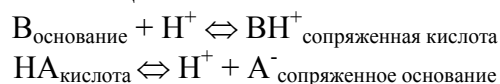


«ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ»

Буферными называют растворы, pH которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении. Простейший буферный раствор – это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония NH_4OH с хлоридом аммония NH_4Cl). С точки зрения протонной теории буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



Сопряженные кислотно-основные пары В /ВН⁺ и А⁻ /НА называют буферными системами.

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов – кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Классификация кислотно-основных буферных систем.

Буферные системы могут быть четырех типов:

1. Слабая кислота и ее анион А⁻ /НА:

ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ в растворе CH_3COONa и CH_3COOH , область действия pH 3,8 – 5,8.

Водород-карбонатная система $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ в растворе NaHCO_3 и H_2CO_3 , область её действия – pH 5,4 – 7,4.

2. Слабое основание и его катион В /ВН⁺:

аммиачная буферная система $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ в растворе NH_3 и NH_4Cl , область её действия – pH 8,2 – 10,2.

3. Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

карбонатная буферная система $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ в растворе Na_2CO_3 и NaHCO_3 , область её действия pH 9,3 – 11,3.

фосфатная буферная система $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , область её действия pH 6,2 – 8,2.

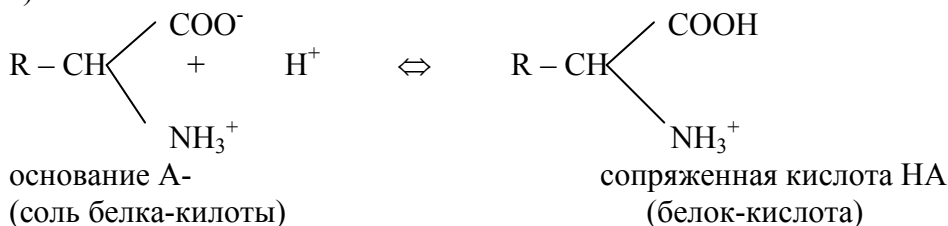
Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, т. к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H_2PO_4^- является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов.

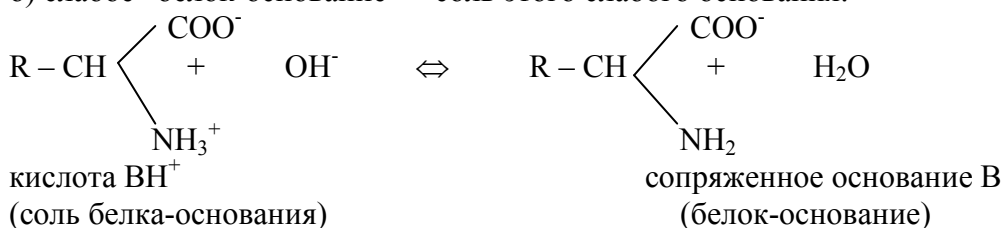
К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму

“белок-кислота” или соответственно в форму “белок-основание”. При этом образуется смесь двух форм белка: (R – макромолекулярный остаток белка)

а) слабая “белок-кислота” + соль этой слабой кислоты:



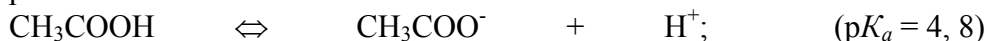
б) слабое “белок-основание” + соль этого слабого основания:



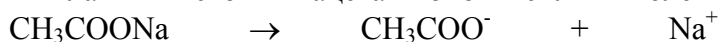
Таким образом, и этот тип буферных систем может быть отнесен соответственно к буферным системам 1-го и 2-го типов.

§2. Механизм буферного действия

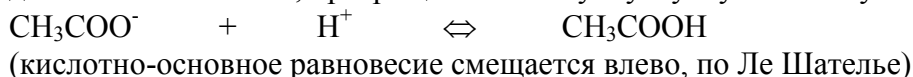
Механизм буферного действия можно понять на примере *ацетатной* буферной системы $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$, в основе действия которой лежит кислотно-основное равновесие:



Главный источник ацетат-ионов – сильный электролит CH_3COONa :



При добавлении сильной кислоты сопряженное основание CH_3COO^- связывает добавочные ионы H^+ , превращаясь в слабую уксусную кислоту:



Уменьшение концентрации анионов CH_3COO^- точно уравновешивается повышением концентрации молекул CH_3COOH . В результате происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительно изменяется рН.

При добавлении щелочи протоны уксусной кислоты (резервная кислотность) высвобождаются и нейтрализуются добавочные ионы OH^- , связывая их в молекулы воды:



В этом случае также происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительное изменение рН. Уменьшение концентрации слабой кислоты CH_3COOH точно уравновешивается повышением концентрации анионов CH_3COO^- .

Буферное действие раствора обусловлено смещением кислотно-основного равновесия за счет связывания добавляемых в раствор ионов H^+ и OH^- в результате реакции этих ионов и компонентов буферной системы с образованием малодиссоциированных продуктов.

§3. Расчет рН в буферных растворах.

В основе **расчета рН** буферных систем лежит *закон действующих масс* для кислотно-основного равновесия.

Для **буферной системы 1-го типа**, например, ацетатной, концентрацию ионов H^+ в растворе легко вычислит, исходя из константы кислотно-основного равновесия уксусной кислоты:



Из уравнения (1) следует, что концентрация водород-ионов равна

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (2)$$

В присутствии второго компонента буферного раствора – сильного электролита CH_3COONa кислотно-основное равновесие уксусной кислоты CH_3COOH сдвинуто влево (принцип Ле Шателье). Поэтому концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH практически равна концентрации кислоты, а концентрация ионов CH_3COO^- – концентрации соли. В таком случае уравнение (2) принимает следующий вид:

$$[H^+] = K_a \frac{c_{\text{(кислота)}}}{c_{\text{(соль)}}} \quad (3)$$

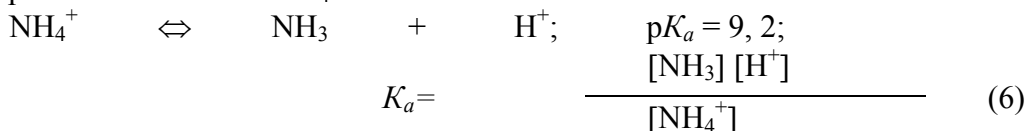
где $c_{\text{(кислота)}}$ и $c_{\text{(соль)}}$ – равновесные концентрации кислоты и соли. Отсюда получают **уравнение Гендерсона–Гассельбаха для буферных систем 1-го типа**:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{\text{(соль)}}}{c_{\text{(кислота)}}} \quad (4)$$

В общем случае уравнение Гендерсона–Гассельбаха для буферных систем 1-го типа:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{сопряженное основание}]}{[\text{кислота}]} \quad (5)$$

Для **буферной системы 2-го типа**, например, аммиачной, концентрацию ионов H^+ в растворе можно рассчитать, исходя из константы кислотно-основного равновесия сопряженной кислоты NH_4^+ :



Отсюда получают уравнение Гендерсона–Гассельбаха для буферных систем 2-го типа:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{\text{(основание)}}}{c_{\text{(соль)}}} \quad (7)$$

Уравнение (7) для буферных систем 2-го типа можно представить и в следующем виде:

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{c_{\text{(соль)}}}{c_{\text{(основание)}}} \quad (8)$$

Значения pH буферных растворов других типов также можно рассчитать по уравнениям буферного действия (4), (7), (8).

Например, для **фосфатной буферной системы $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$** , относящейся к 3-му типу, pH можно рассчитать по уравнению (4):

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-) + \lg \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)}$$

где pK_a ($H_2PO_4^-$) – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени pK_a ($H_2PO_4^-$ - слабая кислота);
 $c(HPO_4^{2-})$ и $c(H_2PO_4^-)$ - соответственно концентрации соли и кислоты.

Уравнение Гендерсона–Гассельбаха позволяет сформулировать ряд важных выводов:

1. pH буферных растворов зависит от отрицательного действия логарифма константы диссоциации слабой кислоты pK_a или основания pK_b и от отношения концентраций компонентов КО-пары, но практически не зависит от разбавления раствора водой.

Следует отметить, что постоянство pH хорошо выполняется при малых концентрациях буферных растворов. При концентрациях компонентов выше 0,1 моль/л необходимо учитывать коэффициенты активности ионов системы.

2. Значение pK_a любой кислоты и pK_b любого основания можно вычислить по измеренному pH раствора, если известны молярные концентрации компонентов.

Кроме того, уравнение Гендерсона–Гассельбаха позволяет рассчитать pH буферного раствора, если известны значения pK_a и молярные концентрации компонентов.

3. Уравнение Гендерсона–Гассельбаха можно использовать и для того, чтобы узнать, в каком соотношении нужно взять компоненты буферной смеси, чтобы приготовить раствор с заданным значением pH.

§4.Буферная емкость.

Способность буферного раствора сохранять pH по мере прибавления сильной кислоты или приблизительно на постоянном уровне далеко небеспредельна и ограничена величиной так называемой **буферной емкости В**. За единицу буферной емкости обычно принимают емкость такого буферного раствора, для изменения pH которого на единицу требуется введение сильной кислоты или щелочи в количестве 1 моль эквивалента на 1л раствора. Т. е. это величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении сильных кислот или сильных оснований.

$$B = \frac{N}{|pH_2 - pH_1|}$$

Буферная емкость, как следует из ее определения, зависит от ряда факторов:

Чем больше количества компонентов кислотно-основной пары основание/сопряженная кислота в растворе, тем выше буферная емкость этого раствора (следствие закона эквивалентов).

Буферная емкость зависит от соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно, и от pH буферного раствора.