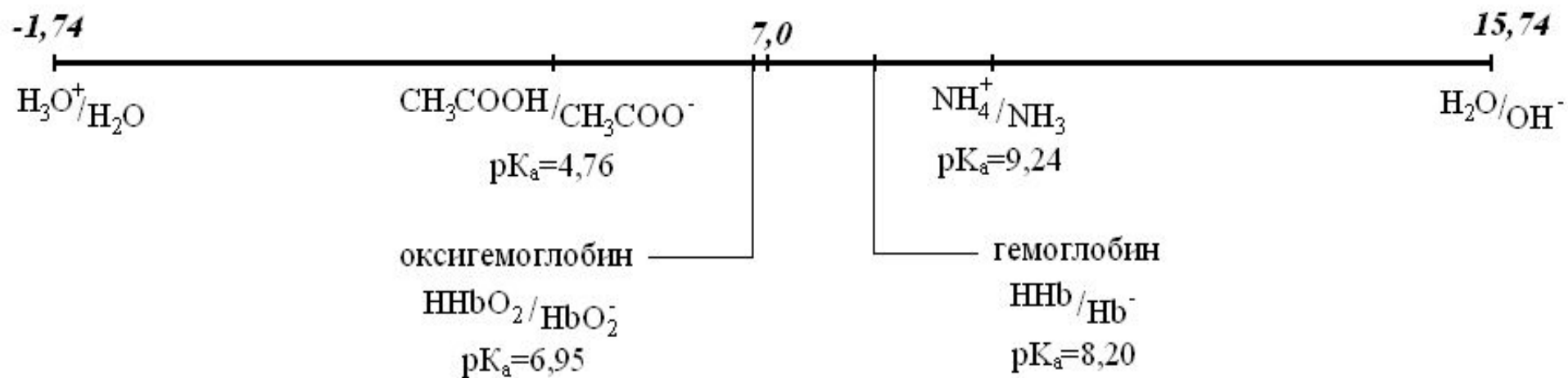


БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

кислотные свойства ослабевают

основные свойства возрастают



1. Колориметрический способ основан на использовании кислотно-основных индикаторов, которые представляют собой слабые кислоты или основания, изменяющие свою окраску в обратимых реакциях обмена протонов.

У одноцветных индикаторов молекулярная форма бесцветна, а ионная окрашена. Если взять индикатор – кислоту, то:



*бесцветная
форма*

*окрашенная
форма*

pH = 2 окраска красная

pH = 3 окраска красно-оранжевая

pH = 4 окраска оранжевая

pH = 5 окраска желто-оранжевая

pH = 6 окраска лимонно-желтая

pH = 7 окраска желто-зеленая

pH = 8 окраска зеленая

pH = 9 окраска сине-зеленая

pH = 10 окраска фиолетовая

2. *Электрометрический способ*

основан на измерении
электродвижущей силы в
гальваническом элементе,

составленном из

водородселективного электрода
(обычно стеклянного) и электрода
сравнения (обычно
хлорсеребряного).

В результате жизнедеятельности в организме ежедневно образуется большое количество кислот. Во-первых, при усвоении белков, жиров и углеводов образуется углекислота, ежедневно – 13 моль. Помимо угольной кислоты образуются другие органические и минеральные кислоты, при смешанной диете – до 100 ммоль эквивалента. Например, при усвоении 100 г белка выделяется 60 ммоль эквивалента серной кислоты.

Образование кислот характерно для некоторых патологических процессов. При диабетическом кетозе образуется до 1 моль эквивалента ацетоуксусной и β -оксимасляной кислот. Кислоты в организме образуются и в результате приема внутрь некоторых лекарственных препаратов.

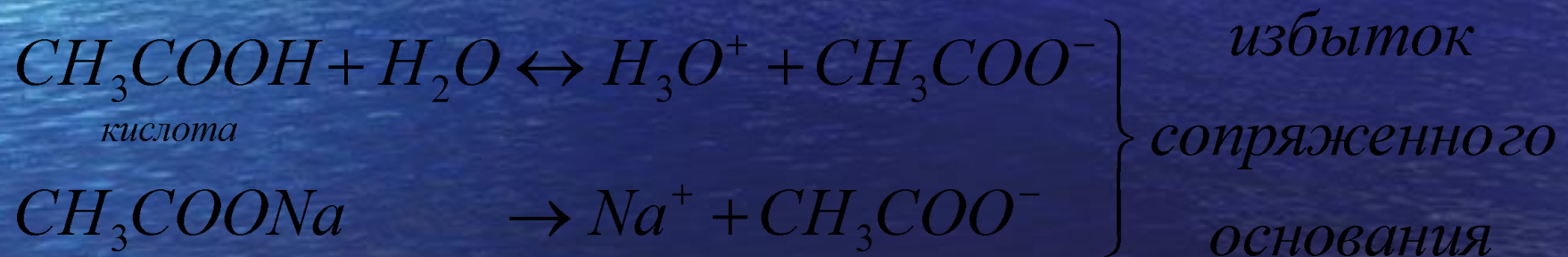
Все выделяющиеся кислоты утилизируются тем или иным способом: кислотные остатки фосфорной кислоты образуют органические фосфаты и входят в состав буферных систем крови и тканей, избыток выводится с мочой. Сульфат-ион образует сложные эфиры, которые выводятся почками. Молочная кислота либо окисляется до CO_2 , либо превращается в гликоген.

Физико-химические расчеты показывают, что 0,15 моль CO_2 достаточно для того, чтобы нарушить кислотно-основное равновесие организма человека массой 75 кг. Однако в норме организм способен утилизировать до 13 моль выделяющегося ежедневно CO_2 без нарушения кислотно-основного равновесия. В этом наряду с физиологическими механизмами важную роль играют физико-химические механизмы. Среди последних важное значение имеет буферное действие, которое обеспечивается такими буферными системами, как гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. При нарушении кислотно-основного равновесия в организме уже через 10-15 минут включается буферная компенсация, которая затем подключает почечную и легочную компенсацию.

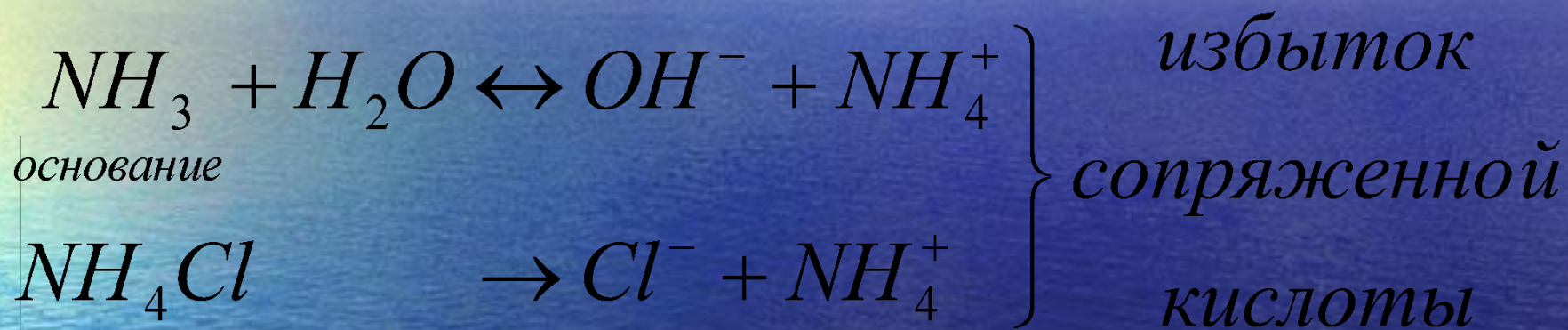
Буферной системой называют равновесную систему, способную поддерживать примерно на постоянном уровне какой-либо параметр при незначительных внешних воздействиях. **Протолитические буферные системы** поддерживают pH при добавлении небольших количеств кислот и оснований или при разбавлении. Протолитические буферные системы состоят из слабой кислоты и избытка сопряженного с ней основания (1-ый тип) или слабого основания и избытка сопряженной с ним кислоты (2-ой тип).

Важным является то, что концентрация этих кислот на несколько порядков превышает концентрацию H_3O^+ и OH^- .

1-ый тип



2-ой тип



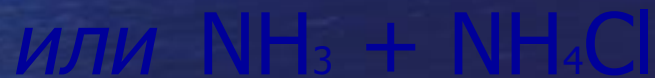
Раствор, содержащий одну или несколько буферных систем, называется **буферным раствором**.

Буферные растворы можно приготовить двумя способами:

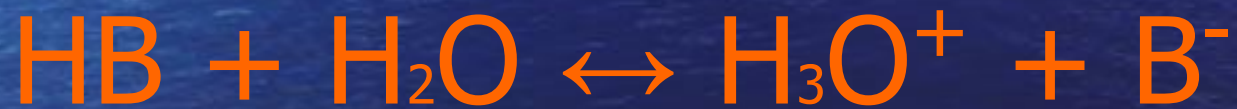
1. Частичной нейтрализацией слабого электролита сильным
 $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{избыток}} + \text{NaOH}$
или $\text{NH}_3_{\text{избыток}} + \text{HCl}$

Буферные растворы можно приготовить двумя способами:

2. Смешивание растворов слабых
электролитов с их солями (или двух
солей):



Чтобы понять механизм
буферного действия
рассмотрим равновесие –
ионизацию слабой кислоты в
водном растворе:



В соответствии с принципом смещения химического равновесия добавление в эту систему сильной кислоты или соли, содержащей анионы B^- приведет к смещению равновесия влево, а при добавлении щелочи (OH^-) – вправо

Если рассмотреть другое
изолированное равновесие –
гидролиз соли по аниону:



то аналогично, добавление щелочи
или слабой кислоты сместит
равновесие влево, а сильной
кислоты – вправо.

При совмещении этих двух изолированных равновесий оказывается, что процессы, которые в них будут протекать при воздействии одних и тех же внешних факторов – добавлении H_3O^+ и OH^- - разнонаправлены.

Кроме того, концентрация одного из продуктов каждой из совмещаемых реакций влияет на положение равновесия другой реакции.

Это и является причиной буферного действия.

Иначе, протолитическая буферная система представляет собой *совмещенное равновесие ионизации и гидролиза.*

Уравнение буферной системы –
уравнение, выражающее
зависимость pH буферного
раствора от состава буферной
системы.

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{сопряж. основание}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

Как видно из приведенного уравнения, pH буферного раствора зависит от:

- природы слабого электролита;
- температуры (от нее зависит величина pK_a);
- соотношения концентраций компонентов.

Буферное действие сохраняется в определенном интервале значений рН (зона буферного действия) и зависит от соотношения концентраций компонентов буферной системы.

Установлено, что выраженное буферное действие наблюдается, если концентрация одного из компонентов превышает другую не более, чем в 10 раз.

$$0,1 < \frac{C_{\text{сопряж. основание}}}{C_{\text{кислоты}}} < 10$$

$$\text{т.е. } \text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

Иначе, имея в распоряжении кислоту с pK_a , можно приготовить буферные растворы, поддерживающие значения pH в диапазоне от $\text{pK}_a - 1$ до $\text{pK}_a + 1$.

Количественно буферное действие характеризуется **буферной емкостью**.

Буферная емкость (V) равна количеству вещества эквивалента сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

Различают буферную емкость по кислоте V_a и буферную емкость по основанию V_b .

Экспериментально буферную емкость можно определить титрованием буферной системы с последующим расчетом по уравнению:

$$B = \frac{C_{\frac{1}{z} \cdot T} \cdot V_T}{V_{\text{буф}} \cdot \Delta pH}$$

, где

$C_{\frac{1}{z} \cdot T}$ - молярная концентрация эквивалента титранта (НС1 или NaOH);

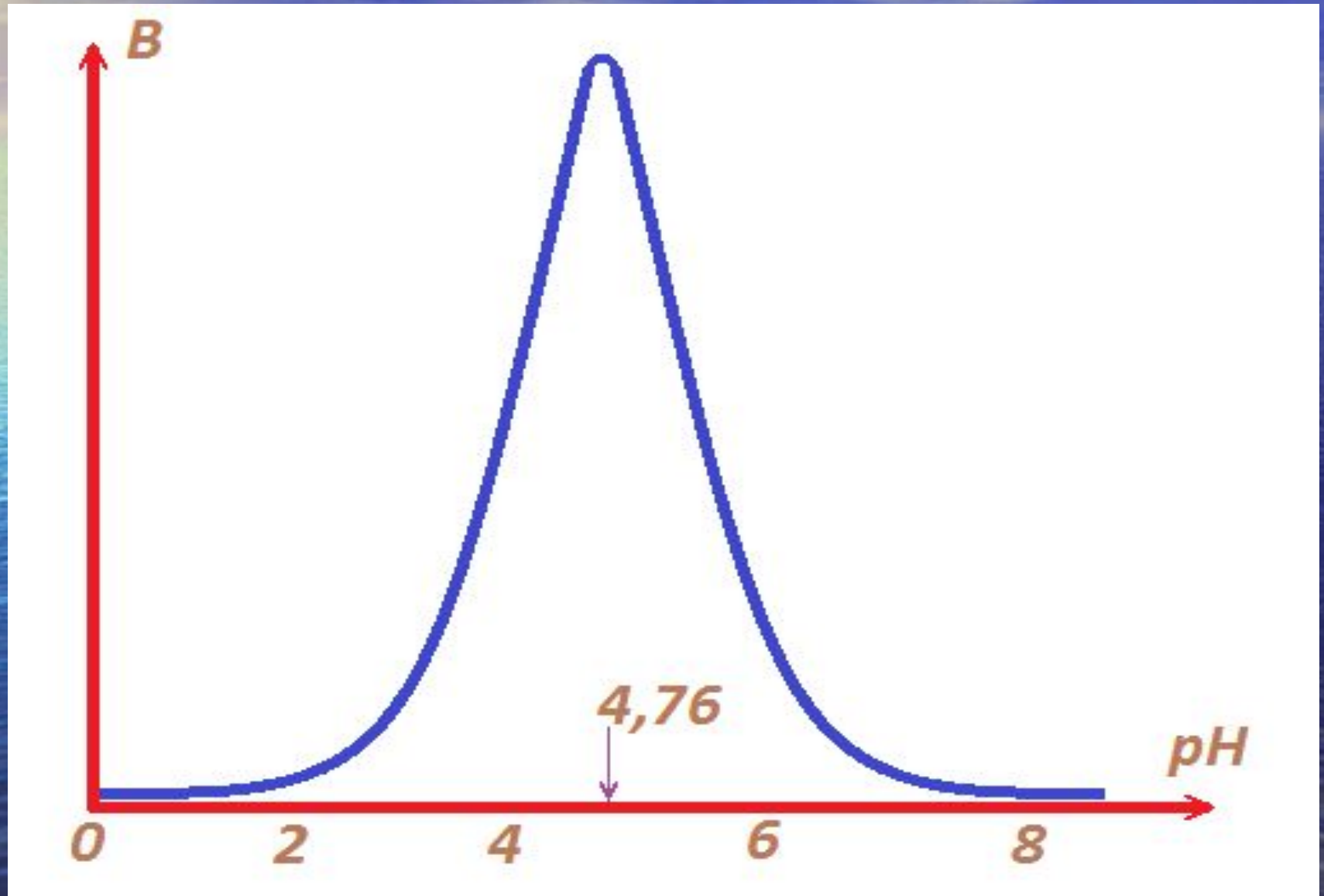
V_T - объем титранта;

$V_{\text{буф}}$ - объем буферного раствора, взятый для титрования

Буферная емкость будет тем больше, чем больше суммарная концентрация компонентов буферного раствора при постоянном соотношении их концентраций. Максимальная буферная емкость будет наблюдаться при соотношении

$$C_{\text{сопряж. основания}} : C_{\text{кислоты}} = 1.$$

Зависимость буферной емкости от pH для ацетатного буфера



Значение рН различных систем

Среды организма	рН
Сыворотка крови	7,36-7,44
Чистый желудочный сок	0,9
Сок поджелудочной железы	7,5-7,8
Желчь в протоках	7,4-8,5
Желчь в пузыре	5,4-6,9
Моча	4,8-7,5
Молоко	6,6-6,9
Дистиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом	5,5
Морская вода	8,0
Свежий яичный белок	8,0

Значение рН, благоприятные для развития патогенных бактерий

Вид бактерий	рН
Стафилококки	7,4
Стрептококки	7,4-7,6
Пневмококки	7,6-7,8
Менингококки	7,4-7,6
Гонококки	7,0-7,4

В организме человека
присутствуют различные
буферные системы.
Из них наиболее важными
являются:

гидрокарбонатная,
гемоглобиновая,
Фосфатная,
белковая.

Гидрокарбонатная система образована оксидом углерода (IV) (как кислота) и гидрокарбонат-ионом (как сопряженное основание).

Для гидрокарбонатного буфера рН рассчитывают по формуле, которая носит название Гендерсона-Гассельбаха.

Значение рК для данного уравнения отличается от справочной величины рКа для H_2CO_3 , и равно 6,1 :
, где

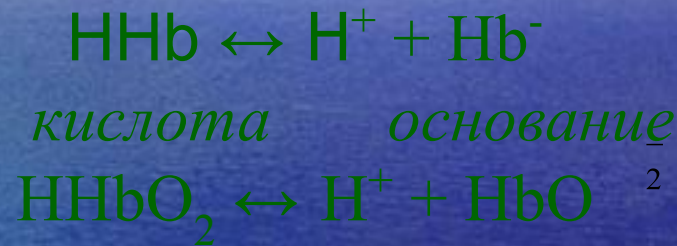
$$pH = 6,1 + \lg \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{0,033 \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

P_{CO_2} - парциальное давление CO_2 .

Гидрокарбонатный буфер является основной буферной системой плазмы крови и является системой быстрого реагирования, т.к. продукт его взаимодействия с кислотами – CO_2 быстро выводится через легкие.

Гидрокарбонатный буфер также содержится в эритроцитах, почечной ткани и интерстициальной жидкости.

Гемоглобиновая буферная система представлена двумя слабыми кислотами – гемоглобином и оксигемоглобином – и сопряженными им основаниями, соответственно гемоглобинат- и оксигемоглобинат-ионами:



Гемоглобиновый буфер является буферной системой эритроцитов.

Оксигемоглобин – более сильная кислота ($pK_a=6,95$), чем гемоглобин ($pK_a=8,20$).

Поэтому присоединение кислорода к гемоглобину понижает pH крови. С другой стороны, при отдаче кислорода в тканях pH крови вновь возрастает.

Фосфатная буферная система функционирует в основном в плазме. Она представлена ионами H_2PO_4^- (кислота) и HPO_4^{2-} (основание).


Фосфатная буферная система более консервативна, т.к. избыточные продукты нейтрализации выводятся через почки.

В организме также функционируют и другие буферные системы:

- белковая или протеиновая;
- аминокислотная;
- аммиачная (в почках).

Уменьшение мощности буферных систем

$\text{HCO}_3^- / \text{H}_2\text{CO}_3$ Белки $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ Аминокислоты



Благодарю за
внимание!