



Буферные растворы

Диссоциация воды. Ионное произведение воды.



$$K_{\delta} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (25^{\circ} C)$$

const

$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-9}$, это значит, что из 50 000 000 молекул распадается - 1

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m}{M} = \frac{1000}{18 \text{ г / моль}} = 55,56 \text{ моль / л}$$

($t = 25^\circ \text{C}$ и $P = 1 \text{ атм.}$)

$$K_\delta \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow \text{const}$$

Ионное произведение воды

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

В чистой воде $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль / л
(нейтральная среда)

$[H^+] > [OH^-], [H^+] > 10^{-7}$ моль / л
(кислая среда)

$[H^+] < [OH^-], [H^+] < 10^{-7}$ моль / л
(щелочная среда)

Водородный показатель (pH)

1909 г. Серенсен

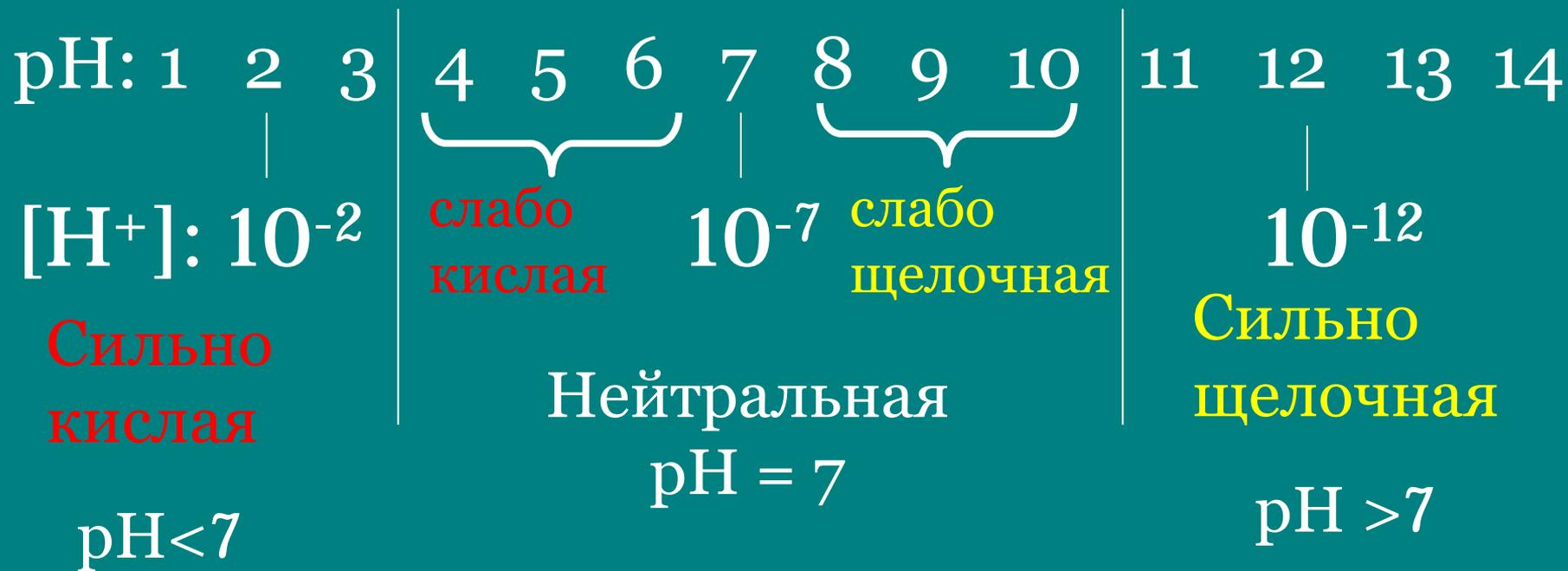
$$pH = -\lg [H^+]; \quad pH = -\lg a_{H^+}$$

$$pOH = -\lg [OH^-]; \quad pOH = -\lg a_{OH^-}$$

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

$$pH + pOH = 14$$

Шкала pH (25°C)



Протонная теория кислот и оснований. Теория Бренстеда – Лоури (1923 г.)

Основные положения :

1. Кислота - всякая частица (молекула, ион) отдающая протон, т.е. донор протонов.

Основание — частица, присоединяющая протон, т.е. акцептор протонов.

Сила кислот и оснований



$$K_{\text{д.к-ты}} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{B^-}}{a_A} = K_A \quad \text{const кислотности}$$



$$K_{\text{д.осн.}} = \frac{a_A}{a_{H^+} \cdot a_{B^-}} = K_B \quad \text{const основности}$$

$$K_a = \frac{1}{K_b}, \quad \text{т.е.} \quad K_a \cdot K_b = 1$$

Условно считают, что соединение является кислотой или основанием если его K_a или $K_b > 10^{-20}$ в данном растворителе.

Расчет рН растворов

I. Сильных кислот и оснований $f_a \approx 1$



$$pH = -\lg [H^+] = -\lg C_H \text{ (к-ты)}$$



$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg C_H \text{ (щел.)}$$

$$pH = 14 - pOH$$

II. Слабых кислот и оснований



$$[H^+] = C_H (\kappa - \text{мы}) \cdot \alpha ;$$

$$pH = -\lg C_H (\kappa - \text{мы}) \cdot \alpha$$



$$[OH^-] = C_H (\text{осн.}) \cdot \alpha$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\lg C_H (\text{осн.}) \cdot \alpha)$$

Если α неизвестно:

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$$

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} ; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д}} \cdot C_{\text{к-ты}}}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{д}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}} ;$$

$pK = -\lg K_{\text{д}}$
В справочнике

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}$$

Значения рН важнейших биологических жидкостей

жидкость	рН
1. желудочный сок	$1,85 \pm 0,15$
2. моча	5,0 - 8,0
3. слюна	$6,6 \pm 0,3$
4. желчь	$6,9 \pm 0,4$
5. плазма крови (артериальная)	$7,4 \pm 0,05$
6. слезная жидкость	$7,7 \pm 0,1$
7. сок поджелудочной железы	$8,8 \pm 0,2$

Буферные системы -...

I. $\frac{\text{слабая кислота}}{\text{сопряжен. основание}}$

II. $\frac{\text{слабое основание}}{\text{сопряжен. кислота}}$

Классификация буферных систем

I. кислотные:

а) ацетатная: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$



б) гидрокарбонатная : $\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{HCO}_3^-}$

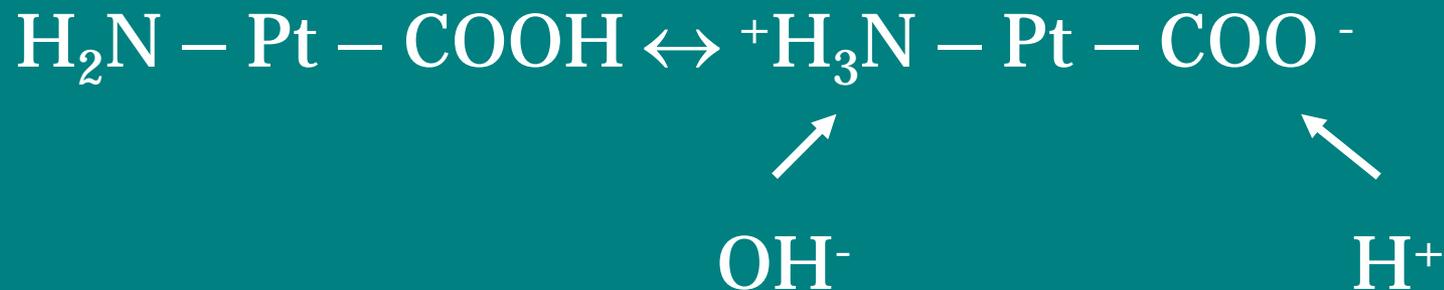
II. Основные: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$



III. Солевые: $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$



IV. Белковые :



Механизм действия буферных систем



буфер



\sim сильное основание $\text{NaOH} \rightarrow$ слабое CH_3COO^-

$\text{pH} \uparrow$ (изменяется, но незначительно!)



$\text{pH} \downarrow$ (незначительно!)

Вывод: ...

Расчет рН буферных систем

1. кислотный буфер: $\frac{CH_3COOH}{CH_3COONa}$



$$K_{\alpha} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]};$$

$$[CH_3COO^-] = C_{соли}, \quad [CH_3COOH] = C_{к-ты}$$

$$K_{\delta} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [H^{+}]}{C_{\text{к-ты}}}; \quad [H^{+}] = K_{\delta} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$-\lg [H^{+}] = -\lg K_{\delta} - \lg \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}};$$

$$-\lg K_{\delta} = pK_{\text{к-ты}}$$

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

уравнение Гендерсона - Гассельбаха

2. основной буфер: $\frac{NH_4OH}{NH_4Cl}$

$$pOH = pK_{осн} + \lg \frac{C_{соли}}{C_{осн.}}; \quad pH = 14 - pOH$$

Буферная система устойчиво поддерживает pH раствора в пределах:

$pH = pK \pm 1$ для кислот;

$pH = 14 - (pK \pm 1)$ для оснований

Пример: pH плазмы крови = 7,4 ;

$pK(CH_3COOH) = 4,75$, $pK(H_2PO_4^-) = 6,8$

рН буферной системы зависит:

- от величины рК (т.е. от K_d), а следовательно и от T , т.к. $K_d = f(T)$
- от соотношения концентраций компонентов;

рН буферной системы не зависит от разбавления!

Буферная емкость

$$BE_{\text{по кислоте}} = \frac{n_{\text{э}}(H^+)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_{\text{э}}(H^+) = C_n(\text{к-ты}) \cdot V(\text{к-ты})(\text{л})$$

$$BE_{\text{по щелочи}} = \frac{n_{\text{э}}(OH^-)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_{\text{э}}(OH^-) = C_n(\text{осн.}) \cdot V(\text{осн.})(\text{л})$$

БЕ зависит:

- от абсолютных значений концентрации компонентов (влияет разбавление).

При разбавлении раствора БЕ уменьшается!

- от соотношения концентраций компонентов

Максимальная устойчивость рН для тех буферов, у которых концентрации компонентов равны.

Буферные системы крови

Пределы изменения рН крови совместимые с жизнью $7,4 \pm 0,05$

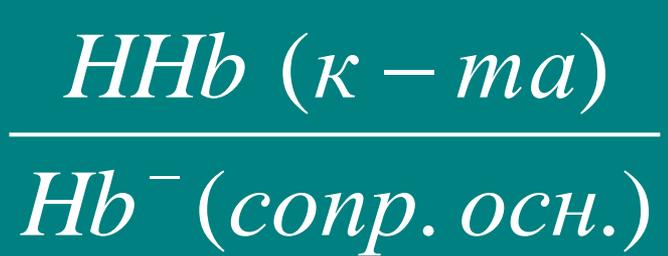


1. гидрокарбонатный буфер - $\frac{H_2CO_3}{HCO_3^-}$

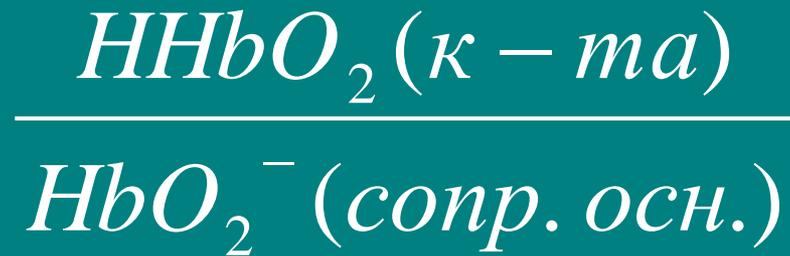
2. Белковый буфер- $\frac{PtCOOH}{PtCOO^-}$

3. Фосфатный буфер - $\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$;

4. Гемоглобиновая буферная система



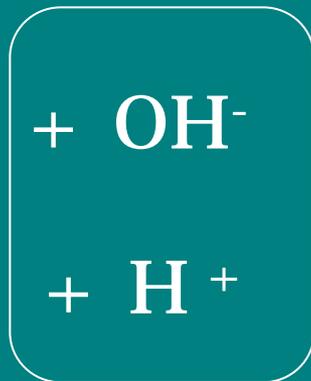
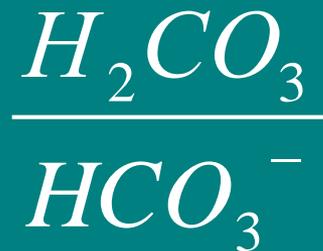
Гемоглобиновый буфер



Оксигемоглобиновый буфер



Плазма
крови



карбонгидраза



эритроцит



Растворимость газов

Газ + жидкость \leftrightarrow нас. р-р газа

$$S = k \cdot p^0$$

растворимость
газа (г/л)

Парциальное давление
газа -...

константа Генри (const
растворимости)



Кессонная болезнь





Закон Сеченова

Растворимость газа в
чистой воде

Эмпирич.
const

$$\ln \frac{S_0}{S} = k \cdot C$$

Концентра
ция р-ра

Растворимость газа в р-ре
электролита