химической активности;
- **НО** не рассматривает большое число веществ, не содержащих водород в своем составе.

Теория кислот и оснований
Теория Льюиса

- *Основания Льюиса* – частицы с неподеленной электронной парой, такие как OH^- , NH_3 , F^- , Cl^- и др., т.е. нуклеофильные частицы (нуклеофилы). Доноры электронных пар
- *Кислоты Льюиса*– частицы, имеющие атомы со свободными электронными орбитами ($AlCl_3$, BF_3 H^+ и др.)
- Акцепторы электронных пар

Автопротолиз воды

- Для реакции автопротолиза воды:

$$H_2O + H_2O = H_3O + OH^-$$

- эффективная константа равновесия:

- **$K_w = K_{ионизации} \bullet C(H_2O) = C(H_3O^+) \bullet C(OH^-) = 1 \bullet 10^{-14}$**
- **(при Т=298К)**

- Константу K_w называют *константой автопротолиза воды* (ионным произведением воды). На основании величины K_w определяется шкала pH.

- pH – *водородный показатель*, равный
- $$pH = - lg\ c\ (H_3O^+)$$

Ионизация

- Количественной характеристикой силы кислот и оснований служат константы ионизации кислоты – *константа кислотности* $К_а$ или основания – *константа основности* $К_в$),
- показатель кислотности
  - **$рК_а = -lg\ К_а$**
- показатель основности
  - **$рК_в = -lg\ К_в$**

- Чем больше значение константы кислотности $\mathbf{K_a}$, тем сильнее кислота!
- Чем меньше значение показателя кислотности $\mathbf{pK_a}$, тем сильнее кислота!

Ионизация

- **Процесс ионизации вещества происходит в контакте с растворителем.**
- Для процессов ионизации сопряженной пары: кислоты (A) и основания (B)
- $A + H_2O = B + H_3O^+$ $B + H_2O = A + OH^-$
- константы кислотности константа основности
- $$K_a = \frac{c(B) \cdot c(H_3O^+)}{c(A)}$$ $$K_b = \frac{c(A) \cdot c(OH^-)}{c(B)}$$
- **тогда $K_a \cdot K_b = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_w$**
- **или $pK_a + pK_b = pK_w = 14$**
- аналогично получаем ($pOH=-\lg c(OH^-)$):
- **pH + pOH = 14**

Расчет pH в растворе слабой кислоты или основания

- $c(H_3O^+) = \sqrt{K_a \cdot c(A)}$
- Логарифмируя левую и правую части уравнения и меняя знаки, получим:
- $-\lg c(H_3O^+) = 0{,}5\ (-\lg K_a - \lg c(A))$
- **$pH = 0{,}5\ (pK_a - \lg c(A))$** - кислота
- **$pH = 14 - 0{,}5\ (pK_b - \lg c(B))$** - основание

Расчет pH в растворе сильной кислоты или основания

- Сильная кислота

$$pH = - \lg \alpha (HA)$$

Сильное основание

$$pH = 14 - \lg \alpha (B)$$

Гидролиз

частный случай кислотно-основного взаимодействия ионов соли с молекулами воды

Гидролиз по аниону : **$An^- + H_2O = HAn + OH^-$**

$$K_h = \frac{c(HAn) \cdot c(OH^-)}{c(An^-)}$$

Домножая числитель и знаменатель на с (H_3O^+), и учитывая и выражение для константы кислотности HAn получаем:

$$K_h = K_b = \frac{K_w}{K_a(HAn)}$$

$$pK_h = 14 - pK_a$$

гидролиз

- *pH в растворе соли, гидролизующейся по аниону*
- **$pH = 7+0,5\ (pK_a + lg\ c(An^-))$**
- *pH в растворе соли, гидролизующейся по катиону*
- **$pH = 7 - 0,5\ (pK_b - lg\ c(Kat^{n+}))$**

Кислотность биожидкостей

- Для количественной характеристики кислотных свойств биожидкостей пользуются величинами **общей, активной и потенциальной** кислотности.
- **Общая кислотность** – это концентрация всех имеющихся в растворе ионов водорода.
- Она складывается из концентрации свободных (гидратированных) ионов H^+ - **активной кислотности** и концентрации ионов H^+ , связанных в молекулы или ионы слабых кислот – **потенциальная кислотность**, т.е.: **$C(H^+)$ общ $= C(H^+)$акт $+ C(H^+)$потенц.**
- Мерой активной кислотности является значение pH.

Буферные системы

- ***Буферными системами*** называются равновесные системы, способные поддерживать на приблизительно постоянном уровне какой-либо при незначительных внешних воздействиях.

Протолитические буферные системы

- системы способные поддерживать на постоянном уровне величину pH при добавлении небольших количеств сильных протолитов (кислот, щелочей), а также при разбавлении.
- Такие системы поддерживают протолитический гомеостаз организма – постоянство pH биожидкостей, тканей и органов.

Протолитические буферные системы

- **Буферные системы образованы сопряженной кислотно-основной парой** и бывают следующих типов:
- 1)Слабая кислота и сопряженное ей сильное основание (кислотная буферная система):
- CH_3COOH/CH_3COO^- - ацетатный буфер
- HCO_3^-/CO_3^{2-} - карбонатный буфер
- 2) Сильная кислота и сопряженное ей слабое основание (основная буферная система):
- NH_4^+/NH_3 – аммиачный буфер
- 3)Ионы и молекулы амфонитов:
- $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ - гидрофосфатный буфер

Способы приготовления буферных растворов

- 1) частичная нейтрализация слабого электролита сильным:
- **CH_3COOH(изб)**+ KOH $\rightarrow$ **CH_3COO**K + H_2O
- **NH_3(изб)** + HCl $\rightarrow$ **NH_4**Cl
- 2) смешивание растворов слабых электролитов с солями:
- CH_3COOH и CH_3COOK, NH_3 и NH_4Cl
- 3) смешивание растворов солей многоосновных кислот: $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-}

Механизм буферного действия

- ионы H_3O^+ сильной кислоты связываются сопряженным основанием с образованием малодиссоциирующего соединения:
- $CH_3COO^- + H_3O^+ = CH_3COOH + H_2O$
- а добавляемые ионы OH^- – сопряженной кислотой:
- $OH^- + CH_3COOH = CH_3COO^- + H_2O$.

расчет pH буферной системы

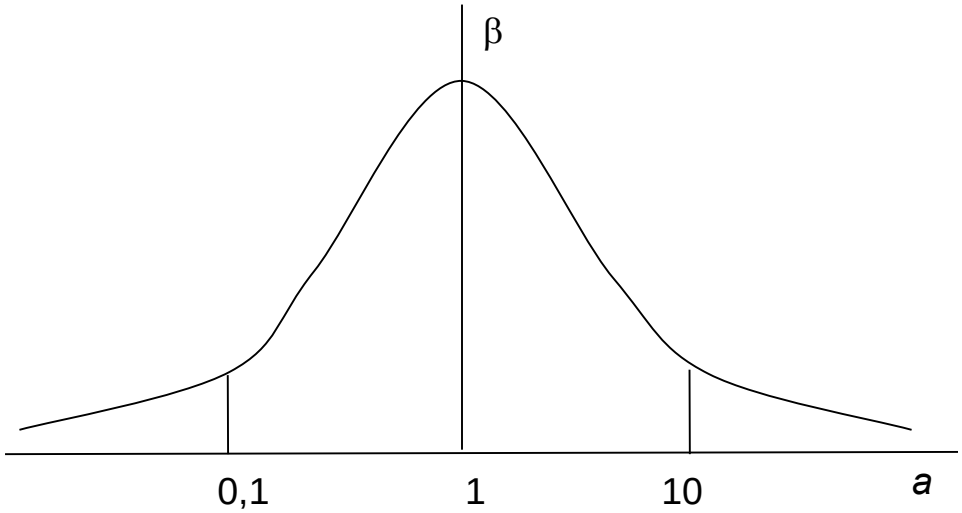
$$pH = pKa + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

Буферная емкость

$$\beta_a = \frac{c(1/z\,A)\,V(A)}{V_{буф} \cdot \Delta pH}$$

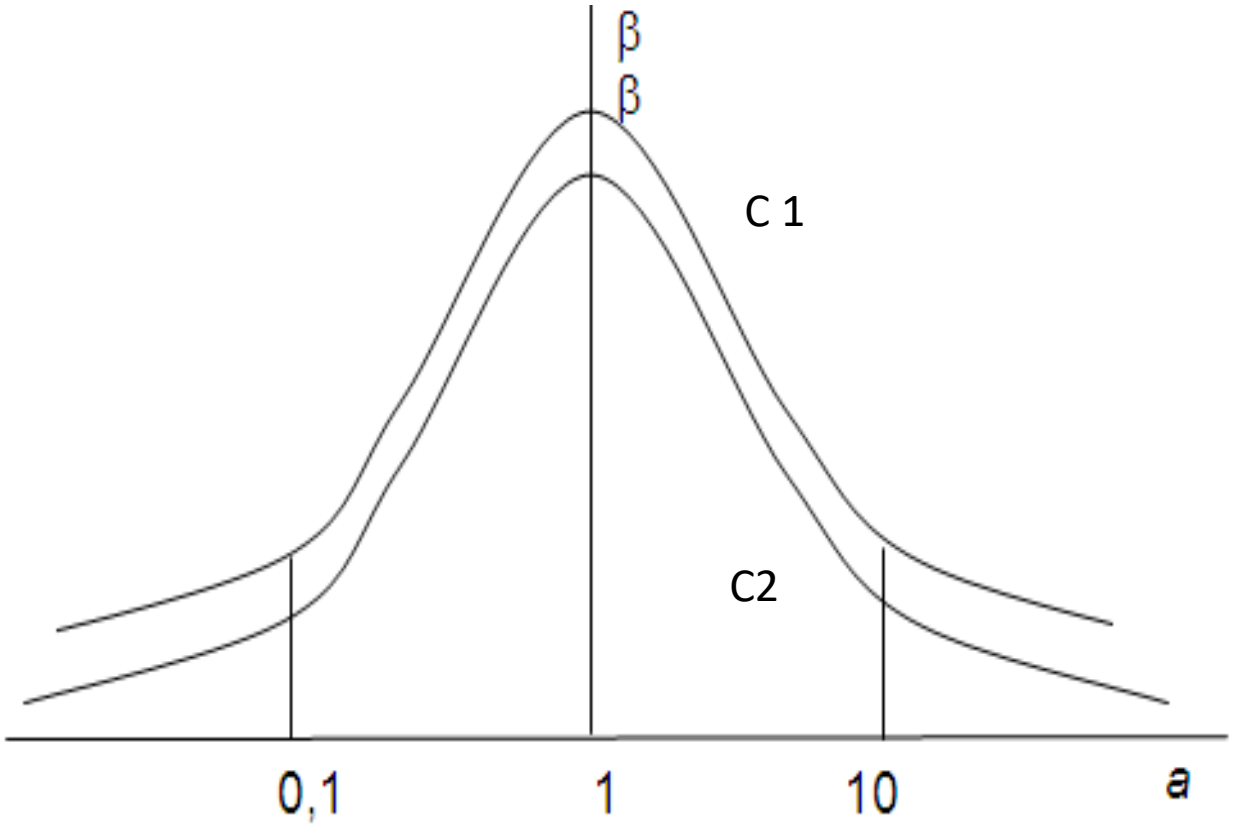
$$\beta_b = \frac{c(1/z\,B)\,V(B)}{V_{буф} \cdot \Delta pH}$$

зона буферного действия



- $$0{,}1 < \frac{\nu(\text{основания})}{\nu(\text{кислоты})} < 10$$
- $$pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$$

Буферная емкость



Буферные системы крови

Буферная система	Буферная емкость, ммоль/л	Доля в общей буферной емкости,%	Функционирование
Гидрокарбонатная $CO_2 + H_2O/HCO_3^-$	$\beta_a = 40$ $\beta_b = 2$	53	Плазма, эритроциты, межклеточная жидкость, почечная ткань, слюна
Гемоглобиновая HHb/Hb^- $HHbO_2/HbO_2^-$	$\beta_a = 25$	35	Основная буферная система эритроцитов
Гидрофосфатная $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	$\beta_a = 2$ $\beta_b = 0,5$	5	Плазма крови, эритроциты, почечная ткань, слюна
Белковая HProt/Prot-	$\beta_a = 10$(альбуминовая) $\beta_a = 3$(глобулиновая) $\beta_a < 1$(фибриновая)	7	Плазма крови

Гидрокарбонатная система

- $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 \bullet H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

$$K_1' = \frac{\tilde{c}(H^+) \cdot \tilde{c}(HCO_3^-)}{\tilde{c}(CO_2) \cdot \tilde{c}(H_2CO_3)} = 7{,}95 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = pK_1' + \lg \frac{c(HCO_3^-)}{S(CO_2) \cdot p(CO_2)}$$

уравнение Гендельсона-Гассельбаха

$$pH = 6{,}1 + \lg[c(HCO_3^-)/0{,}033 \bullet p(CO_2)]$$

Белковая (протеиновая) система

- H_3N^+ -CH(R)-COO^- = H_2N -CH(R) - COO^- +H^+
- сопряженная кислота сопряженное основание
- условно: HProt = $Prot^-$ + H^+

- в присутствии ферментов образование карбаминовой кислоты:
- H_3N^+-CH(R)-COO^- + CO_2 $\rightarrow$ HN-CH(R)-COOH
- COOH

Гемоглобиновая система

$$H^+ + Hb^- \rightleftarrows HHb \qquad pK_a(HHb) = 8{,}20$$

$$H^+ + HbO_2^- \rightleftarrows HHbO_2 \rightleftarrows HHb + O_2 \qquad pK_a(HHbO_2) = 6{,}95$$

Выведение углекислоты из тканей

карбоан-
гидраза

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + Hb^- \rightarrow (Hb \cdot CO_2)^- + H_2O$$

$$H_2CO_3 + HbO_2 \rightleftharpoons HHbO_2 + HCO_3^- \Rightarrow \text{в плазму}$$

$$HHbO_2 \rightleftharpoons HHb + O_2 \Rightarrow \text{в ткани}$$

Выведение углекислоты из легких

Вдох: $HHb + O_2 \rightleftarrows HHbO_2 \rightleftarrows H^+ + HbO_2^-$

$H^+ + Hb^- \rightleftarrows HHb$

карбоан-
гидраза

Выдох: $HHbO_2 + HCO_3^- \rightleftarrows HbO_2^- + H_2CO_3 \rightleftarrows$

$\rightleftarrows H_2O + CO_2\uparrow$

$HHbO_2 + (Hb \cdot CO_2)^- \rightleftarrows HbO_2^- + HHb + CO_2\uparrow$

АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

B_a < норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ — pH ≈ норма

НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ — pH < норма

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (М)

pH ≤ норма

накопление нелетучих кислот

$c(HCO_3^-)$ < норма

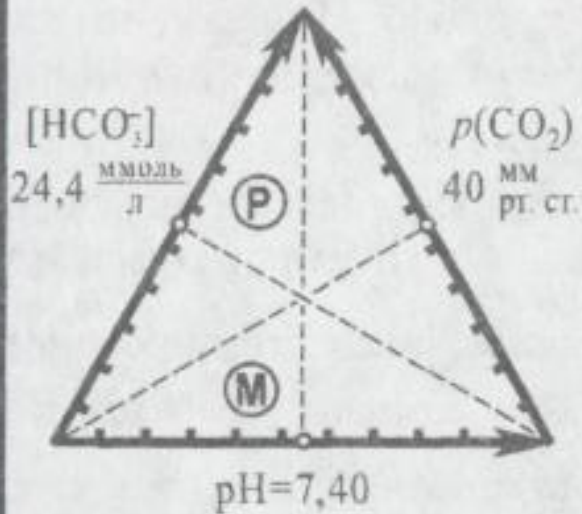
$p(CO_2)$ < норма

BE < норма

Причины:

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

[донор протона] > норма



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЦИДОЗ (Р)

pH ≤ норма

накопление летучей кислоты (CO_2)

$c(HCO_3^-)$ > норма

$p(CO_2)$ > норма

BE > норма

Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте B_a > норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ pH ≈ норма

НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ pH > норма

МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (М)

pH ≥ норма

удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований

$c(HCO_3^-)$ > норма

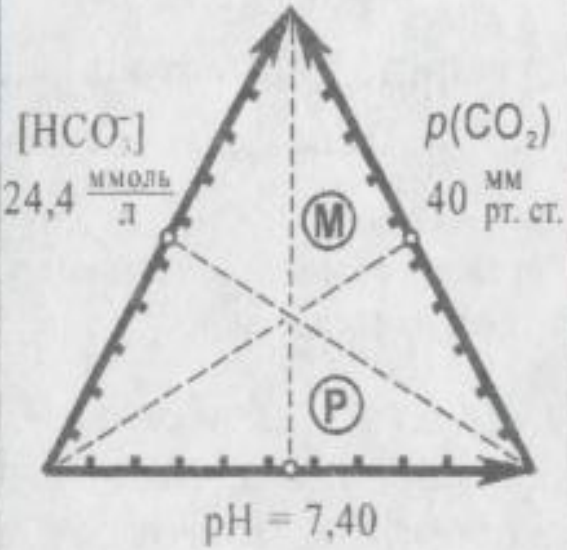
$p(CO_2)$ > норма

BE > норма

Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

[донор протона] < норма



РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (Р)

pH ≥ норма

удаление летучей кислоты (CO_2)

$c(HCO_3^-)$ < норма

$p(CO_2)$ < норма

BE < норма

Причины:

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