

**Лекция №3**

**Кислотно-основные равновесия в**  
**ВОДНОМ**  
**растворе**

**БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ**

# Теории кислот и оснований

- ▣ **Электролитическая теория С.Аррениуса**
- ▣ **Протолитическая теория Бренстеда - Лоури**  
(кислота – донор **протона**, основание – акцептор **протона**)
- ▣ **Теория Г. Льюиса** (кислота -акцептор **пары электронов**, основание донор **пары электронов**).

# Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

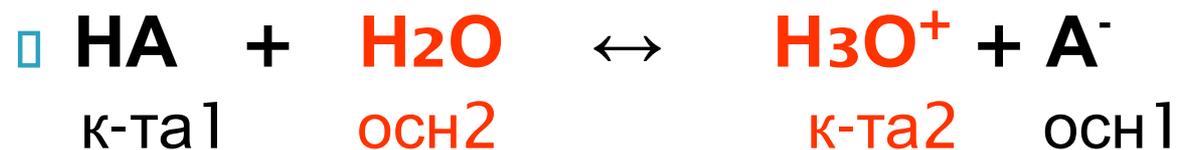


кислота

основание

донор протонов

акцептор  $\text{H}^+$

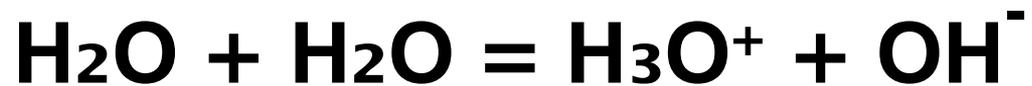


сопряженная пара



сопряженная пара

## □ автопротолиз воды



или упрощенно  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

□ Константа диссоциации:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Кислотность –  $[\text{H}^+]$

## Вывод ионного произведения воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.86 \cdot 10^{-16}$$

- $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = m/M = 55,5$  моль/л
- $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K [\text{H}_2\text{O}] = 10^{-14} = K_{\text{H}_2\text{O}}$  - ионное произведение воды .
- $K_{\text{H}_2\text{O}}$  постоянно для воды и разбавленных растворов при постоянной температуре.
- В чистой воде и нейтральных растворах:  
 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л

Для удобства в расчетах пользуются величинами водородного и гидроксильного показателей pH и pOH,

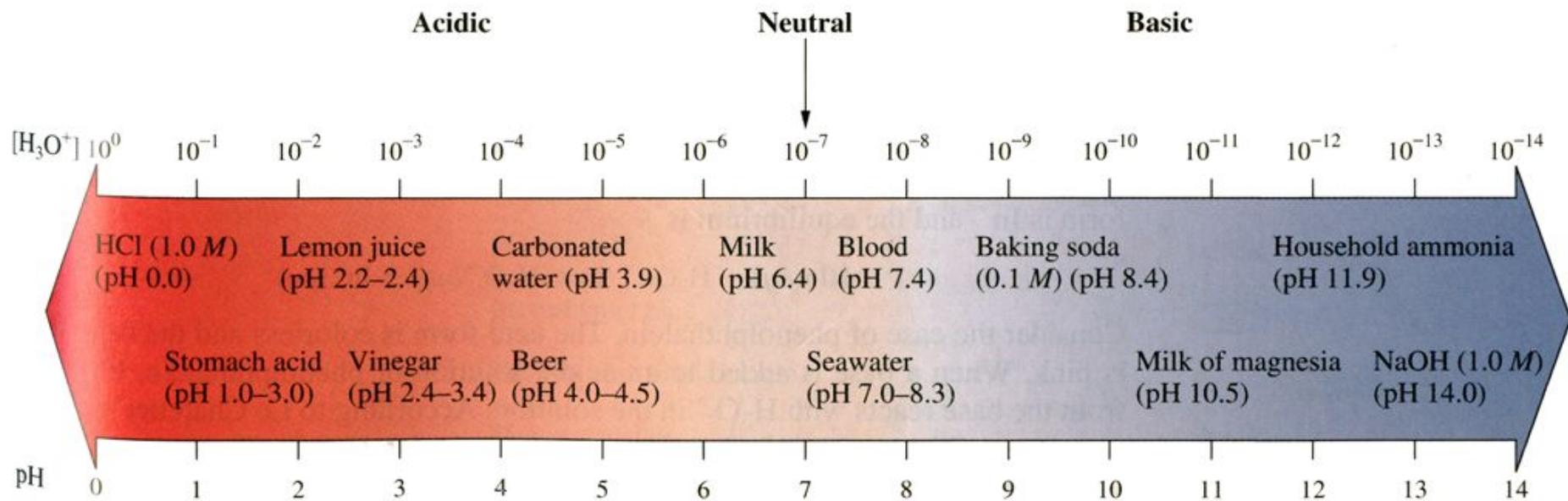
$P$  – отрицательный логарифм (power Hydrogene)

$$pH = - \lg[H]$$

Шкала pH

$$pOH = - \lg[OH]$$

$$pH + pOH = 14$$



$$pH < 7, pOH > 7$$

$$pH = 7$$

$$pH > 7, pOH < 7$$

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л

$pH = 7$  нейтральная среда

▣  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л

$pH > 7$  щелочная среда

$[H^+] > 10^{-7}$  моль/л

$pH < 7$  кислая среда

$pH + pOH = 17$



## Значения pH физиологических жидкостей

Среда	Вероятное значение pH	Возможные колебания
Желудочный сок	1.65	0.9-2.0
Желчь печеночная	7.35	6.2-8.5
Желчь пузырная	6.8	5.6-8.0
Кровь (плазма)	7.36	7.25-7.44
Моча	5.8	5.0-6.5
Пот	7.4	4.2-7.8
Слезная жидкость	7.7	7.6-7.8
Слюна	6.75	5.6-7.9
Спинномозговая жидкость	7.6	7.35-7.80
Сок верхнего отдела толстого кишечника	6.1	-
Сок поджелудочной железы	8.8	8.6-9.0
Сок тонкого кишечника	6.51	5.07-7.07

# Кислотность раствора - $[H^+]$

▣ Сильные кислоты

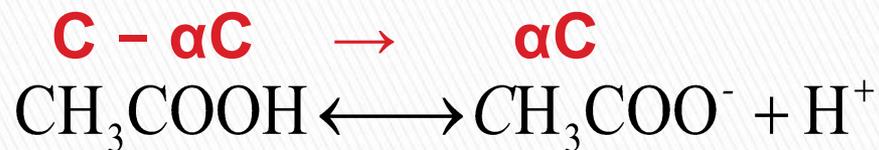


$[H^+] = C$  кислоты  
(нормальная конц.)

$$pH = - \lg [H^+]$$

$$pH = - \lg C$$

▣ Слабые кислоты



*Кислотность:*

Общая -  $C$

Активная -  $\alpha C = [H^+]$

Потенциальная -  $C - \alpha C$

$$pH = - \lg \alpha C$$

# рН растворов сильных электролитов

Сильные кислоты

$$pH = -\lg C_N$$

Сильные основания



$$[OH^-] = C_N \text{ (основания)}$$

$$pOH = -\lg C_N, \quad pH = 14 - pOH$$

# рН растворов *слабых* электролитов

## ▣ рН слабой кислоты

$$\text{pH} = -\lg \alpha C$$

$$[H^+] = C \cdot \alpha = C \sqrt{K_{\delta}/C} = \sqrt{C^2 K_{\delta}/C} = \sqrt{K_{\delta} \cdot C}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \lg C)$$

$$\text{pK}_a = -\lg K_{acid}$$

# Действия с логарифмами

$$\square \lg a = x \quad 10^x = a$$

$$\square \lg ab = \lg a + \lg b$$

$$\square \lg a/b = \lg a - \lg b$$

$$\square \lg a^x = x \lg a$$

# **pH растворов *слабых* электролитов**

## **▣ pH слабого основания**

$$pOH = - \lg \alpha C$$

$$pOH = \frac{1}{2} (pK_B - \lg C)$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} (pK_B - \lg C)$$

$$pK_B = -\lg K_{base}$$

# Почему важно поддержание постоянного рН ?

- ▣ Протоны – катализаторы многих биохимических реакций
- ▣ *Активность ферментов и гормонов зависит от рН*
- ▣ Изменение рН ведет к изменению осмотического давления

# Буферные растворы

растворы, рН которых сохраняется при разбавлении водой или добавлении сильной кислоты или сильного основания

□ + 1 капля щелочи -  $[H^+]$  ↓ в миллион раз

□ + 1 капля кислоты -  $[H^+]$  ↑ 5000 раз  
(от  $10^{-7}$  до  $5 \times 10^{-4}$ )

В фосфатном буфере от  $1.00 \times 10^{-7}$   
до  $1.01 \times 10^{-7}$

# Классификация

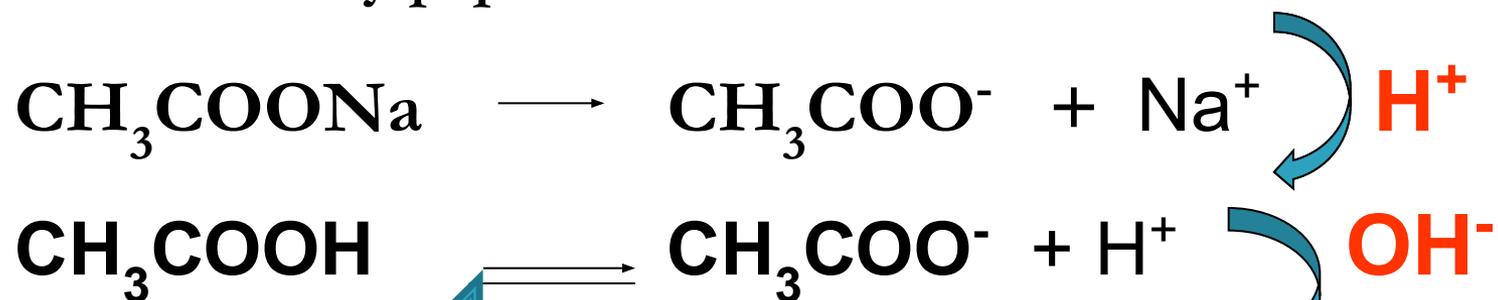
<p><b>КИСЛОТНЫЕ</b></p> <p>СЛАБАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛЬ</p>	<p><b>АМФОЛИТНЫЕ</b></p> <p>Аминокислоты, БЕЛКИ</p>	<p><b>ОСНОВНЫЕ</b></p> <p>СЛАБОЕ ОСНОВАНИЕ И ЕГО СОЛЬ</p>
<p>Ацетатная <b>CH<sub>3</sub>COOH</b> <b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b></p> <p>Бикарбонатная <b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b></p> <p>Фосфатная <b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b> <b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b></p>	<p>(Hз N<sup>+</sup>)<sub>m</sub> – Prot – (COO<sup>-</sup>)<sub>n</sub></p> <p>ДОНОР                      АКЦЕПТОР ПРОТОНОВ                ПРОТОНОВ</p> <p><b>HA ↔ H<sup>+</sup> + A<sup>-</sup></b></p> <p><b>сопр.                                      сопр.</b></p> <p><b>к-та    осн-е</b></p>	<p>Аммонийная</p> <p>Донор <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> Акцептор <b>NH<sub>3</sub></b></p>

**СОПРЯЖЕННЫЕ ПАРЫ КИСЛОТА–ОСНОВАНИЕ  
(В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ)**

<b>Кислота</b>	<b>Основание</b>	<b>Кд</b>	<b>рК</b>
<b>HOOC-COOH</b>	<b>HOOC-COO<sup>-</sup></b>	<b><math>5,7 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b>1,25</b>
<b>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b><math>2,0 \cdot 10^{-2}</math></b>	<b>1,70</b>
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b><math>7,6 \cdot 10^{-3}</math></b>	<b>2,12</b>
<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b><math>5,8 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b>7,24</b>
<b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b><math>3,6 \cdot 10^{-13}</math></b>	<b>12,44</b>
<b>HOOC-COO<sup>-</sup></b>	<b><sup>-</sup>OOC-COO<sup>-</sup></b>	<b><math>6,8 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b>4,27</b>
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>	<b><math>1,8 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b>4,75</b>
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b><math>4,4 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b>6,36</b>
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b><math>4,6 \cdot 10^{-11}</math></b>	<b>10,34</b>
<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>HS<sup>-</sup></b>	<b><math>8,0 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b>7,10</b>
<b>HCN</b>	<b>CN<sup>-</sup></b>	<b><math>7,0 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b>9,16</b>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>NH<sub>3</sub></b>	<b><math>5,6 \cdot 10^{-10}</math></b>	<b>9,25</b>

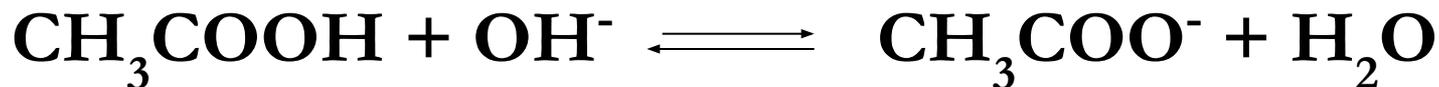
# Механизм действия

Ацетатная буферная система



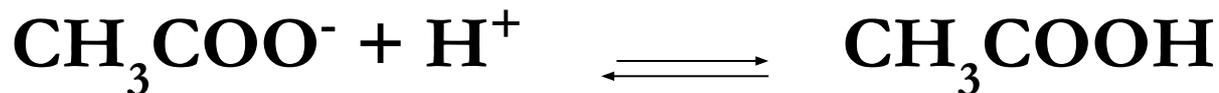
+ 1 моль NaOH

1 моль



+ 1 моль HCl

(сл. электролит)



1 моль (сл. электролит)

# Вывод формул pH



$$K_{\text{д кисл}} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COO^-] = C_c, \quad [CH_3COOH] = C_k$$

$$[H^+] = \frac{K_{\text{д кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}}{C_c} \quad -\lg [H^+] = -\lg K_{\text{д кисл}} - \lg \frac{C_k}{C_c}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{КИСЛОТЫ}}}$$

$$pH = pK_{\text{д кисл}} + \lg \frac{N_c \cdot V_c}{N_k \cdot V_k} \quad pH = pK_{\text{кисл}} + \lg \frac{n_c}{n_k}$$

# Уравнение

## Гендерсона-Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{акцептор протона}]}{[\text{донор протона}]}$$

# приготовление БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ



## 1. Смешивание готовых растворов КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ:

-для **кислотной** буферной системы

$$pH = pK_a + \lg (N_c \cdot V_c / N_k \cdot V_k)$$

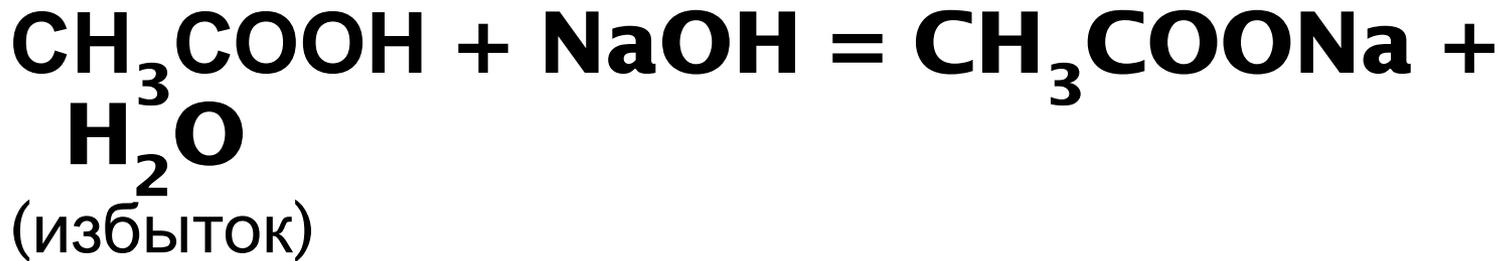
-для **основной** буферной системы

$$pH = 14 - pK_b - \lg (N_c \cdot V_c / N_o \cdot V_o)$$

## 2. Частичная нейтрализация

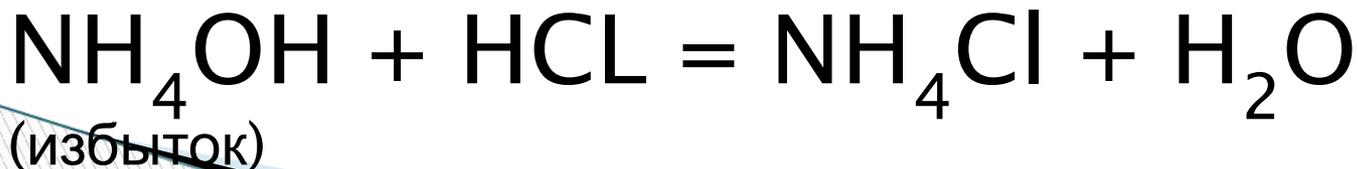
▣ **Кислотный** буфер

$$n_{\text{к-ты}} = n_{\text{щел}} = n_{\text{соли}}$$



$$\text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}}}{(N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}} - N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{щ}})}$$

▣ **Основной** буфер



$$\text{pH} = 14 - \text{pKв} - \lg \frac{N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}}}{(N_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}} - N_{\text{к}} \cdot V_{\text{к}})}$$

# БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ

- МЕРА СПОСОБНОСТИ БУФЕРНОЙ СИСТЕМЫ ПРОТИВОСТОЯТЬ РЕАКЦИИ СРЕДЫ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ КИСЛОТ ИЛИ ОСНОВАНИЙ
- ЕДИНИЦА ИЗМЕРЕНИЯ : МОЛЬ/Л\*1 рН

$$B_k = \frac{n_{\text{кислоты}}}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

$$B_{\text{щ}} = \frac{n_{\text{щелочи}}}{|\Delta \text{pH}| \cdot V_{\text{б.р.}}}$$

**n** – число моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи

**V**<sub>буф. р-ра</sub> – объем буферного раствора ,л

**ΔpH** – изменение рН в результате добавления сильной кислоты или щелочи

# БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ ЗАВИСИТ :

От количества компонентов

$$100 \text{ экв сол} / 100 \text{ экв к-ты} = 1$$
$$+ 5 \text{ экв HCL: } 95 / 105 = 0.9$$

$$10 \text{ экв соли} / 10 \text{ экв к-ты} = 1$$
$$+ 5 \text{ экв HCL: } 5 / 15 = 0.33$$

От соотношения количеств

$$50 \text{ экв соли} \setminus 50 \text{ экв к-ты} = 1$$
$$+ 10 \text{ экв NaOH:}$$
$$60 / 40 = 1.5$$

$$80 \text{ экв соли} \setminus 20 \text{ экв к-ты} = 4$$
$$+ 10 \text{ экв NaOH: } 90 / 10 = 9$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

ЗОНА БУФЕРНОГО ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ:

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1$$

# Максимальная буферная емкость

$C_{\text{соли}} > C_{\text{к-ты}}$    $V_{\text{к}} > V_{\text{щ}}$   
 $C_{\text{соли}} < C_{\text{к-ты}}$    $V_{\text{к}} < V_{\text{щ}}$   
 $C_{\text{соли}} = C_{\text{к-ты}}$    $V_{\text{к}} = V_{\text{щ}} = V_{\text{макс}}$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

$V_{\text{макс}}$  при  $\text{pH} = \text{pK}_a$

Для основного буфера:

$V_{\text{макс}}$  при  $\text{pH} = 14 - \text{pK}_b$

□ Для приготовления буферного раствора с **pH = 7.36** и максимальной емкостью необходимо использовать буферный раствор:

1) ацетатный  $pK = 4.75$ ;

2) **фосфатный  $pK = 7.21$** ;

3) бикарбонатный  $pK = 6.37$ .



# БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ ОРГАНИЗМА

## 1. Минеральные

бикарбонатная (К)



фосфатная



## 2. Белковые

белковая

гемоглобиновая

## 3. Аминокислотные

## Относительный вклад буферных систем крови в поддержание в ней протолитического гомеостаза

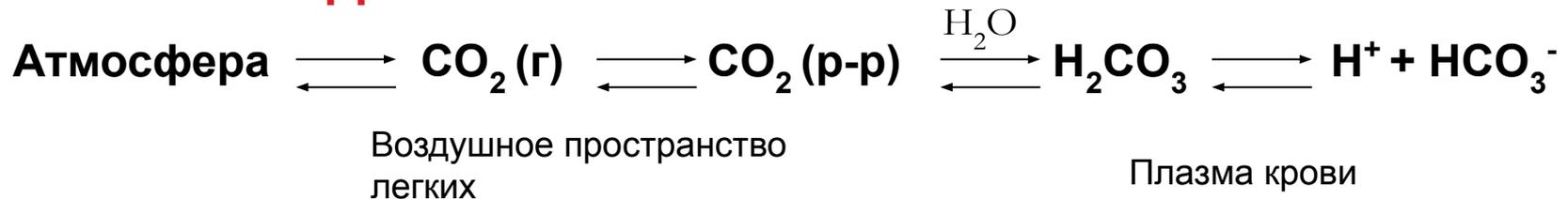
Буферные системы плазмы крови	Относительный вклад, %	Буферные системы эритроцитов	Относительный вклад, %
Гидрокарбонатная $\text{HCO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$	<b>35</b>	Гемоглобиновая $\text{Hb}^-$ , $\text{HHb}$ , $\text{HbO}_2^-$ , $\text{HHbO}_2$	<b>35</b>
Белковая $(\text{Prot})^-$ , $\text{HProt}$	<b>7</b>	Гидрокарбонатная $\text{HCO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{CO}_3$	<b>18</b>
Гидрофосфатная $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	<b>1</b>	Гидрофосфатная $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	<b>4</b>
<b>Общий</b>	<b>43</b>	<b>Общий</b>	<b>57</b>

# Бикарбонатная буферная система

## Состав



## Механизм действия



$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKa} (\text{H}_2\text{CO}_3) + \lg \frac{C(\text{NaHCO}_3)}{C(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \\ &= 6,1 + \lg C(\text{HCO}_3^-) - \lg a_{\text{p}}(\text{CO}_2) \end{aligned}$$

**p** – *альвеолярное* давление углекислого газа

Буферная емкость

$\text{Вк} = 40$  ммоль/л

$\text{Вщ} = 1-2$  ммоль/л

# pH крови

$$[\text{HCO}_3^-] = 239 \text{ ммоль/л}$$

$$\alpha \cdot p\text{CO}_2 = 0,0340 \text{ ммрт. столба}$$

$$\text{pH}_{\text{крови}} = 6,11 + \lg \frac{239}{12} = 7,4$$

$$\text{pH}_{\text{крови}} = 6,11 + \lg \frac{20}{1} = 7,4$$

$$[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_2] = 20:1 \quad \Rightarrow \quad \text{Вк} > \text{Вщ}$$

Это отвечает особенностям метаболизма организма:

$\text{H}_2\text{CO}_3$  – до **13 моль/сутки**

Серная, фосфорная, молочная и др. нелетучие

– от **0.03 до 0.08 моль/сутки**

# $[\text{HCO}_3^-]$ Щелочной резерв крови

Число мл  $\text{CO}_2$ , содержащееся в 100 мл крови  
(главным образом в виде гидрокарбонатов  $\text{HCO}_3^-$ )

## КОМПОНЕНТЫ КРОВИ



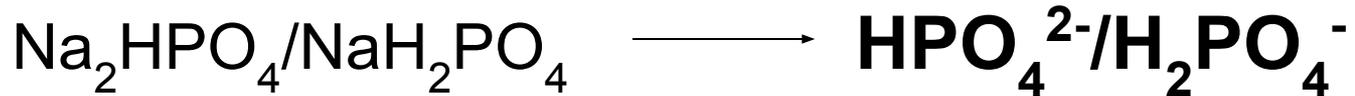
**Норма:**

**50-70 % (по объему)**

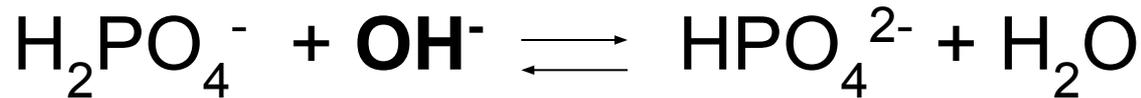
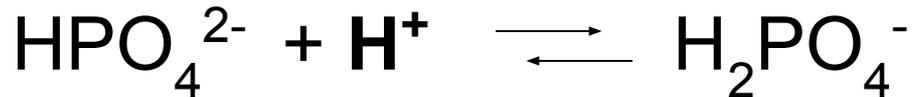
**или 25-30 ммоль/л**

# Фосфатная буферная система

**Состав**



**Механизм действия**



$$\text{pH} = \text{pKa} (\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{\mathbf{C}(\text{HPO}_4^{2-})}{\mathbf{C}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

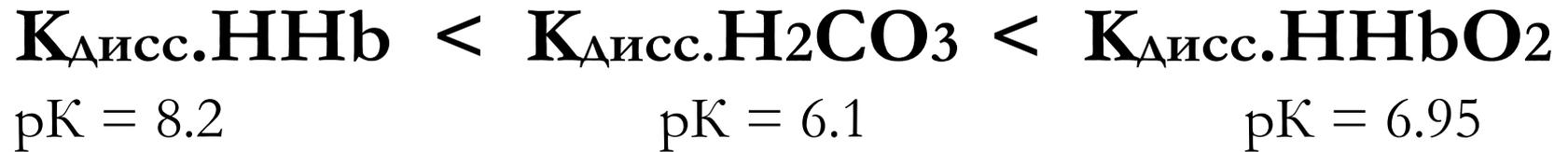
**Буферная емкость** **Вк** = 1-2 ммоль/л **Вщ** = 0.5 ммоль/л

# Сравнение мощности буферных систем крови



Гидрокарбонатная > Белковая > Фосфатная > Аминокислотная

# Кооперативное действие буферных систем организма

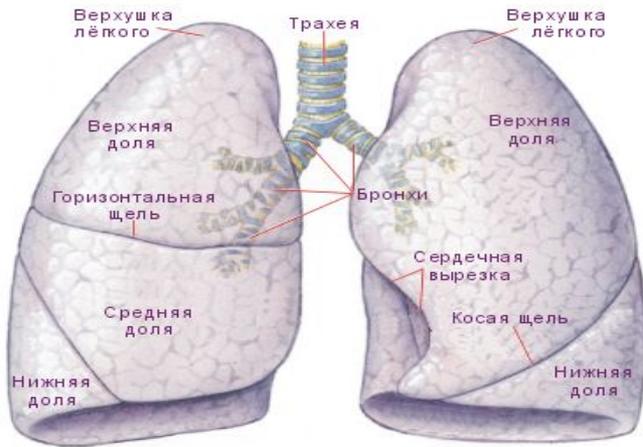


**Более сильная кислота вытесняет более слабую**  
из раствора ее соли

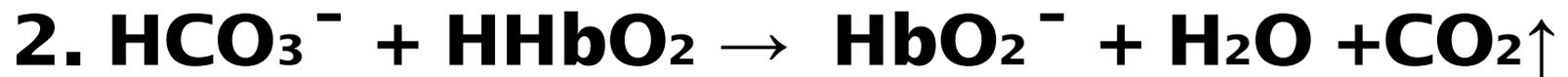
Более сильная **УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА ВЫТЕСНЯЕТ** более слабую  
**ГЕМОГЛОБИНОВУЮ**, пополняя щелочной резерв крови  
(концентрацию гидрокарбоната)

**Механизм** кооперативного действия гемоглобиновой и  
бикарбонатной буферных систем тесно **связан с дыхательной**  
**функцией крови**

# Совместное действие бикарбонатной и гемоглобиновой буферных систем

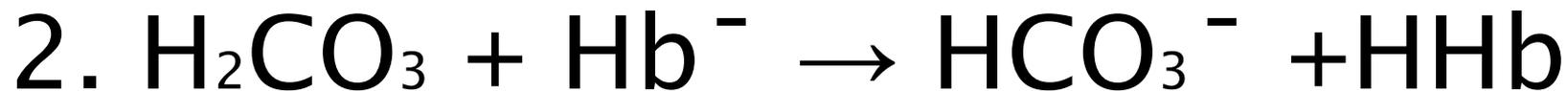
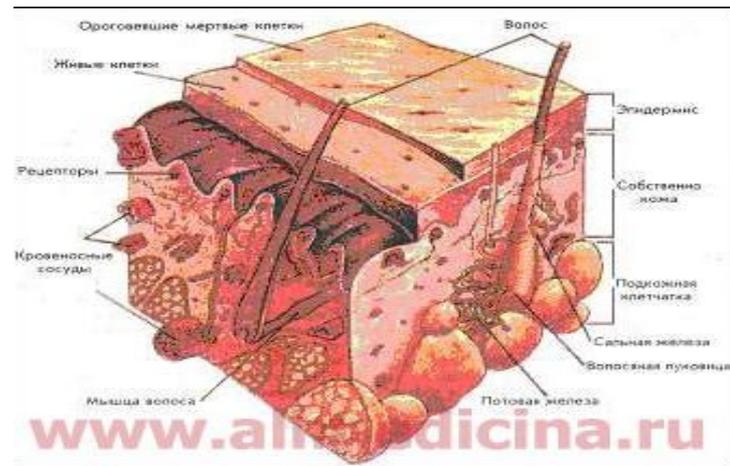


□ **В легких:**



# Совместное действие бикарбонатной и гемоглобиновой буферных систем

□ В тканях:



# Компенсированный и некомпенсированный ацидоз и алкалоз

## Лечение

4% NaHCO<sub>3</sub> или  
11% лактат натрия  
3.66% трисамин

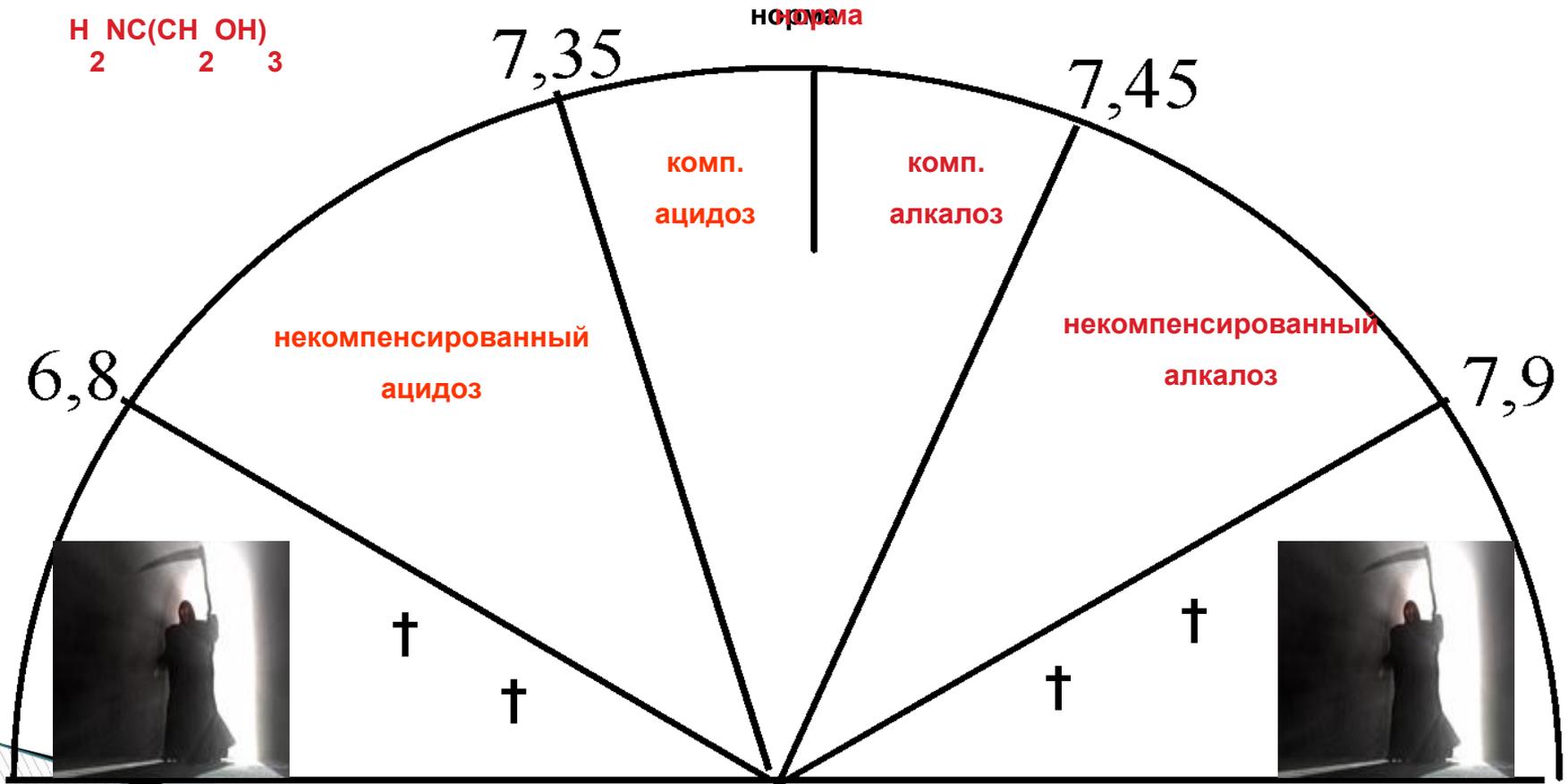


## Лечение

5% раствор  
аскорбиновой  
кислоты.

pH ≈ 7.40

норма



# АЦИДОЗ

уменьшение буферной емкости по кислоте

$$B_a < \text{норма}$$

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ  
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

$$pH \approx \text{норма}$$

$$pH < \text{норма}$$

## МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЦИДОЗ (M)

$pH \leq \text{норма}$   
накопление  
нелетучих кислот  
 $c(\text{HCO}_3^-) < \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) < \text{норма}$   
 $BE < \text{норма}$

### Причины:

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

[ донор  
протона ] > норма



## РЕСПИРАТОРНЫЙ АЦИДОЗ (P)

$pH \leq \text{норма}$   
накопление летучей  
кислоты ( $\text{CO}_2$ )  
 $c(\text{HCO}_3^-) > \text{норма}$   
 $p(\text{CO}_2) > \text{норма}$   
 $BE > \text{норма}$

### Причины:

- заболевания органов дыхания;
- угнетение дыхательного центра

# АЛКАЛОЗ

увеличение буферной емкости по кислоте

$V_a >$  норма

КОМПЕНСИРОВАННЫЙ  
НЕКОМПЕНСИРОВАННЫЙ

pH  $\approx$  норма

pH  $>$  норма

## МЕТАБОЛИЧЕСКИЙ АЛКАЛОЗ (M)

pH  $\geq$  норма

удаление нелетучих кислот или накопление буферных оснований

$c(\text{HCO}_3^-) >$  норма

$p(\text{CO}_2) >$  норма

$BE >$  норма

### Причины:

- неукротимая рвота, запор;
- щелочная пища и вода

[ донор  
протона ]  $<$  норма

## РЕСПИРАТОРНЫЙ АЛКАЛОЗ (P)

pH  $\geq$  норма

удаление летучей кислоты ( $\text{CO}_2$ )

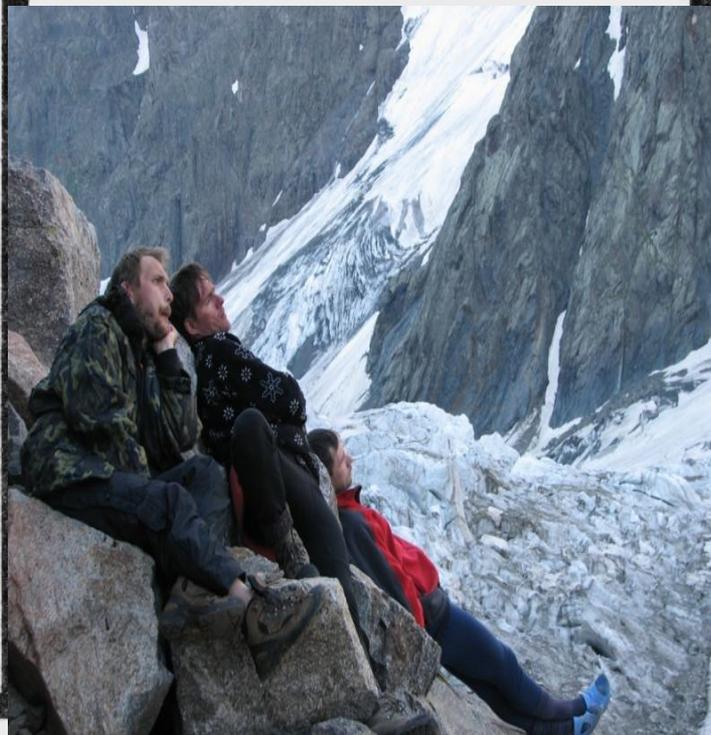
$c(\text{HCO}_3^-) <$  норма

$p(\text{CO}_2) <$  норма

$BE <$  норма

### Причины:

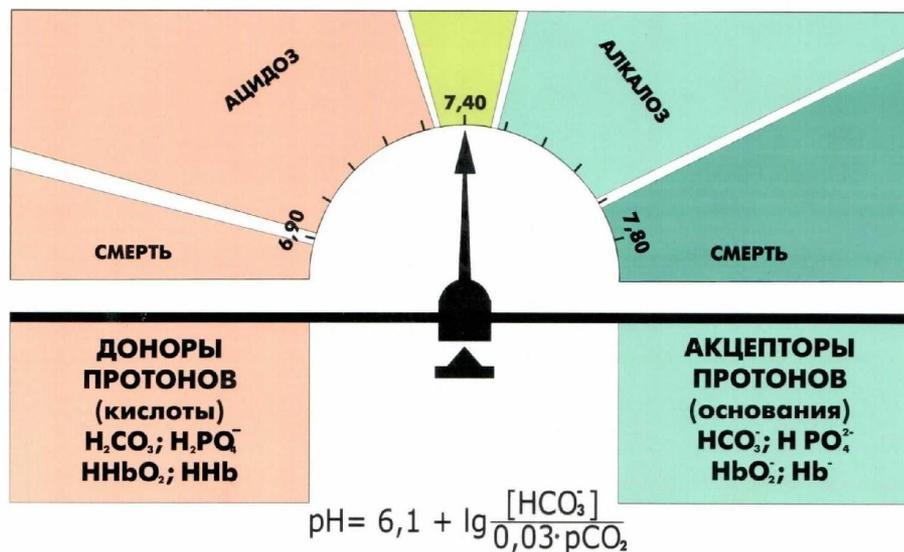
- разрежение воздуха;
- гипервентиляция легких;
- чрезмерное возбуждение дыхательного центра



		рН крови	$pCO_2$ (кислота) мм рт.ст.	$[HCO_3^-]$ (основание) ммоль/л
<b>НОРМА</b>		<b>7,37÷7,43</b>	<b>40±5</b>	<b>24±2,5</b>
<b>АЦИДОЗ</b>	метаболический	меньше <b>7,35</b>	<b>45÷100</b>	<b>24±2,5</b>
	дыхательный	меньше <b>7,35</b>	<b>40±5</b>	<b>4÷22</b>
<b>АЛКАЛОЗ</b>	метаболический	больше <b>7,45</b>	<b>10÷35</b>	<b>24±2,5</b>
	дыхательный	больше <b>7,45</b>	<b>40±5</b>	<b>26÷40</b>

1 мм рт.ст.=0,133 кПа

## КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В КРОВИ





**Оцените кислотно-основное состояние крови больного на основании следующих показателей:**

**$p(\text{CO}_2) = 55$  мм рт.ст.,**

**$p\text{H}$  плазмы крови = 7,20.**

- 1) Ацидоз
- 2) Алкалоз
- 3) Норма

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

