

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ



Буферные системы (буферы) – это равновесные системы, способные поддерживать постоянство pH при разбавлении раствора или при добавлении к нему некоторого количества сильной кислоты или щелочи.

Эта способность буферных систем называется **буферным действием**.

Растворы, содержащие одну или несколько буферных систем называются **буферными растворами**.

Интервал значений pH, в котором система проявляет буферные свойства, называется **зоной буферного действия**.

В биологических объектах буферные системы могут быть также образованы из ионов и молекул амфолитов, например, аминокислотные буферные системы.

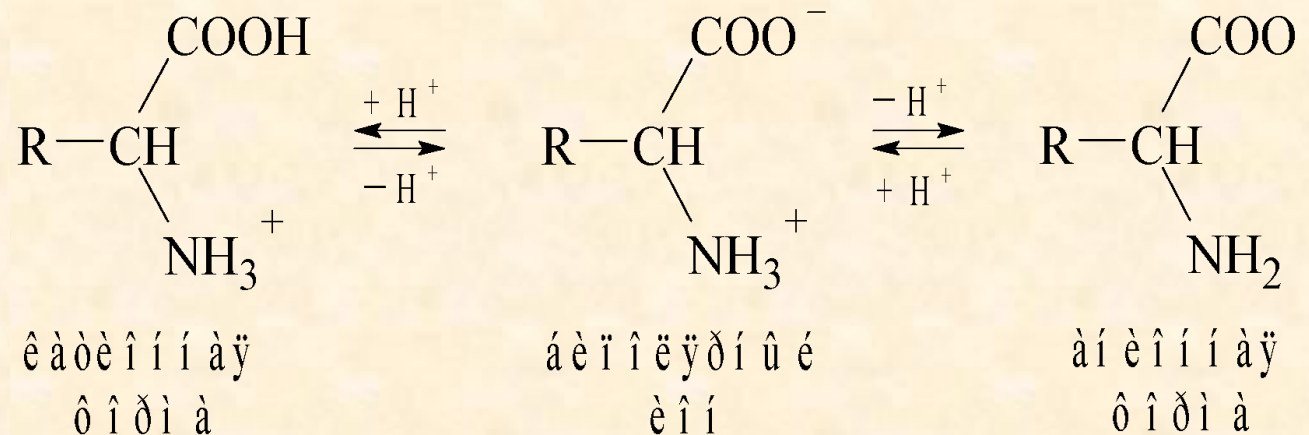
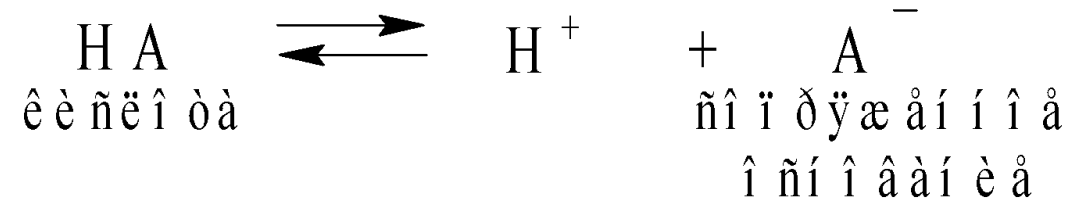
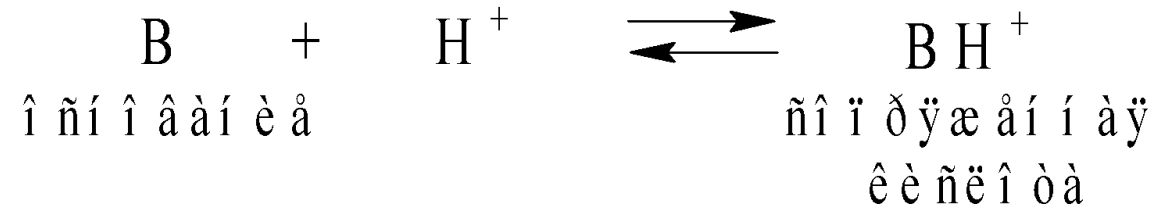


Таблица 1. Типы буферных систем.

| I. Слабая кислота и ее анион HA/A ⁻ | | | |
|---|---|---|-------------------------|
| Название | Состав | Протолитическое равновесие | Зона буферного действия |
| Ацетатная | CH ₃ COOH и CH ₃ COONa | CH ₃ COOH ⇌ CH ₃ COO ⁻ + H ⁺ | pH = 3,8 – 5,8 |
| Гидрокарбонатная | H ₂ CO ₃ и NaHCO ₃ | H ₂ CO ₃ ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ⁺ | pH = 5,4 – 7,4 |
| Фосфатная | NaH ₂ PO ₄ и Na ₂ HPO ₄ | H ₂ PO ₄ ⁻ ⇌ HPO ₄ ²⁻ + H ⁺ | pH = 6,2 – 8,2 |
| Гемоглобиновая | HHb и KHb | HHb ⇌ Hb ⁻ + H ⁺ | pH = 7,2 – 9,2 |
| Оксигемоглобиновая | HHbO ₂ и KHbO ₂ | HHbO ₂ ⇌ HbO ₂ ⁻ + H ⁺ | pH = 6,0 – 8,0 |
| II. Слабое основание и его катион B/BH ⁺ | | | |
| Аммонийная | NH ₃ · H ₂ O и NH ₄ Cl | NH ₃ + H ⁺ ⇌ NH ₄ ⁺ | pH = 8,2 – 10,2 |

Механизм буферного действия

С точки зрения протолитической теории буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



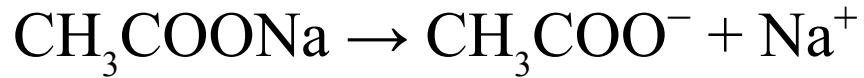
- Сопряженные кислотно-основные пары A^-/HA и B/BH^+ составляют буферные системы.

Например, ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$:

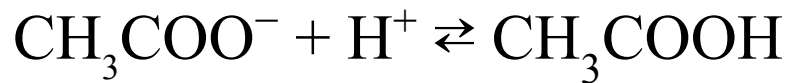
Уксусная кислота – слабый электролит, частично диссоциирующий на ионы:



Ацетат натрия – сильный электролит, полностью распадающийся на ионы:



При добавлении сильной кислоты (например, HCl) сопряженное основание CH_3COO^- связывает ионы H^+ в молекулы слабой кислоты:



Таким образом, концентрация свободных ионов H^+ в растворе, а следовательно, и величина pH практически не изменяется.

При добавлении сильной щелочи (например, KOH) усиливается диссоциация уксусной кислоты, поскольку выделяющиеся в раствор ионы H^+ реагируют с ионами OH^- , образуя воду:

$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$

В этом случае также не происходит существенного изменения концентрации ионов H^+ в растворе, поскольку добавленные ионы OH^- оказываются связанными в молекулы слабого электролита – воды.

- Рассмотренные случаи показывают, что каждый компонент буферного раствора выполняет строго определенную функцию: за нейтрализацию добавленной кислоты «отвечают» анионы соли, а за нейтрализацию добавленной щелочи – молекулы кислоты.
- Таким образом, для буферных растворов I типа справедливы заключения:
- *Чем больше концентрация соли, тем большее количество кислоты можно добавлять к буферу без существенного понижения рН.*
- *Чем больше концентрация кислоты, тем большее количество щелочи можно добавлять к буферу без существенного повышения рН.*

- Механизм действия буферных систем II типа рассмотрим на примере раствора, содержащего аммиак и хлорид аммония.
- В водном растворе гидратная форма аммиака проявляет свойства частично распадающегося на ионы слабого основания, тогда как хлорид аммония является сильным электролитом, полностью диссоциирующим на ионы:
 - $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 - $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
- При добавлении сильной кислоты введенные в раствор ионы H^+ реагируют с ионами OH^- , образуя воду.
- При добавлении сильного основания равновесие диссоциации аммиака смещается влево, и добавленные в раствор ионы OH^- оказываются связанными в молекулы присутствующими в растворе катионами NH_4^+
- *Итак, буферное действие осуществляется за счет связывания добавляемых в раствор ионов H^+ или OH^- в малодиссоциированные соединения в результате реакций этих ионов с соответствующими компонентами буферной системы.*

Количественные характеристики буферных систем

- **1. pH буферных растворов.**

- $$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{сопряженного основания})}{C(\text{кислоты})}$$
 уравнение Гендерсона-Гассельбаха

- Из уравнения Гендерсона-Гассельбаха следует, что:

- 1. Величина pH буферных растворов зависит от константы диссоциации кислоты или основания и от соотношения количеств компонентов, но практически не зависит от разбавления или концентрирования растворов.

- 2. Показатель константы диссоциации слабого электролита определяет область буферного действия раствора, т.е. тот интервал значений водородного показателя, в котором сохраняются буферные свойства системы. Поскольку буферное действие продолжается, пока не израсходовано 90% компонента (т.е. его концентрация не уменьшилась на порядок), то область (зона) буферного действия отличается от pK_a на 1 единицу:

$$pH = pK_a \pm 1 \quad (\text{для буферных систем I типа})$$

$$pH = 14 - (pK_b \pm 1) \quad (\text{для буферных систем II типа})$$

• 2. Буферная емкость.

- Прибавлять кислоту или щелочь, существенно не меняя рН буферного раствора, можно лишь в относительно небольших количествах, так как способность буферных растворов сохранять постоянство рН ограничена.
- Величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называется **буферной емкостью (В)**.
Различают буферную емкость по кислоте (V_K) и по щелочи ($V_{щ}$).
- *Буферная емкость (В) измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или ммоль эквивалента), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет рН на единицу.*

$$V_K = \frac{C\left(\frac{1}{z} \text{к-ты}\right) \cdot V(\text{к-ты})}{|\text{рН} - \text{рН}_0| \cdot V(\text{буфера})};$$

$$V_{щ} = \frac{C\left(\frac{1}{z} \text{щел}\right) \cdot V(\text{щел})}{|\text{рН} - \text{рН}_0| \cdot V(\text{буфера})};$$

- **Буферная емкость зависит от ряда факторов:**
- 1. Чем больше абсолютное содержание компонентов пары основание/сопряженная кислота, тем выше буферная емкость буферного раствора.
- 2. Буферная емкость зависит от соотношения количеств компонентов буферного раствора, а следовательно, и от pH буфера. Буферная емкость максимальна при равных количествах компонентов буферной системы и уменьшается с отклонением от этого соотношения.
- 3. При различном содержании компонентов буферные емкости раствора по кислоте и по щелочи отличаются. Так, в буферном растворе I типа чем больше содержание кислоты, тем больше буферная емкость по щелочи, а чем больше содержание соли, тем больше буферная емкость по кислоте. В буферном растворе II типа чем больше содержание соли, тем больше буферная емкость по щелочи, а чем больше содержание основания, тем больше буферная емкость по кислоте.