



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

Лекция 5. Буферные системы

- 1. Протолитическая теория кислот и оснований.**
- 2. Классификация буферных систем.**
- 3. Механизм буферного действия.**
- 4. Водородный показатель среды буферных растворов.**
- 5. Буферная емкость.**
- 6. Буферные системы крови.**

**Лектор: доктор биологических наук, профессор,
зав. кафедрой химии Ирина Петровна Степанова**

ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

ОБУЧАЮЩАЯ: сформировать знания о составе, механизме действия, расчете водородного показателя буферных системах.

РАЗВИВАЮЩАЯ: расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ: содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

Протолитическая теория кислот и оснований



Arrhenius 1884 г. (ТЭД):
кислота - это
электролит,
диссоциирующий с
образованием протона
 H^+ ; основание - с
образованием
гидроксид-аниона OH^- .



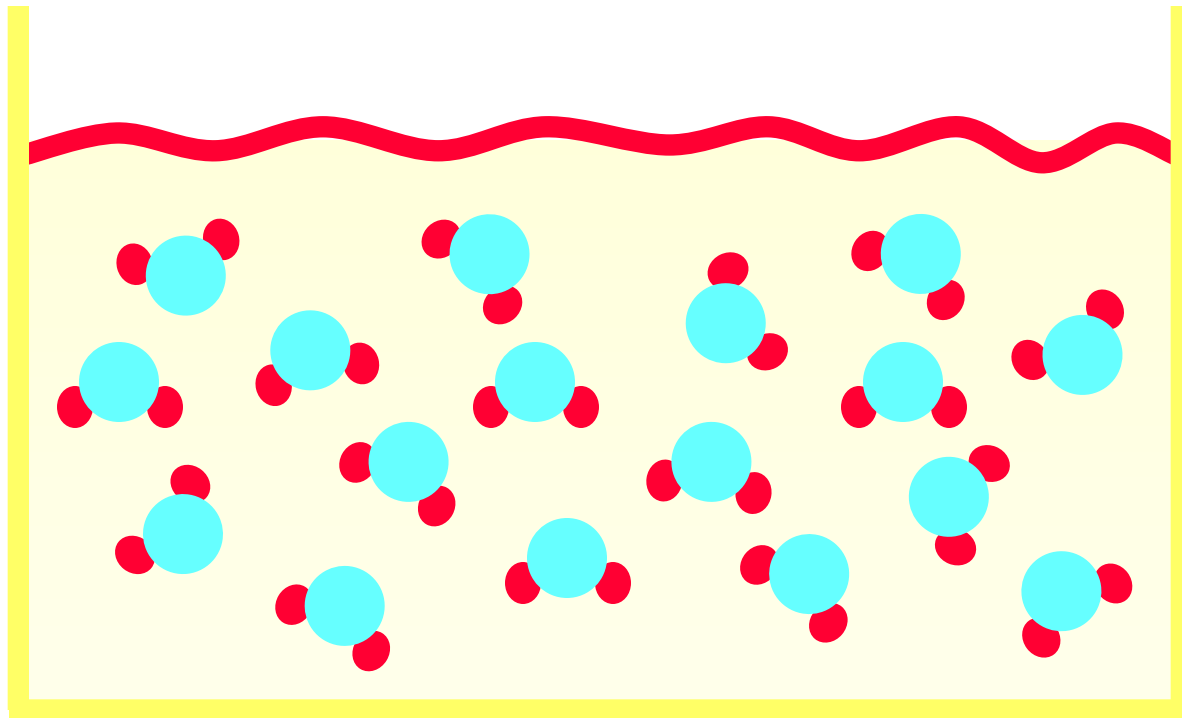
Lewis, 1923 г.

Brønsted and
Lowry 1923 г.

Положения ТЭД справедливы только для водных растворов и не объясняют поведения веществ в неводных средах. Например: хлорид аммония (NH_4Cl) в водном растворе ведет себя как соль, а в жидком аммиаке проявляет свойства кислоты - растворяет металлы с выделением водорода. Как основание ведет себя азотная кислота, растворенная в безводной серной кислоте.

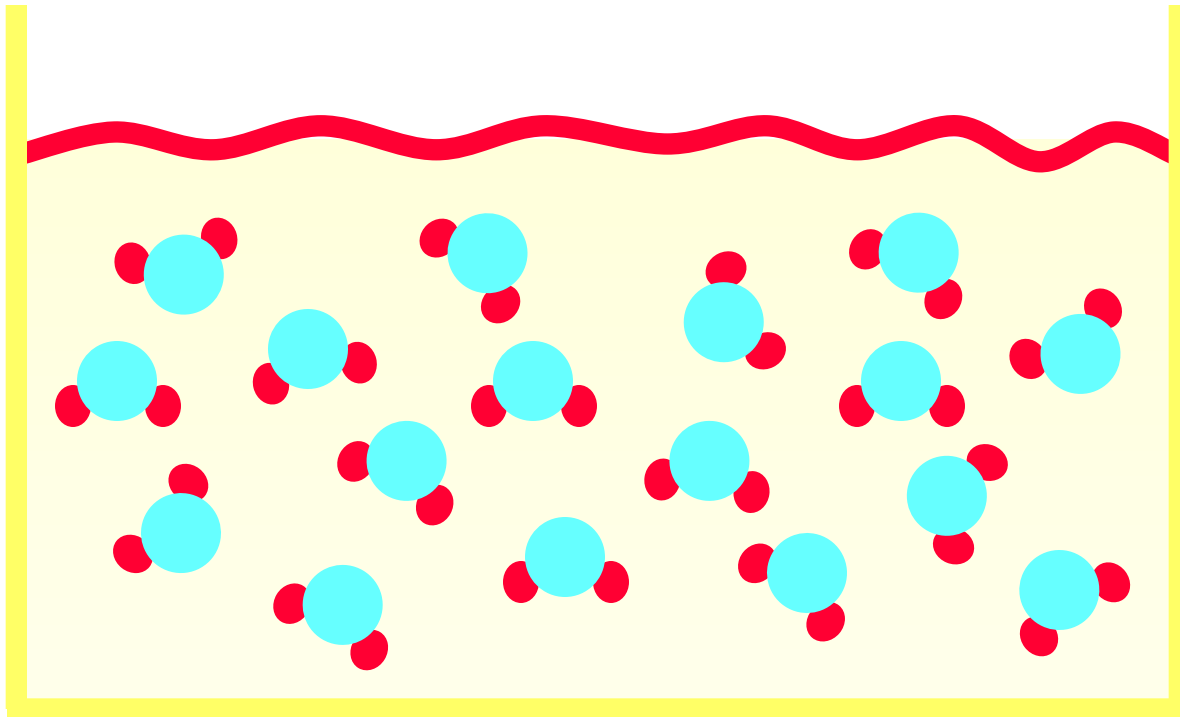
Основные положения теории:

1. *Кислота* – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .

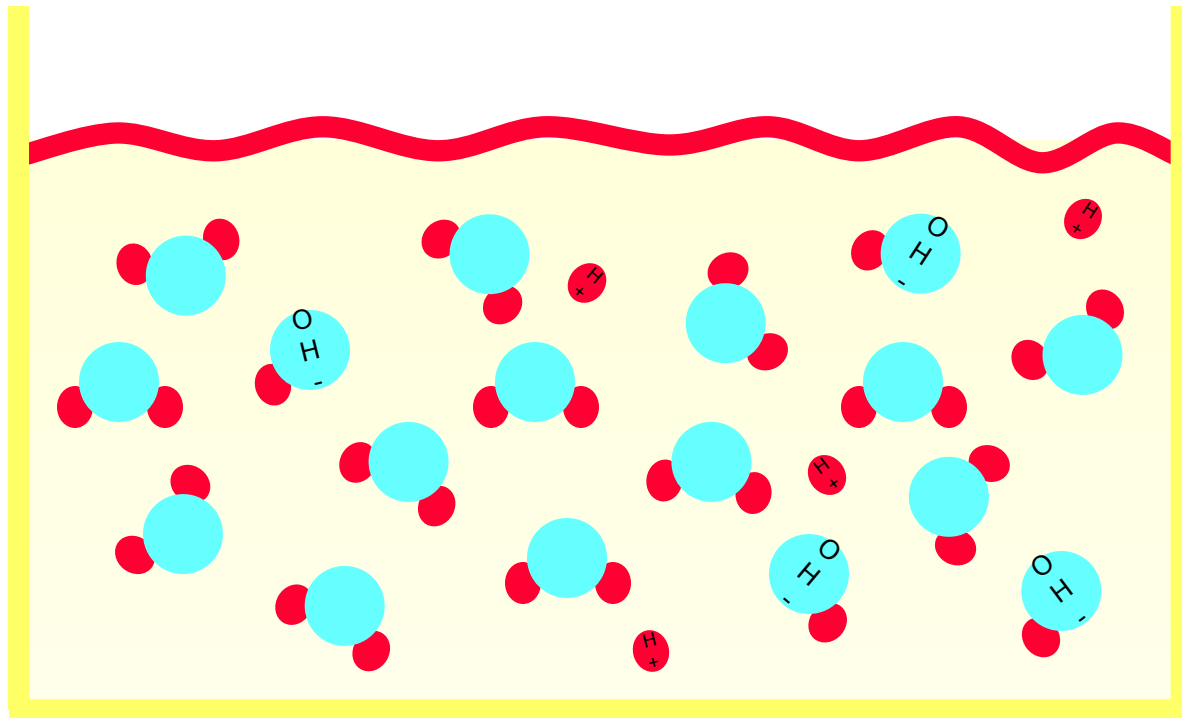


Основные положения теории:

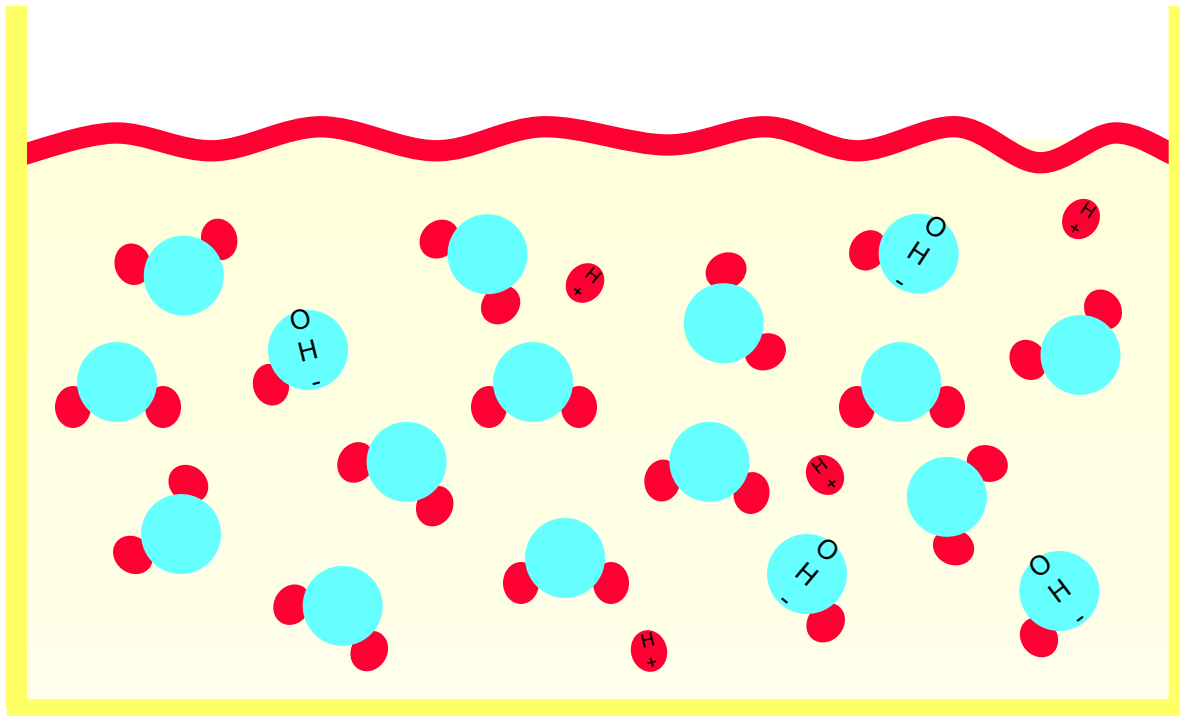
1. *Кислота* – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



1. **Кислота** – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



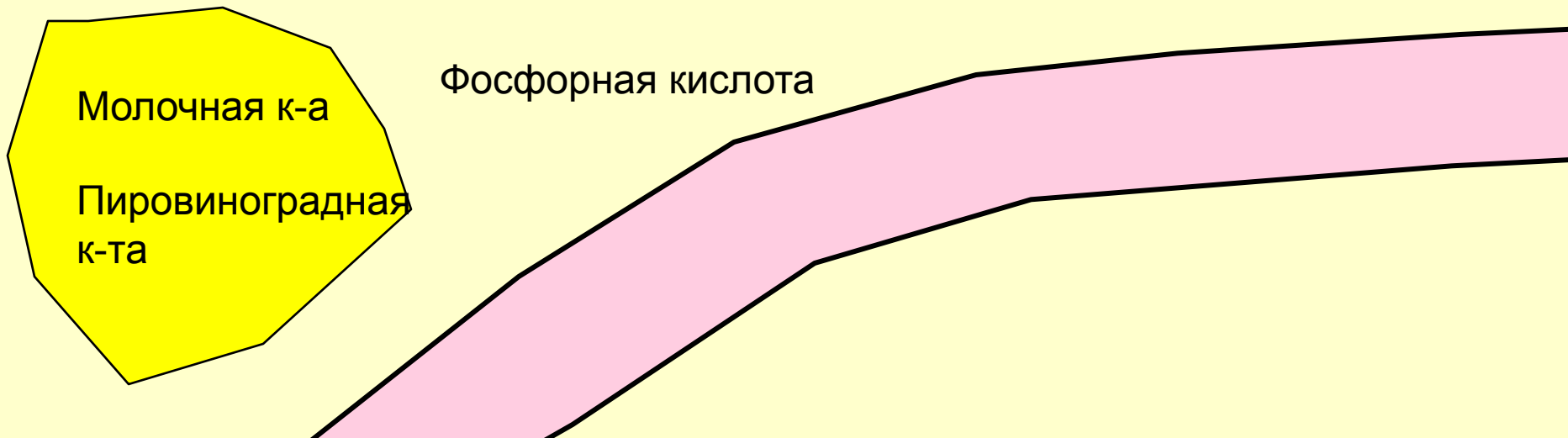
1. **Кислота** – частица (молекула или ион), отдающая протон в данной реакции, т.е. донор H^+ .



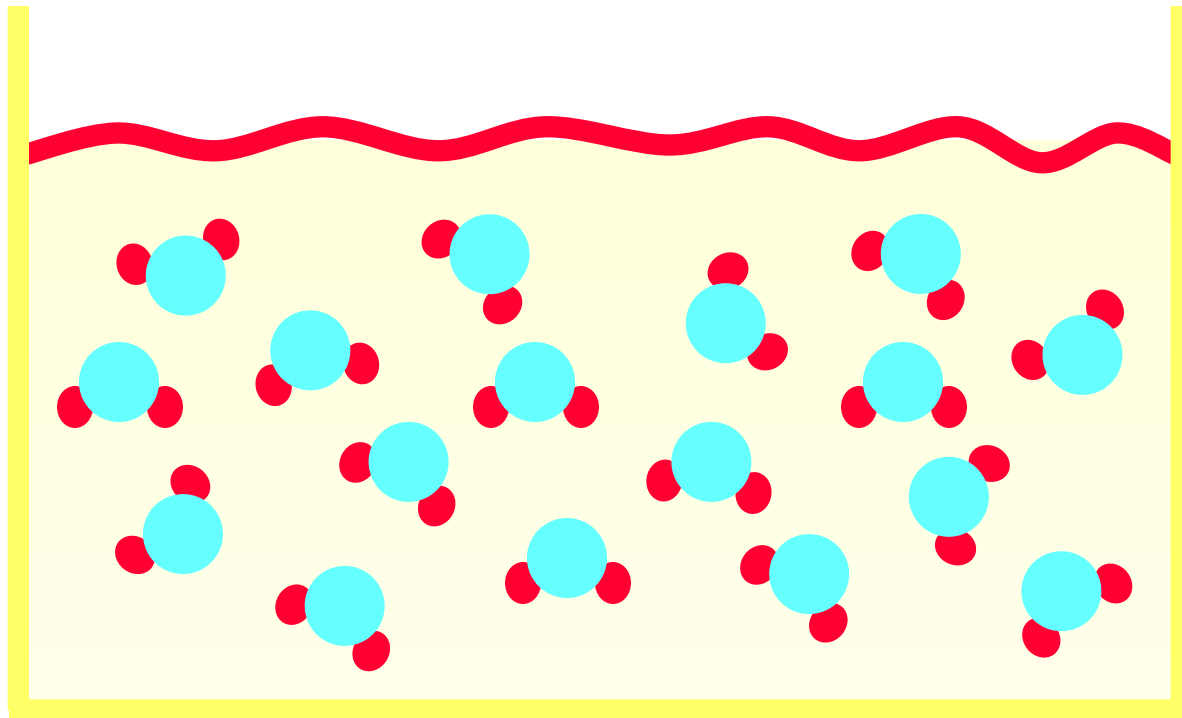
Физиологически важные кислоты:

- Угольная кислота (H_2CO_3)
- Фосфорная кислота (H_3PO_4)
- Пировиноградная кислота ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$)
- Молочная кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)

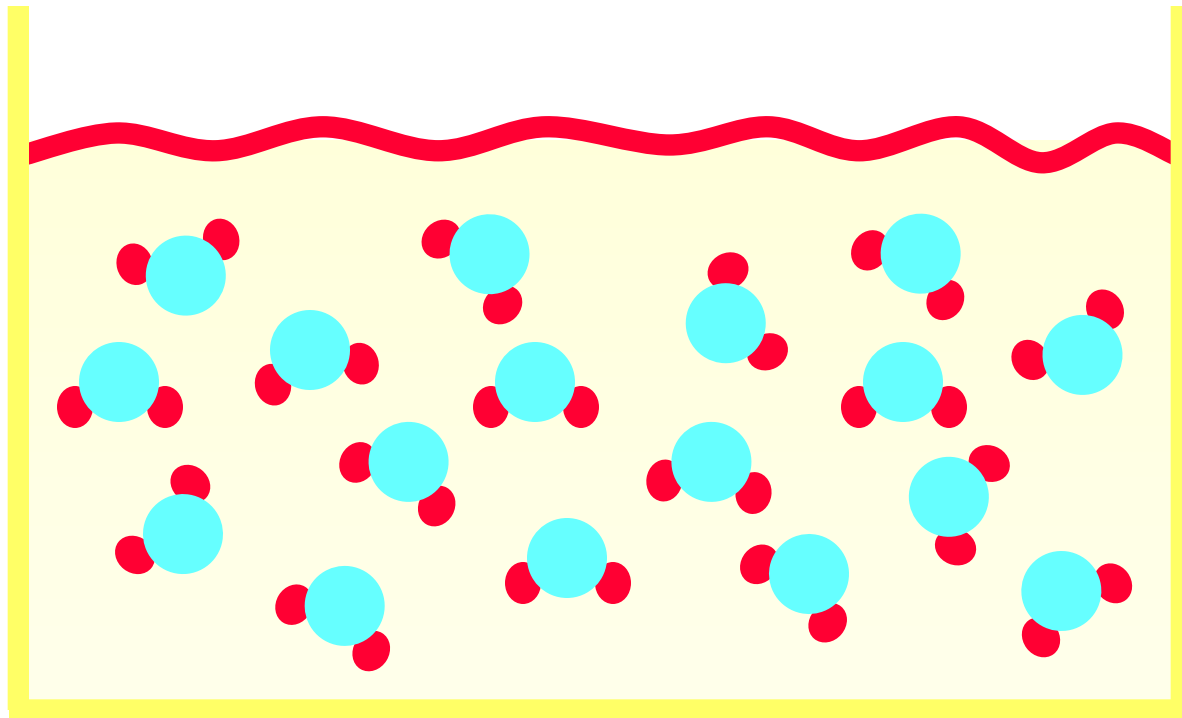
Эти кислоты растворяются в жидкостях организма.



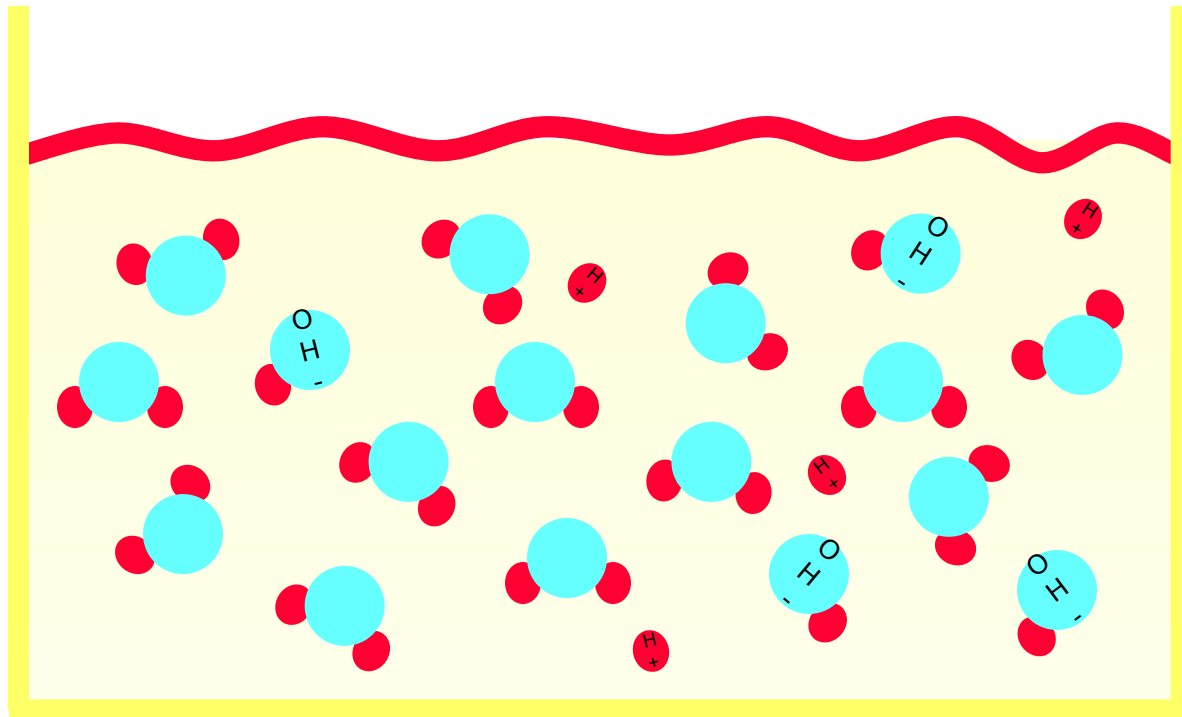
2. Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т. е. акцептор H^+ .



Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .

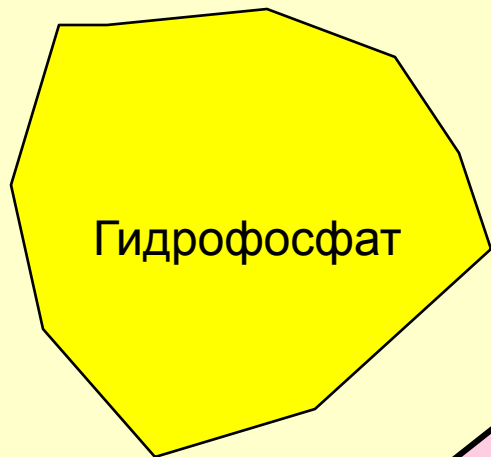


Основание – частица (молекула или ион), присоединяющая протон в данной реакции, т.е. акцептор H^+ .



Физиологически важные основания:

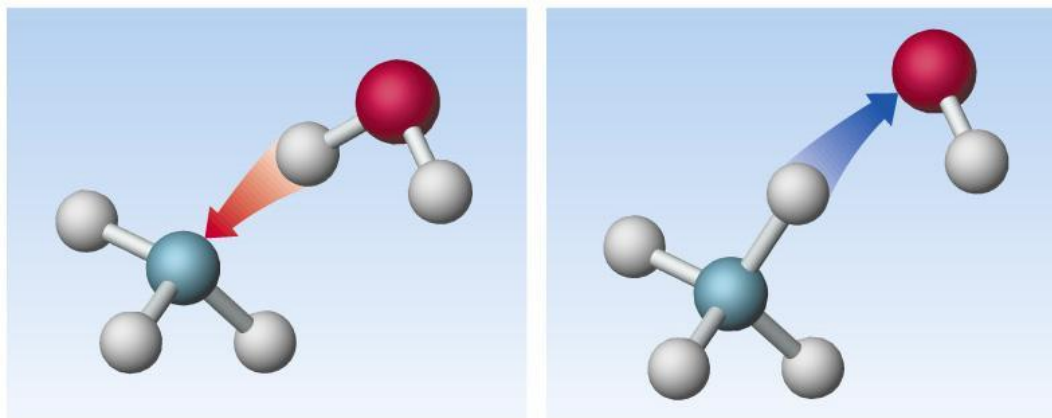
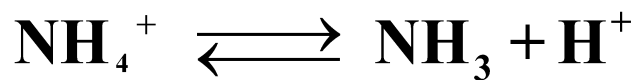
- Гидрокарбонат-ион (HCO_3^-)**
- Гидрофосфат-ион (HPO_4^{2-})**



3. Кислота и основание связаны в сопряженную пару протолитов, частицы которой отличаются по составу на один передаваемый протон (H⁺):



Например:



NH₃

+

H₂O

\rightleftharpoons

NH₄⁺

+

OH⁻

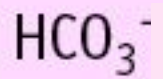
Основание (1)

Кислота (2)

Кислота (1)

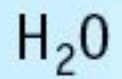
Основание (2)

Протолитическая теория кислот и оснований

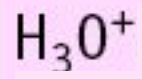
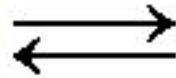


Кислота

+

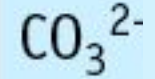


Основание

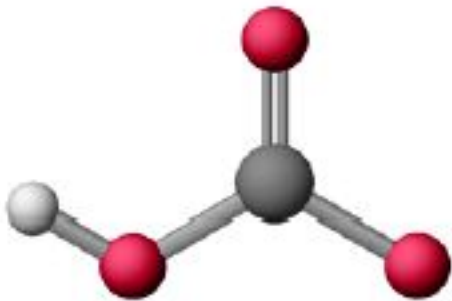


Кислота

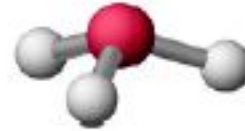
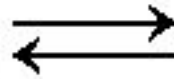
+



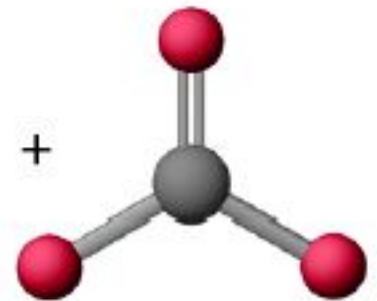
Основание



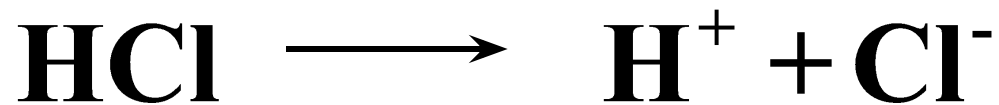
+



+

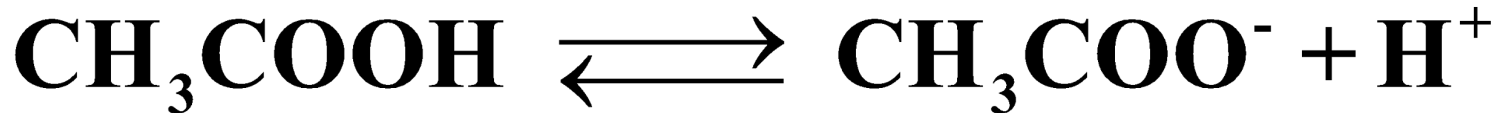


4. Сильной сопряженной кислоте соответствует слабое сопряженное основание и наоборот:



сильная к-та

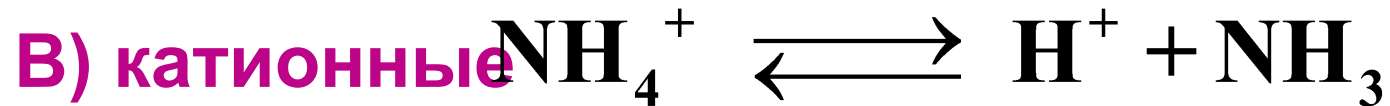
слабое осн-е



слабая к-та

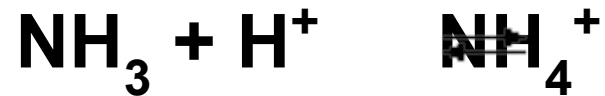
сильное основание

5. Кислоты-протолиты делят на 3 класса:



Основания-протолиты также делятся на 3 класса:

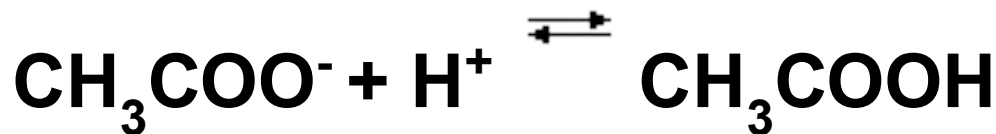
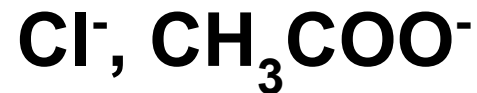
А) Нейтральные



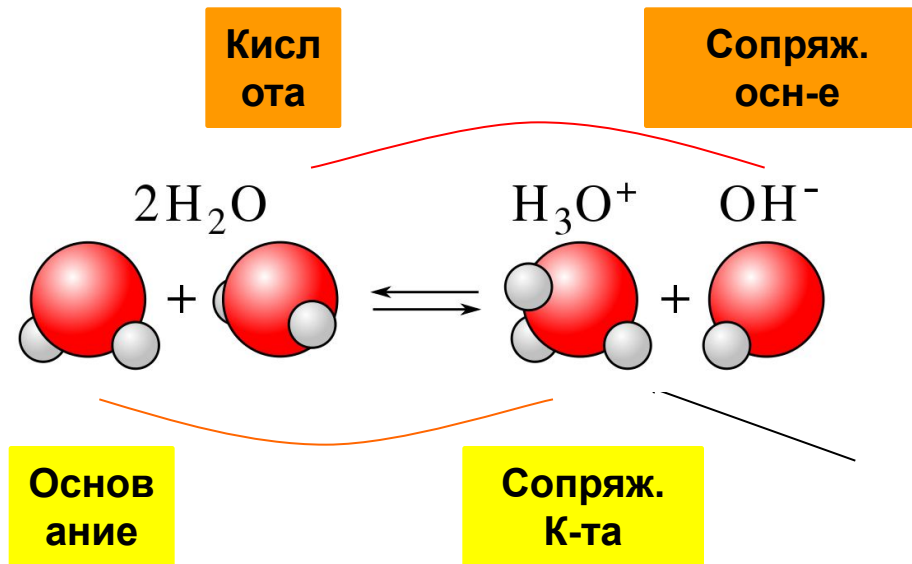
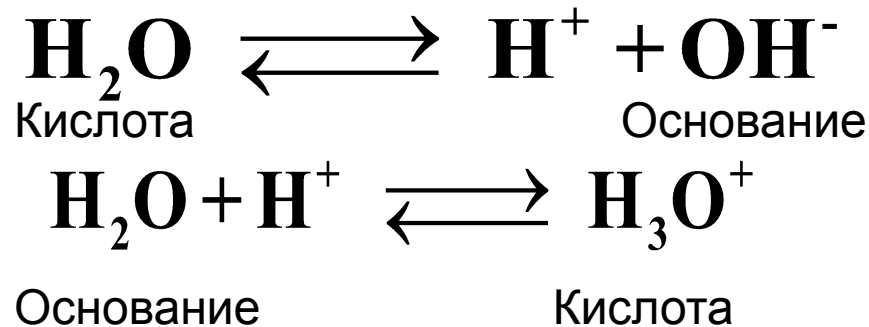
В) Катионные



С) Анионные



6. Амфолиты – протолиты, способные как принимать, так и отдавать протоны:

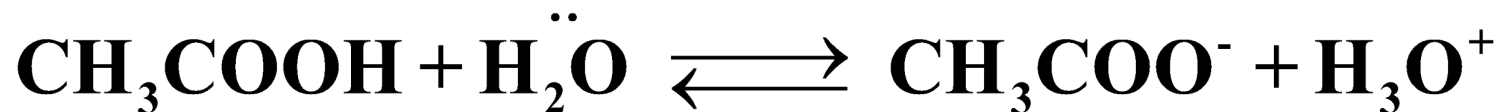


7. Количественно сила кислот-протолитов характеризуется вероятностью переноса протона от кислоты к воде как основанию и оценивается величиной константы кислотности (K_a).

K_a характеризует момент химического равновесия в процессе переноса протона и определяется на основании закона действующих масс.

Константа кислотности.

Пример:



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Константа кислотности.

Перемножим обе части уравнения на постоянную величину молярной концентрации воды:

$$K_{\text{равн}} \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [H_2O]},$$

$$K_{\text{равн}} \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]},$$

$$K_a = K_{\text{равн}} \cdot [H_2O]$$

Таким образом, чем выше концентрация сопряженных частиц продуктов протонного переноса, тем больше значение K_a , а значит тем сильнее кислота-протолит.

На практике используют показатель константы кислотности (pK_a):

$$pK_a = -\lg K_a$$

Чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота.

Например:

1) $K_a(\text{HCl}) = 10^3$

$\text{p}K_a(\text{HCl}) = -3$ (сильная кислота)

2) $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$

$\text{p}K_a = 4,75$ (слабая кислота)



0.1 M HCl

0.1 M CH₃COOH

Протолитическая теория позволила выявить разницу в силе минеральных кислот, а также объяснить кислотно-основные свойства органических веществ.

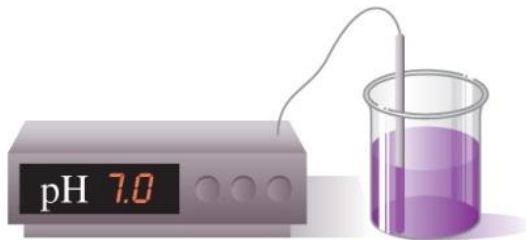
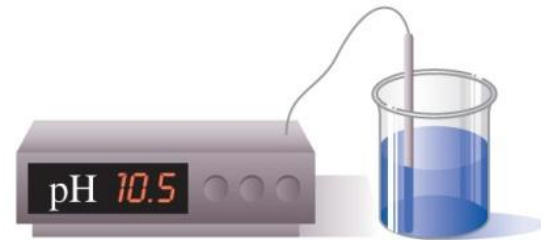
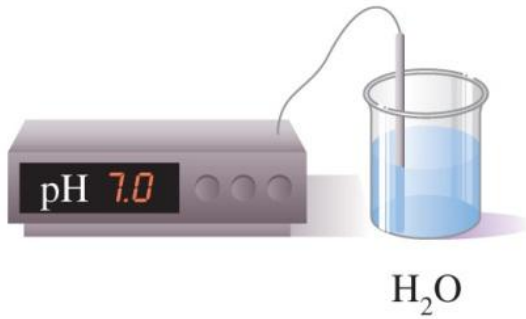
Буферные системы

Постоянство кислотности сред, наряду с физиологическими механизмами поддерживается буферными системами организма.

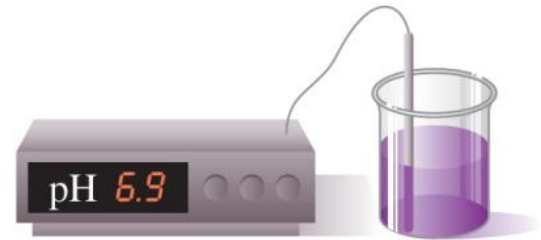


Буферными называют системы, состоящие из двух сопряженных компонентов, способных до определенного предела противодействовать изменению рН среды при добавлении к ним небольших количеств кислоты и щелочи, а также при разбавлении раствора или концентрировании.

Классификация буферных систем



Буферный
раствор



Способность буферных систем сохранять постоянство рН называется буферным действием.

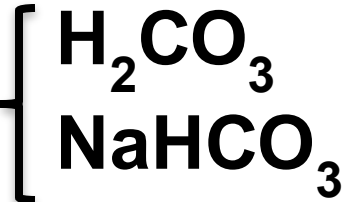
По составу, с точки зрения протонной теории, буферные системы делят на кислые и основные.

Кислые буферные системы состоят из слабой кислоты и сопряженного с ней избытка сильного основания, создаваемого солью этой кислоты.

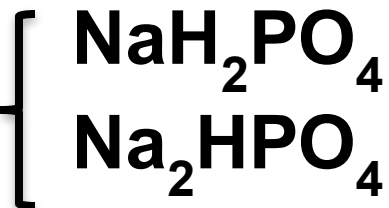
Например: ацетатная буферная система:

**[CH_3COOH – слабая кислота;
 CH_3COONa – растворимая соль (содержит сопряженное сильное основание CH_3COO^-).**

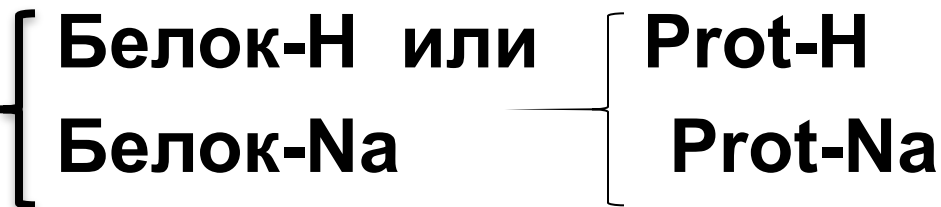
Карбонатная буферная система:



Фосфатная буферная система:



Белковая буферная система:



Основные буферные системы состоят из слабого основания и сопряженного с ним избытка кислоты, создаваемого солью этого основания.

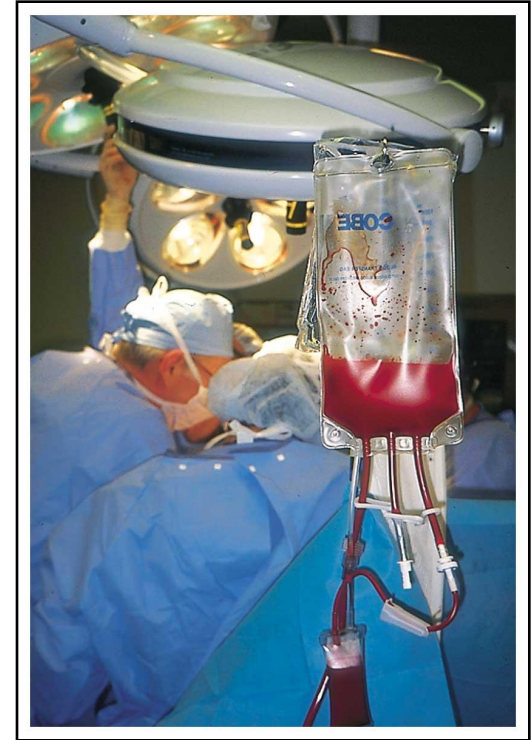
Например, аммиачная буферная система:

**[NH_4OH – слабое основание;
[NH_4Cl –растворимая соль (содержит сопряженную сильную кислоту NH_4^+).**

Буферные системы в растворенном состоянии образуют буферные растворы.

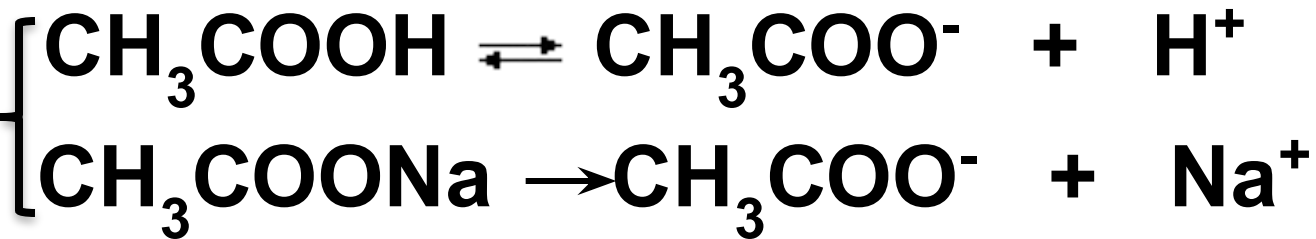
Буферные растворы, в отличие от буферных систем, могут быть многокомпонентными.

Кровь относят к буферным растворам.



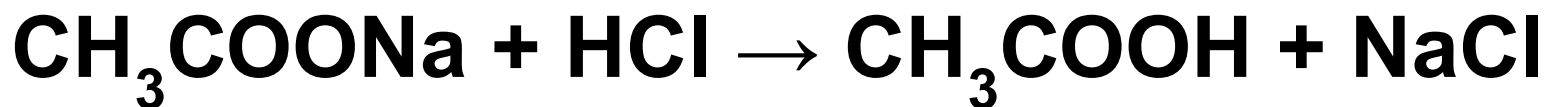
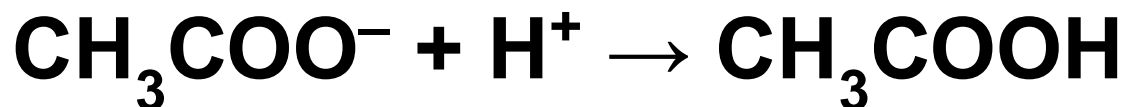
Механизм буферного действия

Механизм буферного действия можно рассмотреть на примере ацетатной буферной системы:



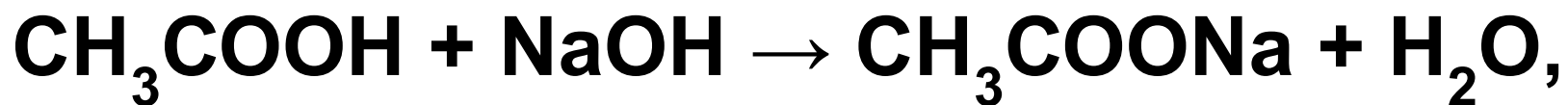
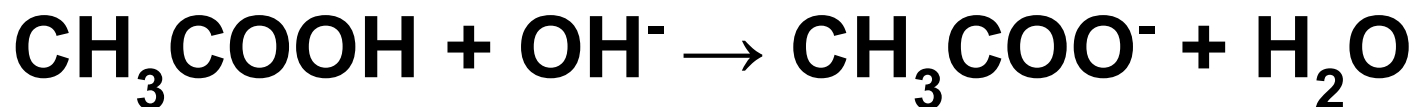
Механизм буферного действия

При добавлении сильной кислоты, например HCl, в реакцию с ней вступает компонент буферной системы, выполняющий роль сопряженного основания:



То есть, избыток ионов H⁺ связывается в малодиссоциирующее соединение – слабую кислоту – CH₃COOH.

При добавлении сильного основания, например NaOH, в реакцию с ним вступает компонент буферной системы – слабая кислота:



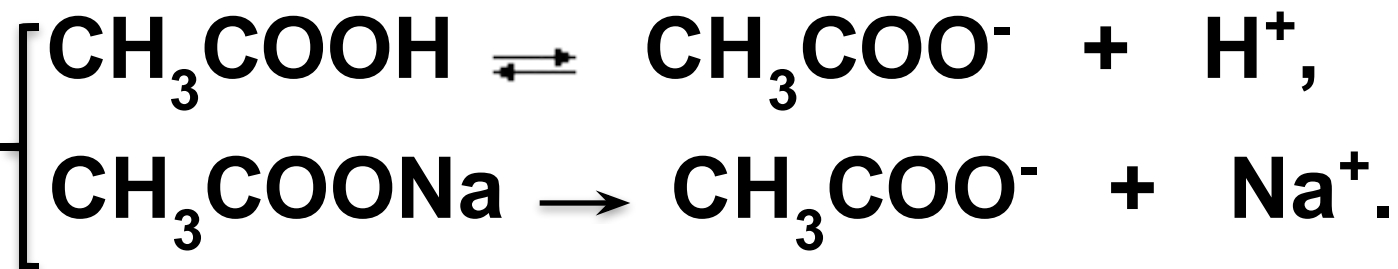
То есть, избыток ионов OH^- связывается в малодиссоциирующее соединение – H_2O .

Таким образом, постоянство pH поддерживается за счет того, что избыток свободных ионов H^+ или OH^- связывается одним из компонентов буферной системы в малодиссоциирующее соединение.

Водородный показатель среды буферных растворов

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

Вывод этого уравнения можно показать на примере ацетатной буферной системы:



Константа кислотности кислотного-основного равновесия диссоциации уксусной кислоты равна:

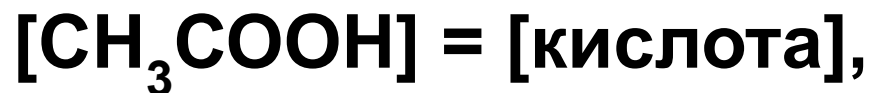
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Отсюда:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Согласно принципу Ле Шателье-Брауна, присутствие в растворе CH_3COONa создает избыток ацетат-ионов CH_3COO^- и кислотно-основное равновесие диссоциации уксусной кислоты CH_3COOH сдвинуто влево.

В результате из 10 тысяч молекул CH_3COOH диссоциирует только одна. Поэтому:



Уравнение принимает вид:

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]}$$

Уравнение в логарифмической форме:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_a + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$

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

$$-\lg K_a = pK_a$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$$

уравнение Гендерсона - Гассельбаха,

где pH – водородный показатель среды,

pK_a – показатель кислотности слабой кислоты,

$\frac{[\text{соль}]}{[\text{кислота}]}$ – буферное соотношение.

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха для основных буферных систем:

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]},$$

где pK_b – показатель константы основности слабого основания.

При разбавлении водой меняются концентрации соли и кислоты в одинаковой степени, соотношение же этих концентраций остается постоянным, поэтому при разбавлении водой рН в определенных пределах не меняется.

Рабочие формулы уравнения Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C\left(\frac{1}{z} \text{ соль}\right) \cdot V(\text{соль})}{C\left(\frac{1}{z} \text{ кислота}\right) \cdot V(\text{кислота})}, \text{ где}$$

$C\left(\frac{1}{z} \text{ соль}\right), C\left(\frac{1}{z} \text{ кислота}\right)$ молярные концентрации

эквивалентов соли и кислоты, мольдм⁻³,

$V(\text{соль}), V(\text{кислота})$ – объемы соли и кислоты, см³,

соответственно.

Водородный показатель среды

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{C\left(\frac{1}{z} \text{ соль}\right) \cdot V(\text{соль})}{C\left(\frac{1}{z} \text{ основание}\right) \cdot V(\text{основание})}, \text{ где}$$

$C\left(\frac{1}{z} \text{ соль}\right), C\left(\frac{1}{z} \text{ основание}\right)$ – молярные концентрации

эквивалентов соли и основания, мольдм⁻³,

$V(\text{соль}), V(\text{основание})$ – объемы соли и основания, см³,
соответственно.

Задача 1. Рассчитайте pH ацетатной буферной системы, состоящей из 100 см³ раствора уксусной кислоты с концентрацией 1 моль/дм³ и 200 см³ раствора ацетата натрия с концентрацией раствора 0,5 моль/дм³, $K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Решение: $pK_a = -\lg (1,75 \cdot 10^{-5}) = 4,75$.

$pH = 4,75 + \lg (200 \cdot 0,5)/(100 \cdot 1) = 4,75 + \lg 1 = 4,75$.

Зона буферного действия

Способность буферных растворов противодействовать резкому изменению рН при прибавлении к ним кислоты или щелочи является ограниченной.

Буферное действие прекращается, если буферное соотношение превышает 10/1 или становится меньше 1/10.

Тогда, $\lg 10 = 1$; $\lg 0,1 = -1$.

Зона буферного действия – интервал значений рН, в пределах которого буферная система сохраняет свои свойства:

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

Пример: для ацетатного буфера

$$K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pK}_a = -\lg K_a = 4,76$$

$$\text{pH} = 4,76 \pm 1$$

Буферная емкость

Величину, характеризующую способность буферной системы противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называют буферной емкостью (В).

Буферную ёмкость можно определить по кислоте или по основанию.

Буферная ёмкость показывает, сколько моль-эквивалентов кислоты или щелочи следует добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Буферная емкость

$$B = \frac{V(X) \cdot C\left(\frac{1}{z} X\right)}{\Delta pH \cdot V_1}$$

$V(X)$ – объем кислоты или основания, см³.

V_1 – объем исходного буферного раствора, см³.

**$C\left(\frac{1}{z} X\right)$ – молярная концентрация эквивалента
кислоты или основания, мольдм⁻³,**

ΔpH – изменение pH .

Буферная емкость

Если $V_1 = 1 \text{ дм}^3$, $\Delta pH = 1$, тогда

$$B = V(X) \cdot C\left(\frac{1}{Z} X\right)$$

Величина буферной емкости зависит от природы и концентрации буферных компонентов.

Она возрастает по мере увеличения концентрации буферных компонентов и приближения буферного соотношения к единице.

Биологическая роль буферных систем

Буферные системы участвуют в поддержании кислотно-основного гомеостаза.

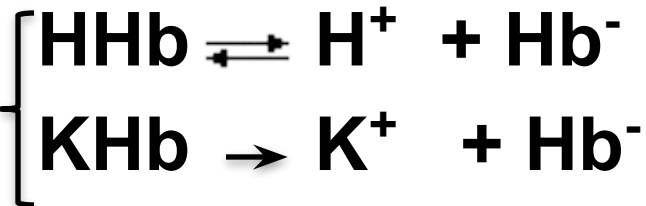
Внутриклеточные и внеклеточные жидкости живых организмов характеризуются постоянством значений рН.

рН большей части внутриклеточных жидкостей находится в интервале 6,8 -7,8 (в том числе плазмы крови 7,34 -7,36).

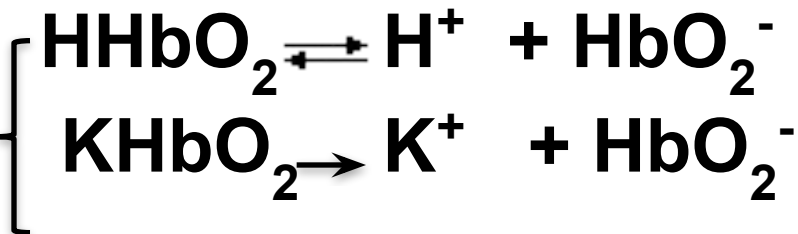
Кровь содержит шесть буферных систем.

Буферные системы крови:

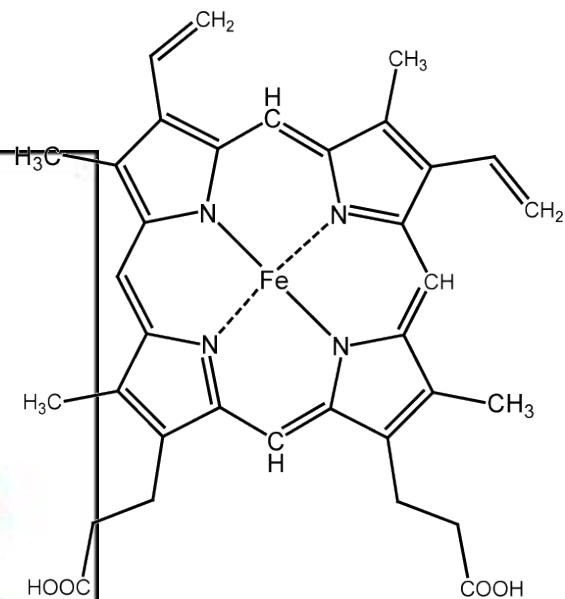
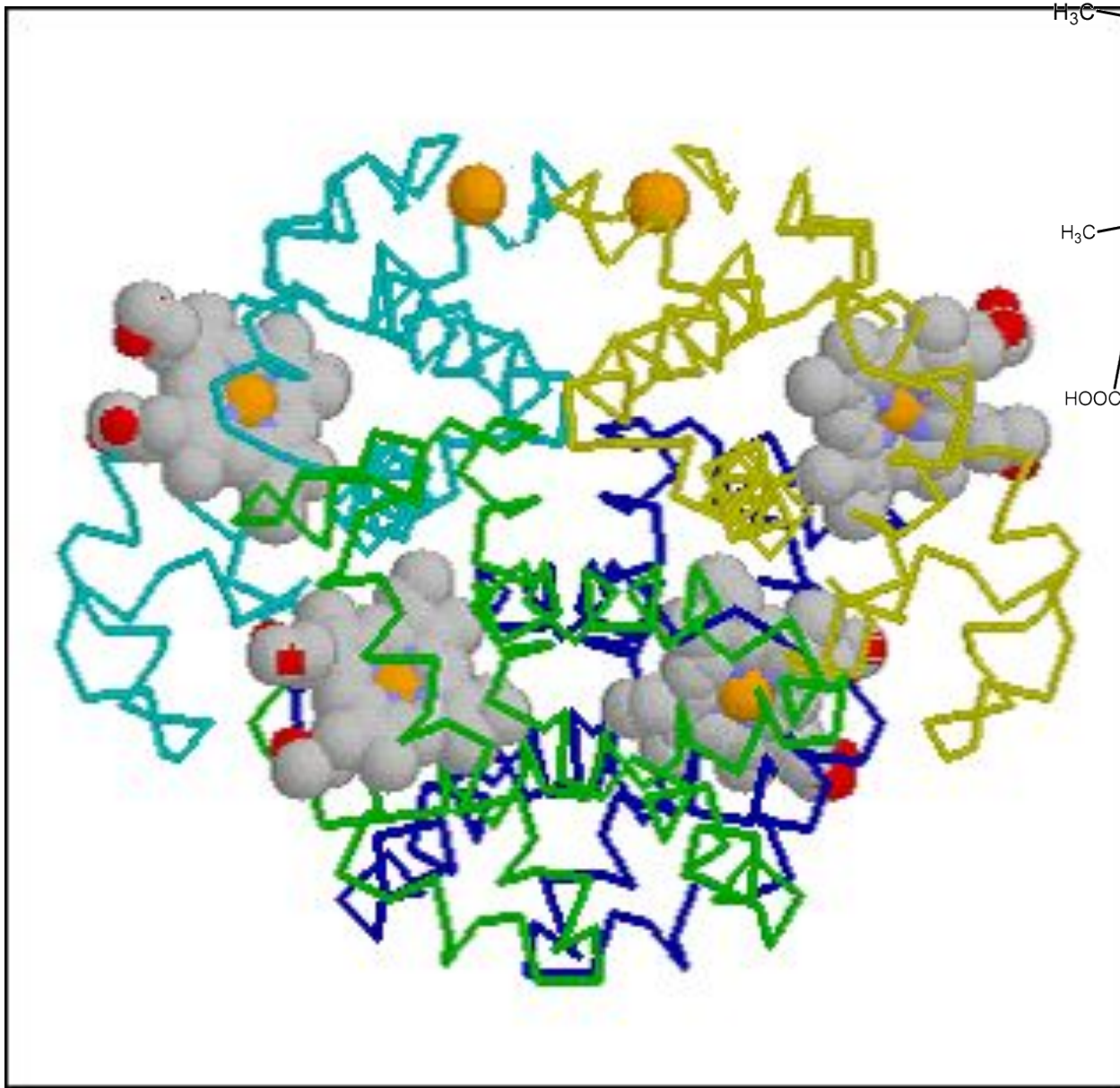
1. Гемоглобиновая:



2. Оксигемоглобиновая:



Гемоглобин

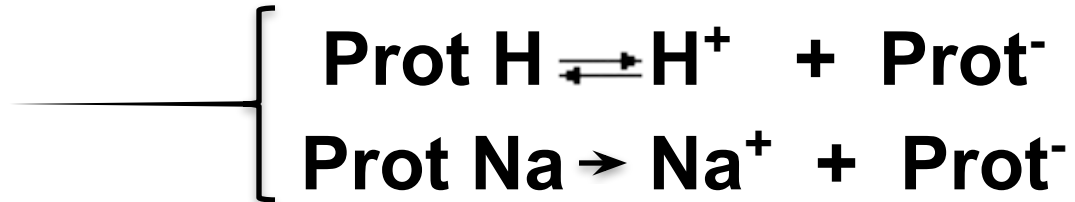


В сумме эти две системы обладают 75% буферной емкости крови.

Они играют важную роль в процессе дыхания - осуществляют транспортную функцию по переносу кислорода к тканям и органам.

Участвуют в поддержании постоянства рН внутри эритроцитов и в крови целом.

3. Белковая буферная система:

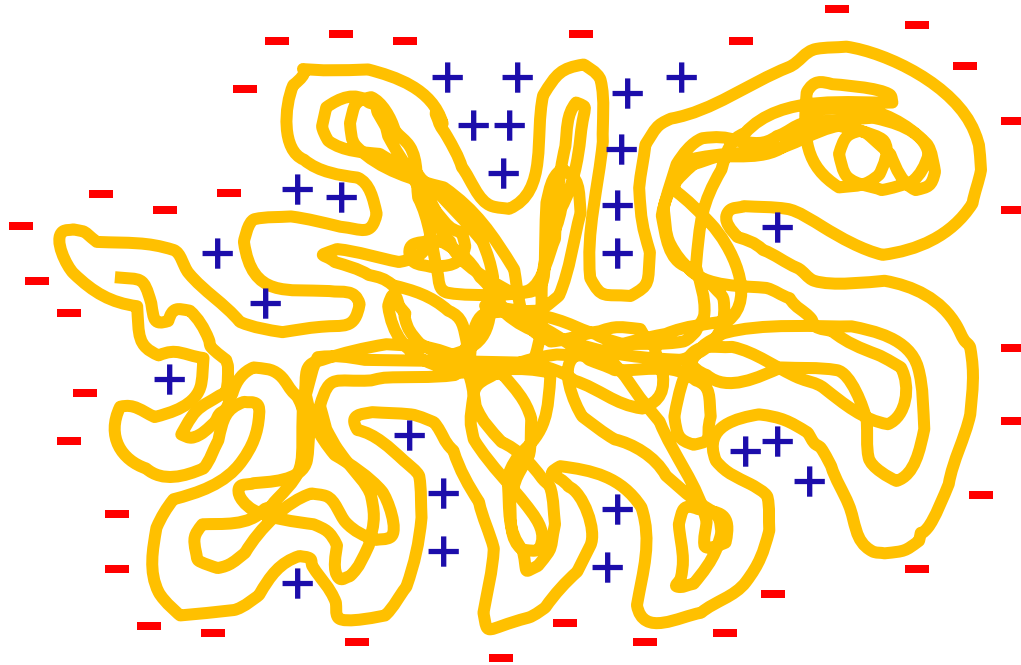


Эта система может нейтрализовать как кислые, так и основные продукты.

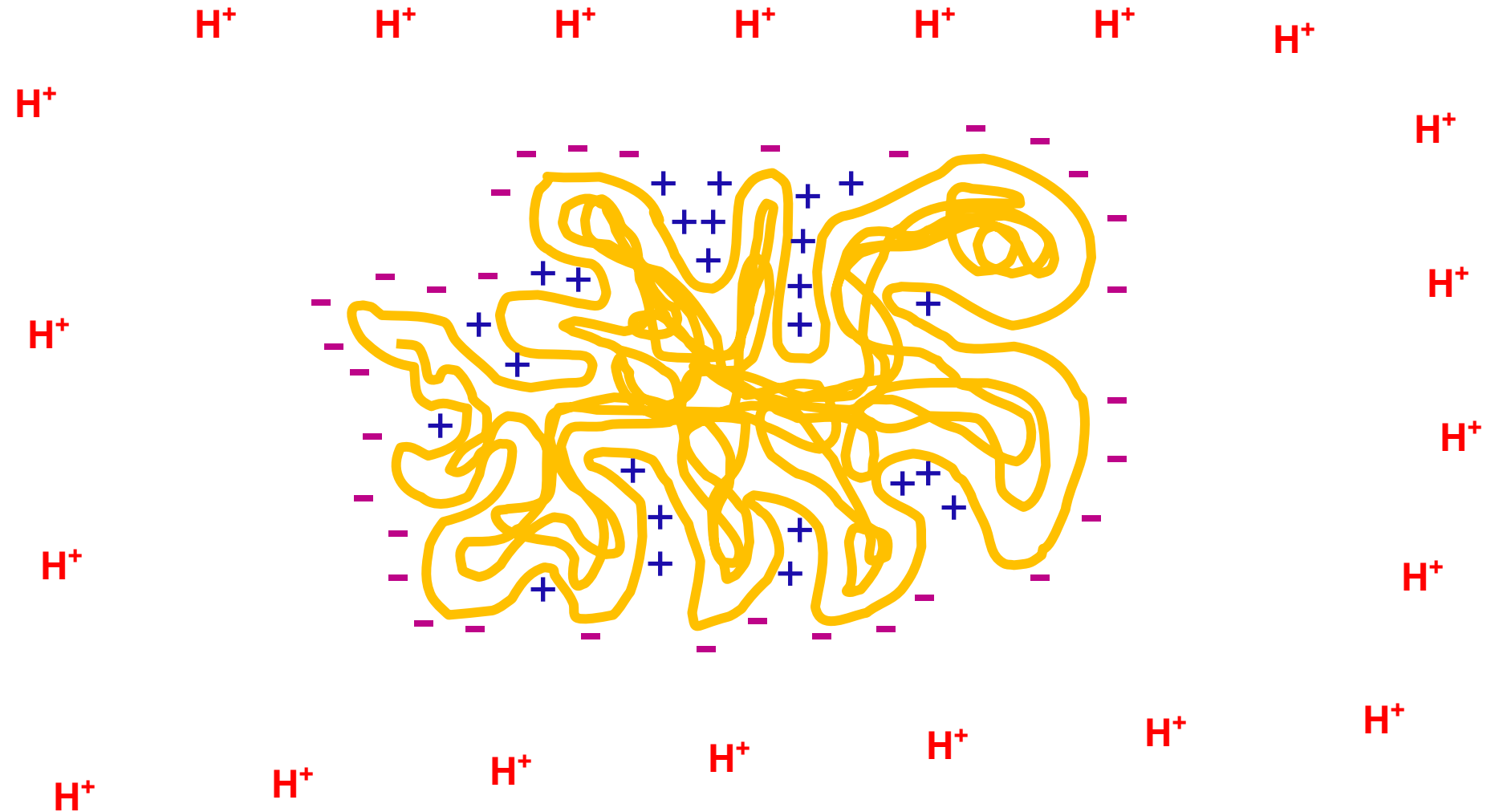
Буферная емкость, определяемая белками плазмы, зависит от концентрации белков и их природы, состава.

Буферная емкость по кислоте для альбуминов составляет $10 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, для глобулинов – $3 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

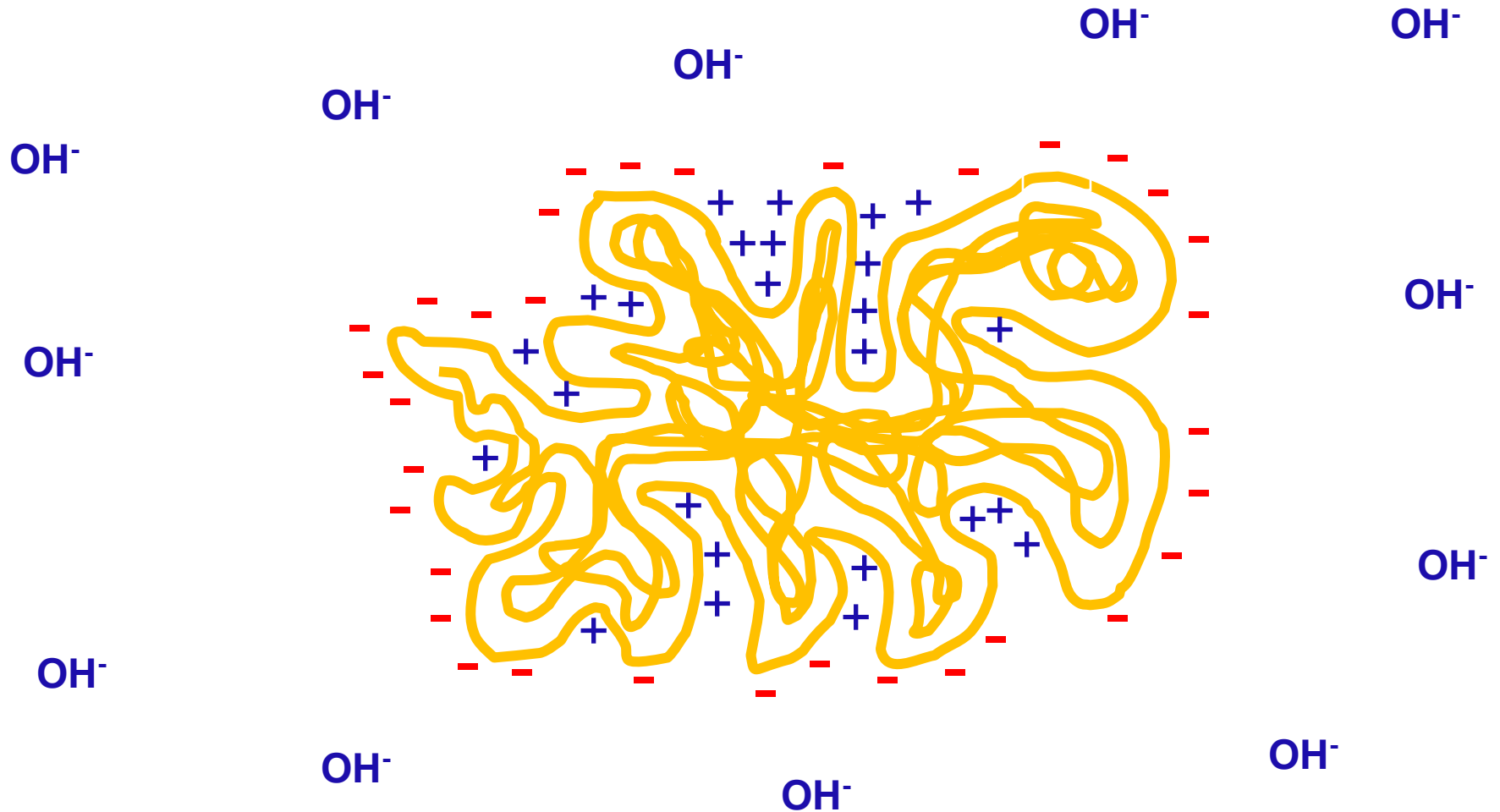
В макромолекуле белка многочисленными отрицательные заряды сосредоточены на внешней стороне, и положительные заряды в щелях молекулы.



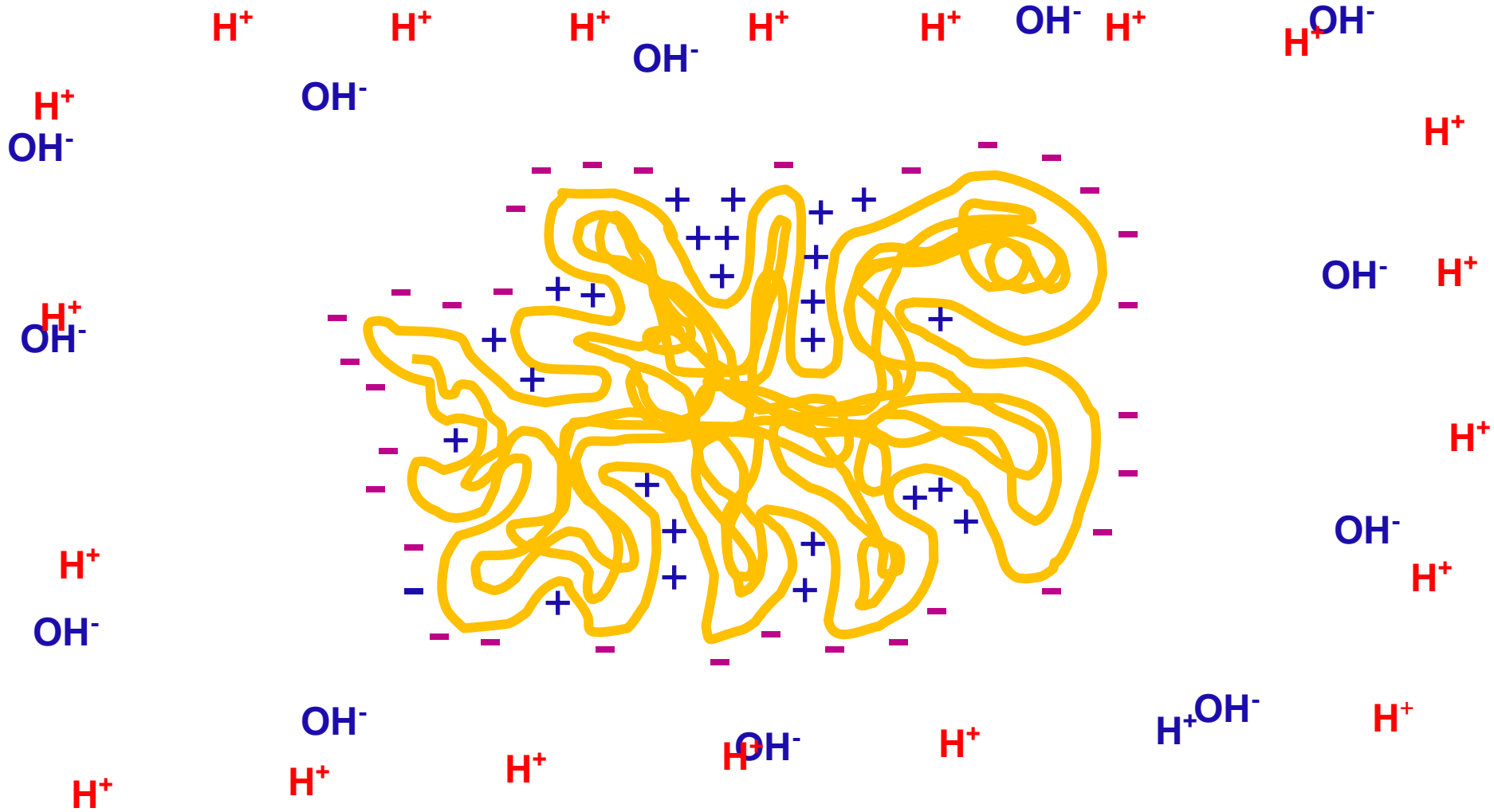
H⁺ ионы притягиваются к отрицательным зарядам.



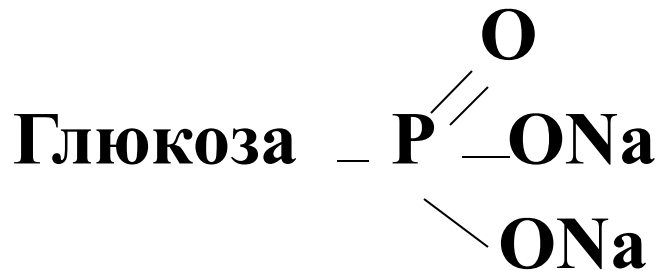
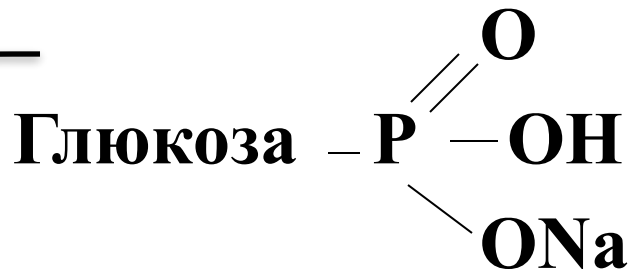
OH⁻ ионы притягиваются к положительным зарядам.



Буферные системы крови



4. Система эфиров глюкозы и фосфорной КИСЛОТЫ



Глюкоз-эфирная буферная система действует в клетке.

5. Карбонатная буферная система

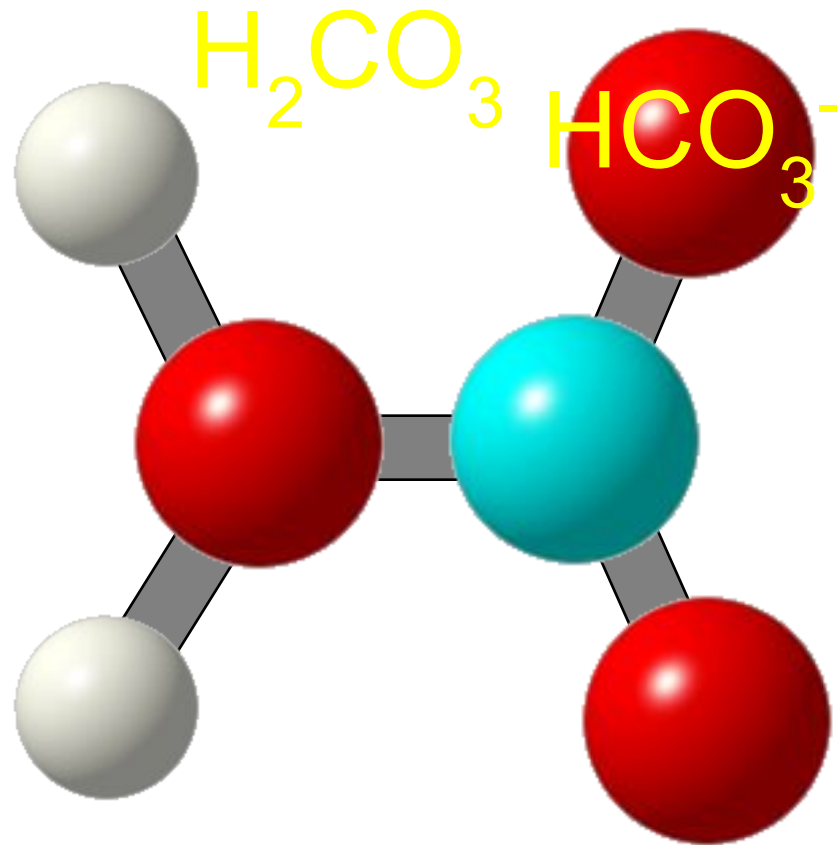
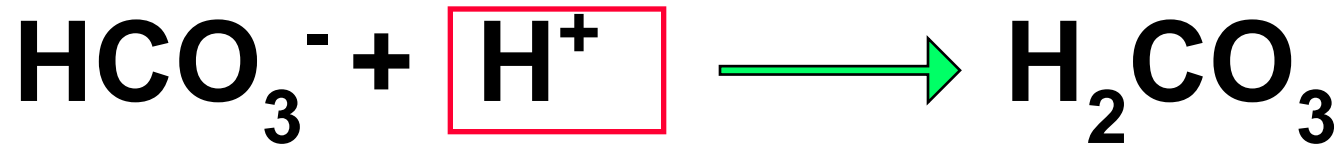


Характеризует кислотно-щелочной резерв крови, который измеряется объемом CO_2 , химически связанным со 100 мл плазмы крови, насыщенного газом с парциальным давлением CO_2 53,3 кПа.

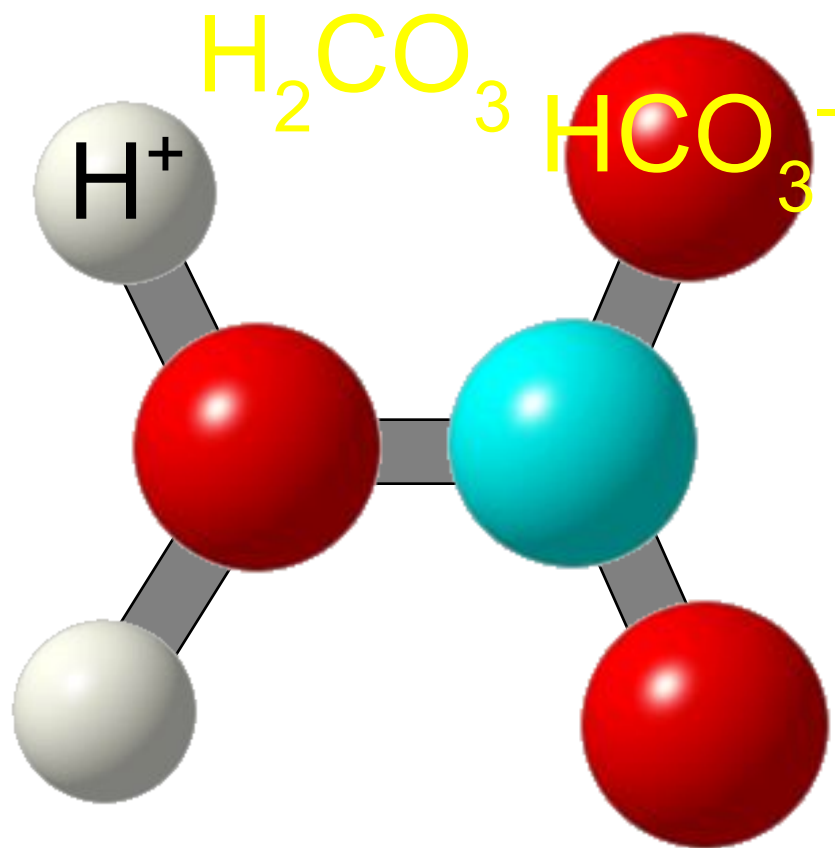
Действует в плазме крови и в эритроцитах.

Имеет незначительную буферную емкость ($B = 40$ ммоль/л плазмы крови), но играет первостепенную роль в регуляции дыхания.

Буферные системы крови



Буферные системы крови



Кислотно-щелочное (кислотно-основное) состояние организма оценивают с помощью уравнения Гендерсона-Гассельбаха, выведенного для гидрокарбонатного буфера крови.

$$pH = pK_a + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

pK_a (для крови) = 6,11.

pH (крови здорового человека) = 7,34-7,36.

В крови H_2CO_3 полностью разлагается на CO_2 и H_2O , поэтому $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2]$, а $[\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$.

Рабочая формула для организма человека:

$$pH = 6,11 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

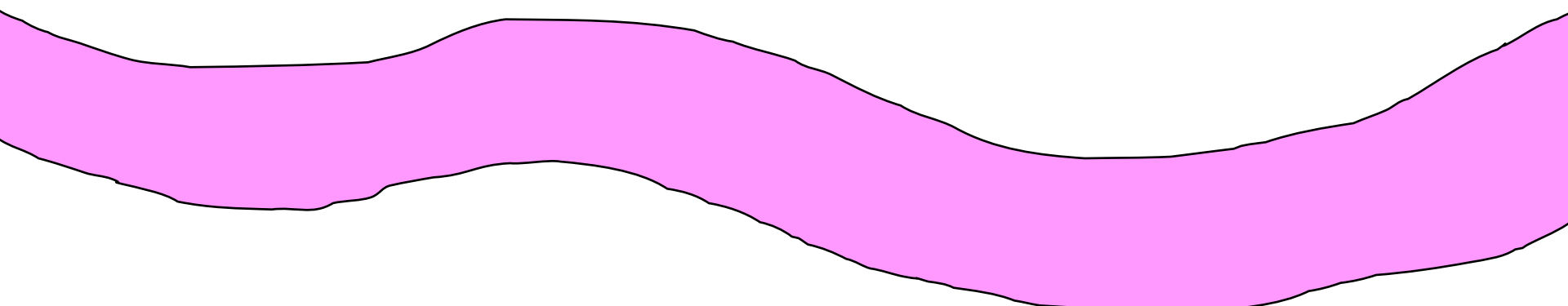
Измерив pH с помощью прибора (pH-метра), можно рассчитать по этому уравнению величину буферного отношения, которая для нормы:

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{20}{1}$$

Физиологическая норма

pH = 7,34-7,36

Pco₂ = 4,7-5,3 кПа



При задержке CO_2 в крови, буферное отношение станет: $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} < \frac{20}{1}$,

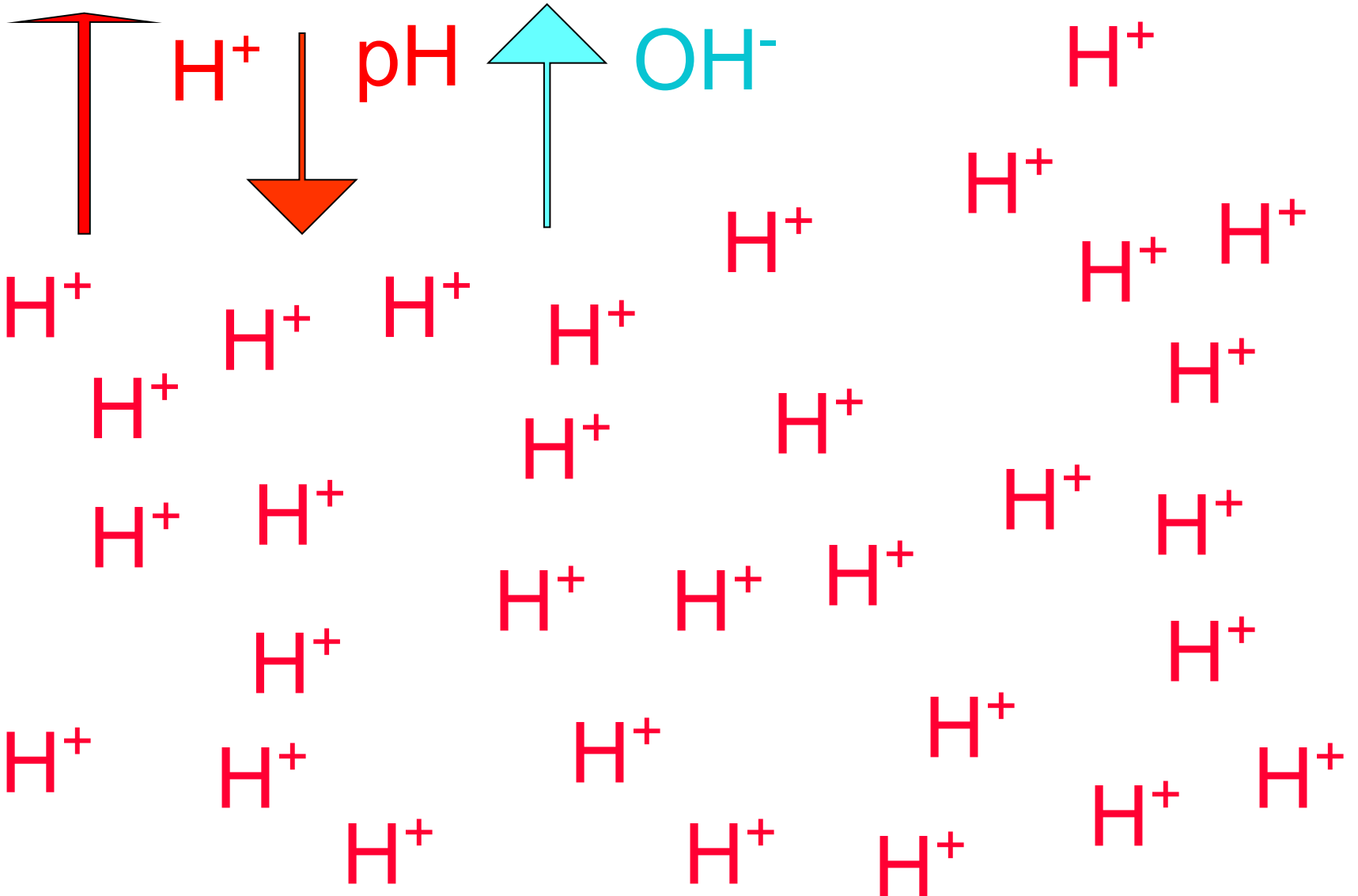
т.е. кислотно-щелочное равновесие смещается в сторону повышения кислотности.

Возникает состояние ацидоза.

Если $pH_{\text{крови}} < 7,34$, то говорят о некомпенсированном ацидозе.

Если pH крови находится в пределах 7,34-7,36, то ацидоз компенсированный.

Ацидоз



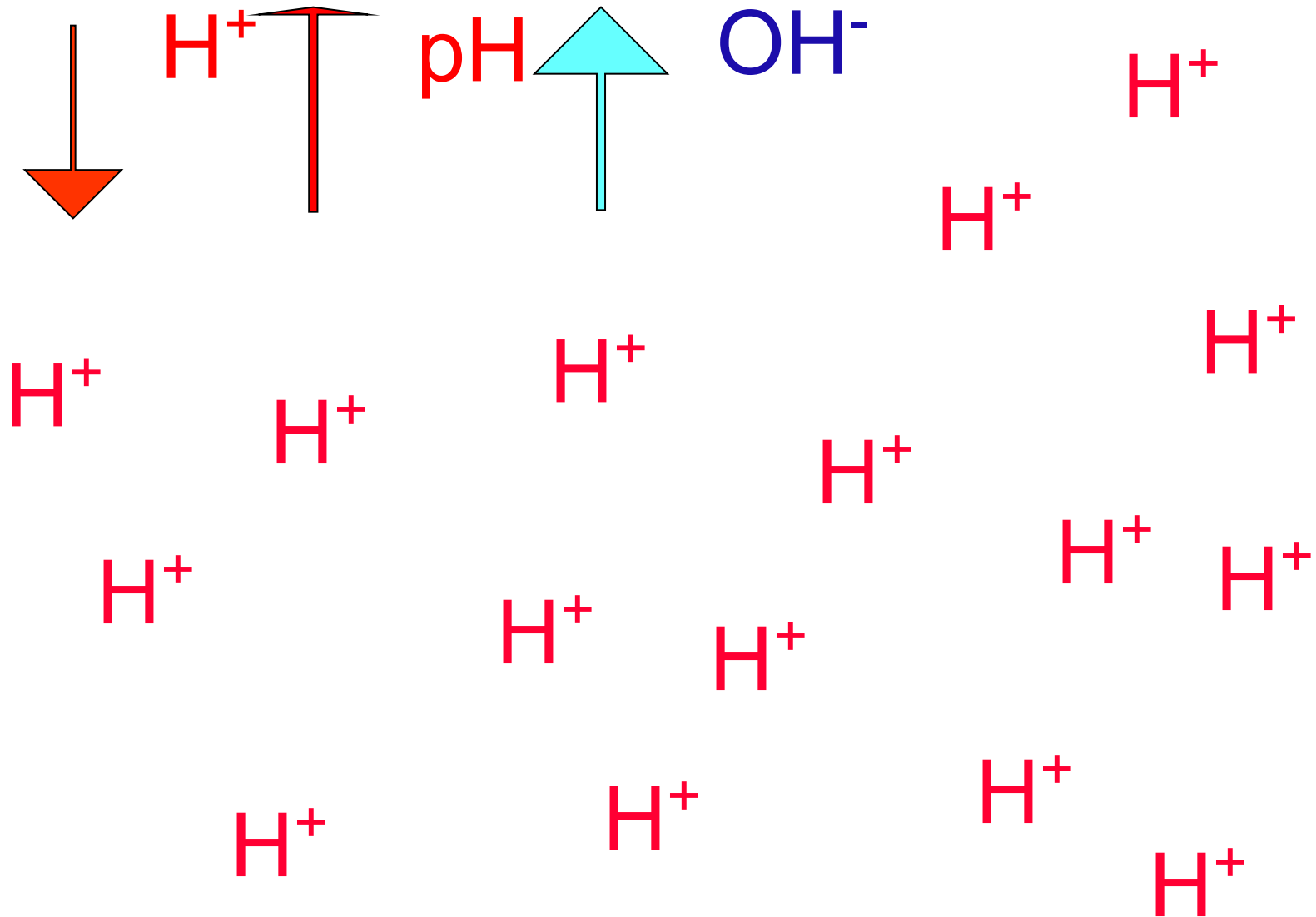
Если из организма очень быстро выводится CO_2 , то $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} > \frac{20}{1}$

В этом случае кислотно-основное равновесие смещается в сторону подщелачивания с развитием алкалоза.

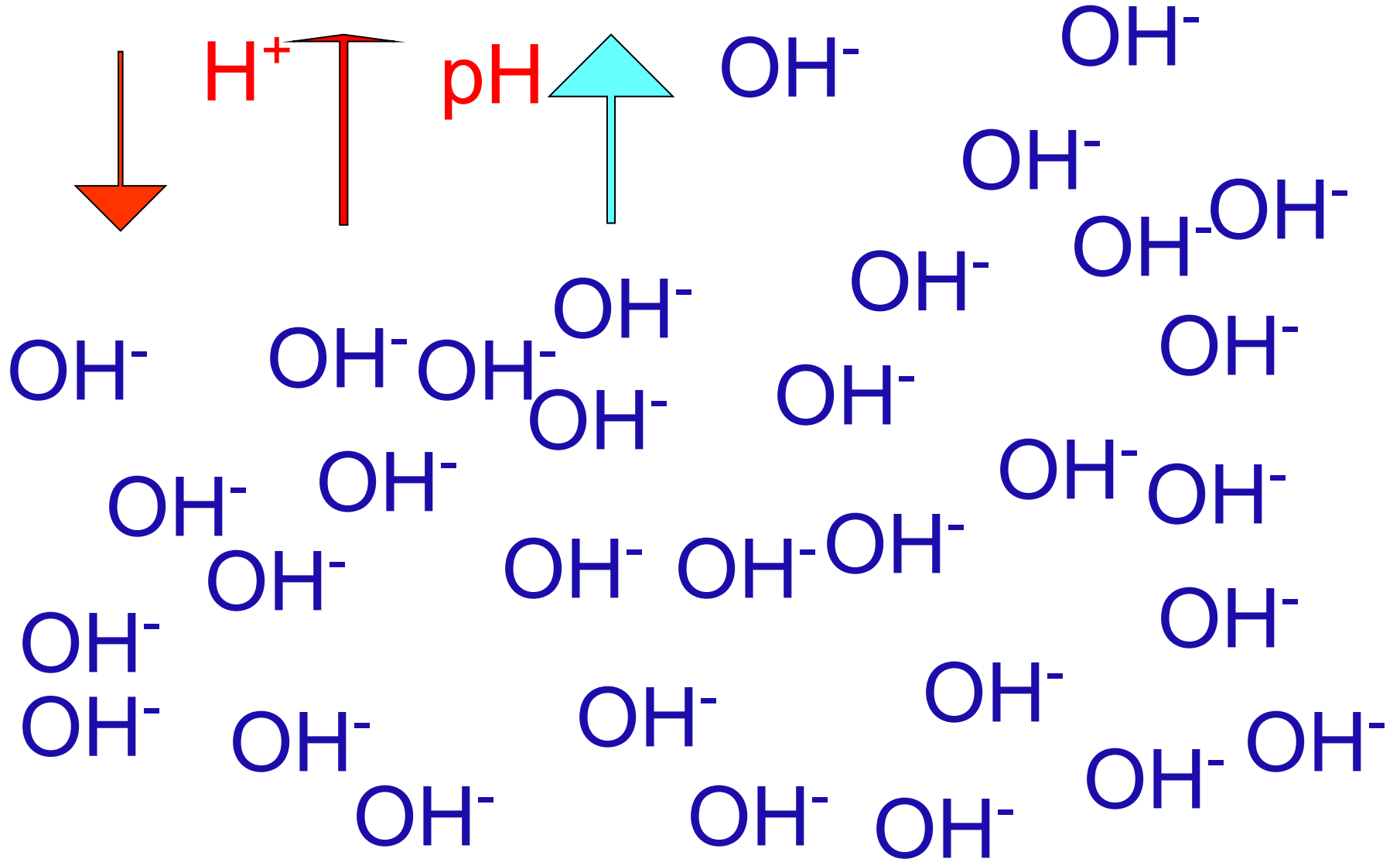
Если $pH_{\text{крови}} > 7,36$, то алкалоз некомпенсированный.

При pH 7,34-7,36 алкалоз компенсированный.

Алкалоз

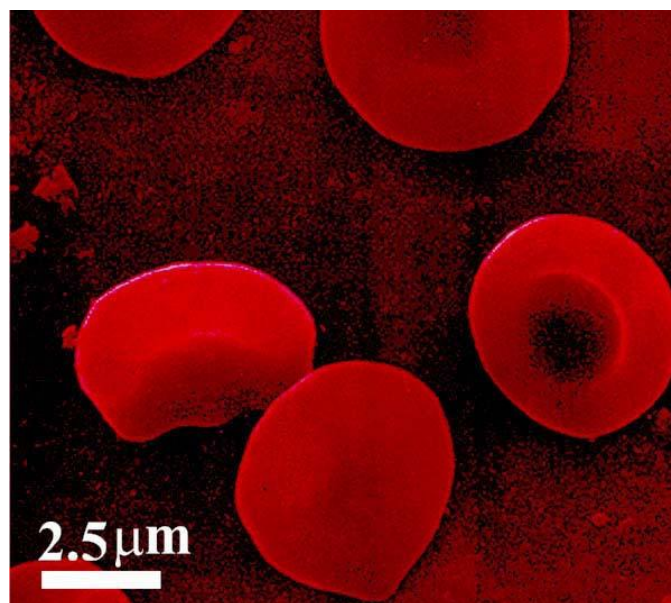
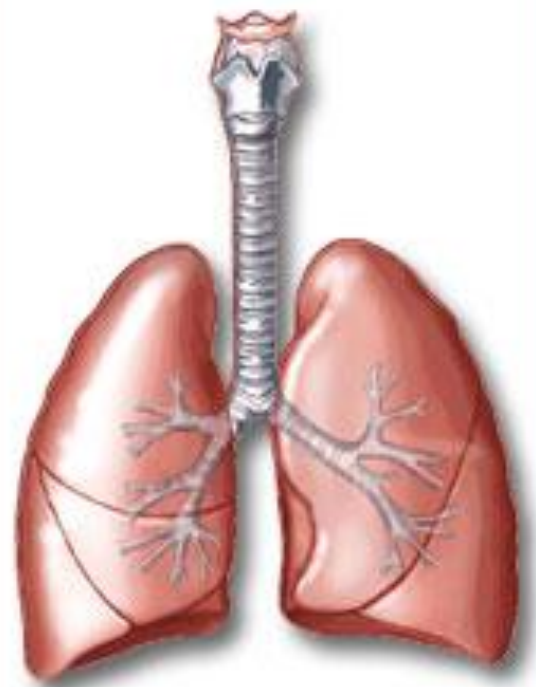
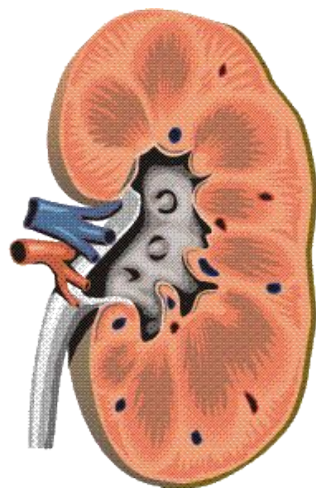
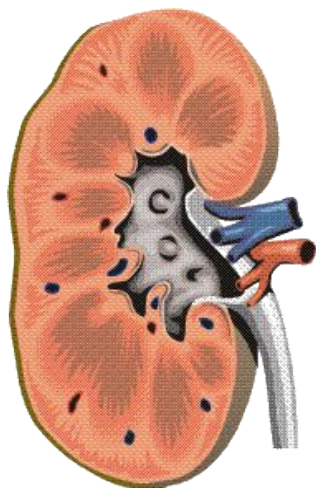


Алкалоз



Таким образом, кислотно-щелочное состояние крови определяется величиной рН, концентрацией ионов HCO_3^- и давлением CO_2 в крови.

Регуляция кислотно-щелочного состояния



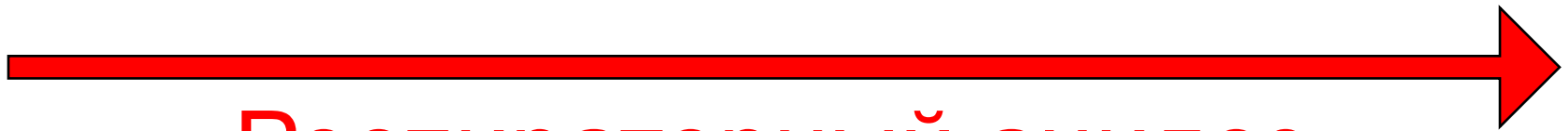
Поскольку в регуляции кислотно-щелочного состояния крови принимают участие легкие и почки, то различают метаболический и респираторный ацидоз и алкалоз. При нормальной вентиляции легких давление CO_2 в артериальной крови 4,7-5,3 кПа. Респираторные нарушения кислотно-щелочного равновесия крови клинически легко определяются, а метаболические могут протекать бессимптомно. В таких случаях необходим дополнительный лабораторный контроль.

Показатели, характеризующие кислотно-щелочное состояние в детском возрасте, мало отличаются от показателей взрослых людей.

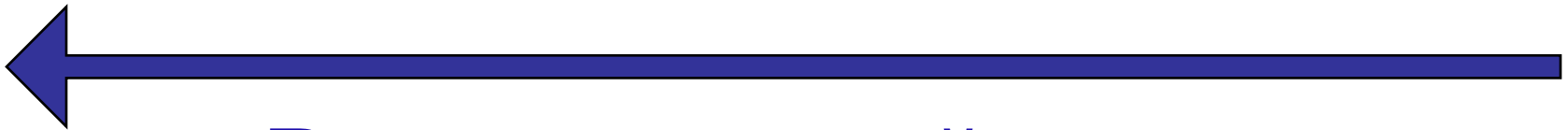
Буферные системы крови

	pH	PCO ₂
Респираторный ацидоз	↓	↑
Респираторный алкалоз	↑	↓
Метаболический ацидоз	↓	В норме ↓ если компенсирующий
Метаболический алкалоз	↑	В норме ↑ если компенсирующий

Буферные системы крови



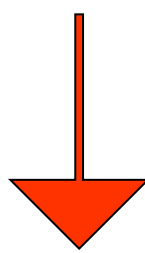
Респираторный ацидоз



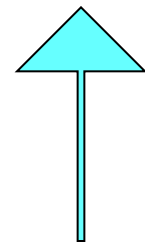
Респираторный алкалоз



Респираторный ацидоз



pH



CO₂

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

H⁺

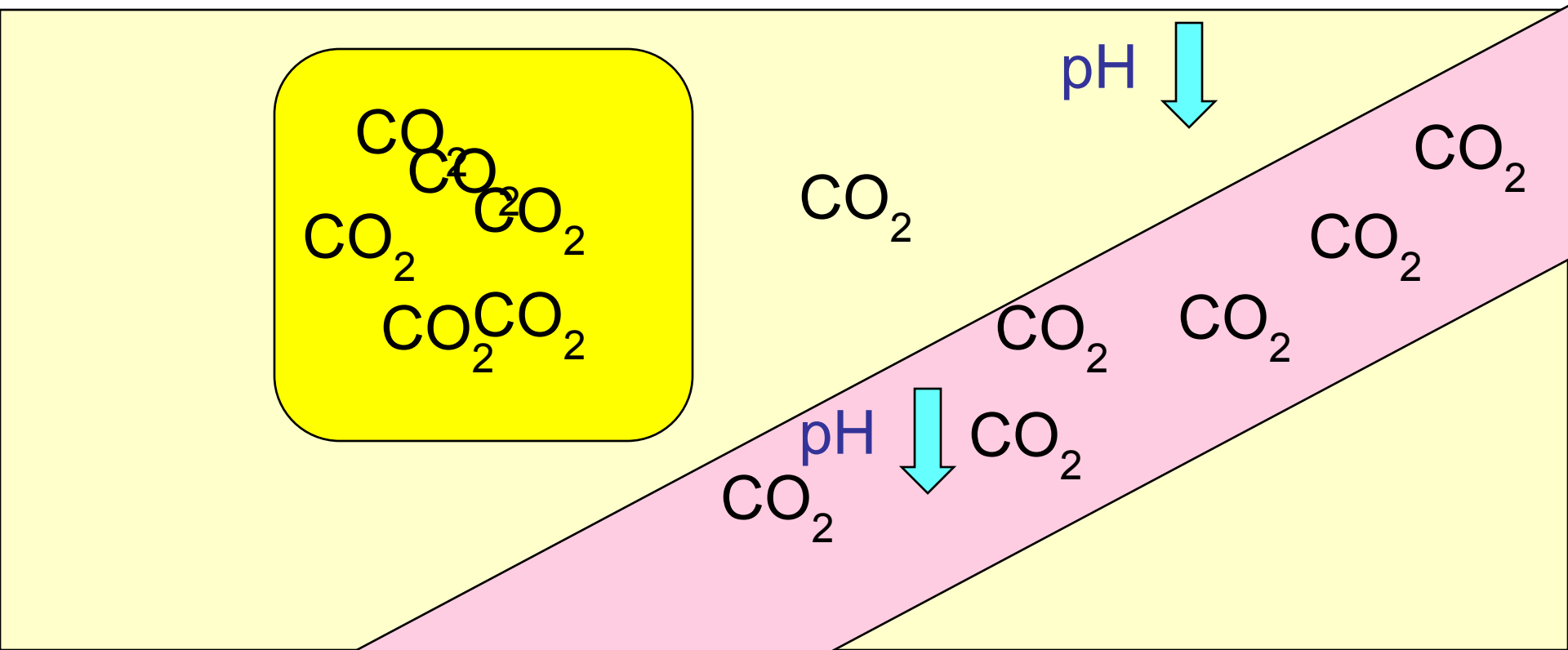
H⁺

H⁺

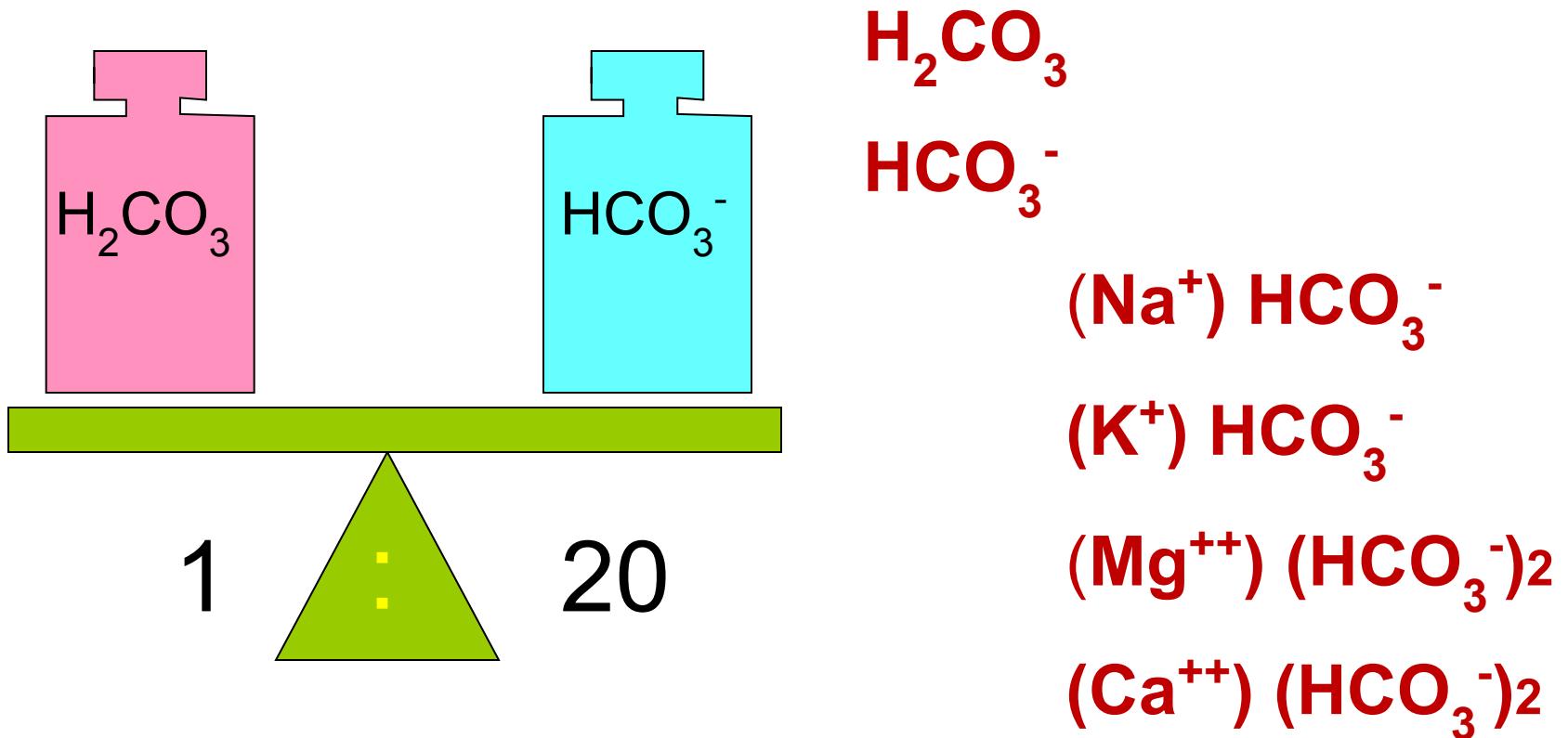
H⁺

Респираторный ацидоз

- Гиповентиляция легких
- Характеризуется уменьшением pH и увеличением CO_2



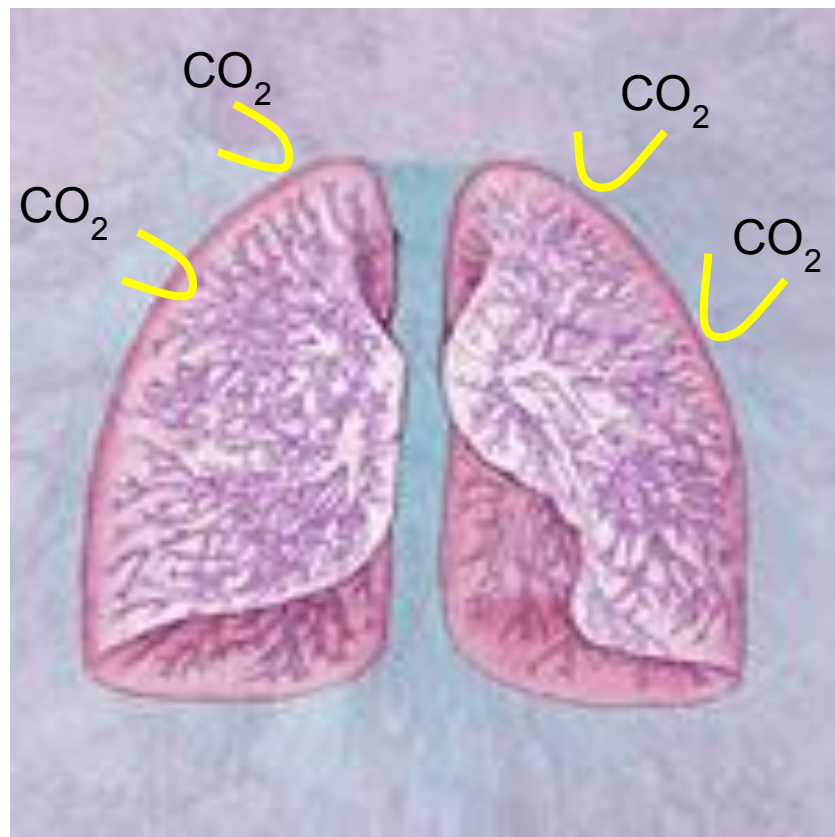
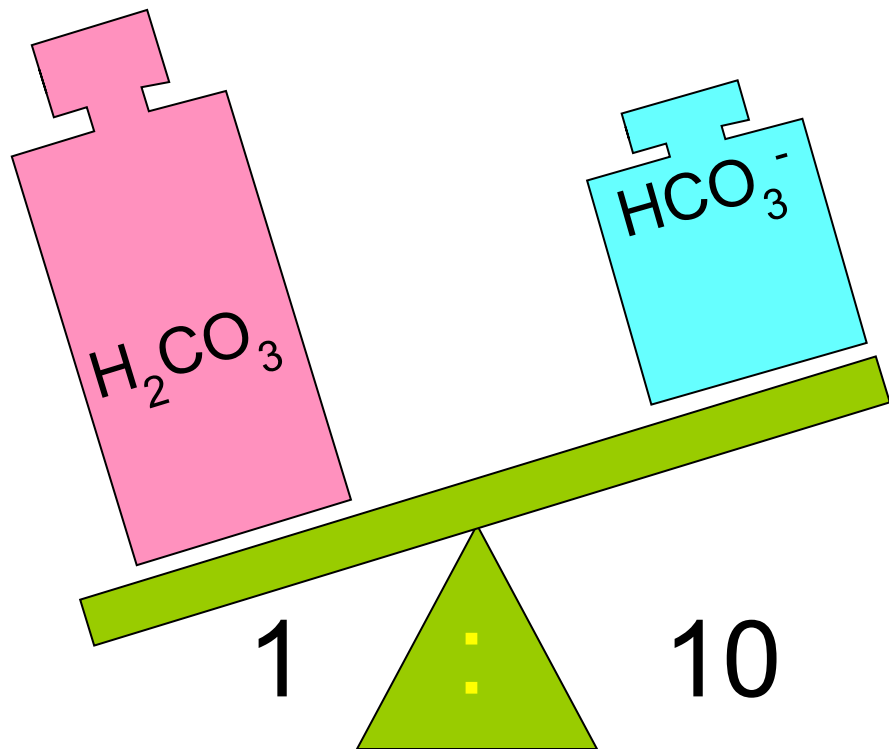
Респираторный ацидоз



Физиологическая норма

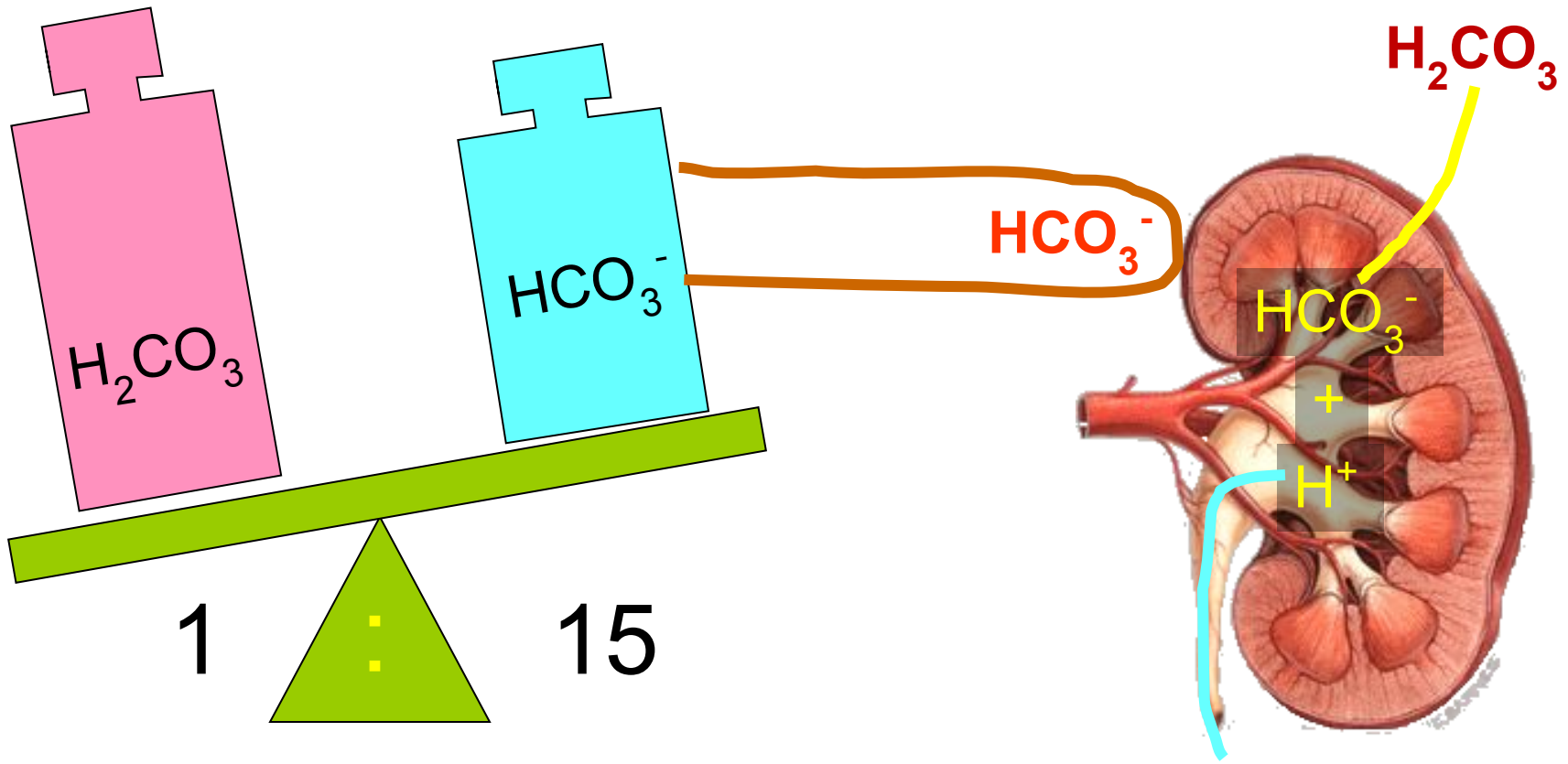
$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{20}{1}, \text{ pH } 7,34-7,36.$$

Респираторный ацидоз



CO_2 задерживается в крови, $\text{pH} < 7,34$

Респираторный ацидоз



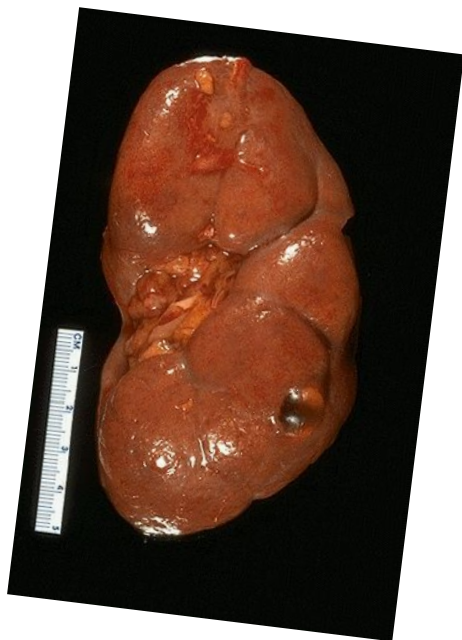
Реакция мочи -
кислая

Почки компенсируют ацидоз за счет:

- сохранения HCO_3^- -ионов;
- увеличения экскреции ионов H^+ .

Респираторный ацидоз

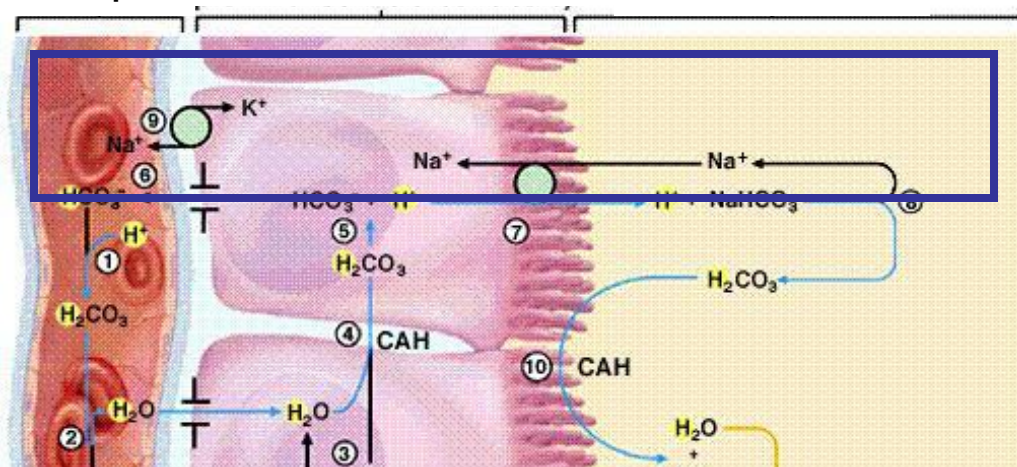
Экскреция ионов водорода почками в норме



Перитубулярные капилляры

Клетки почечных канальцев

Тубулярная жидкость



Респираторный ацидоз

Экскреция ионов водорода почками

при ацидозе

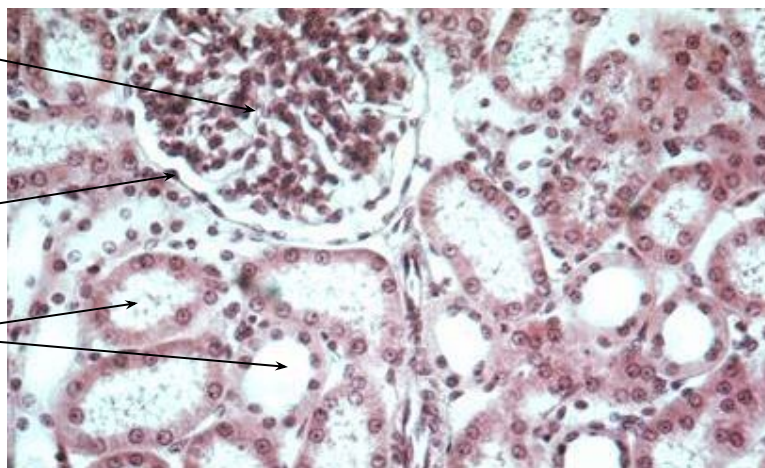
Клубочек

Капсула

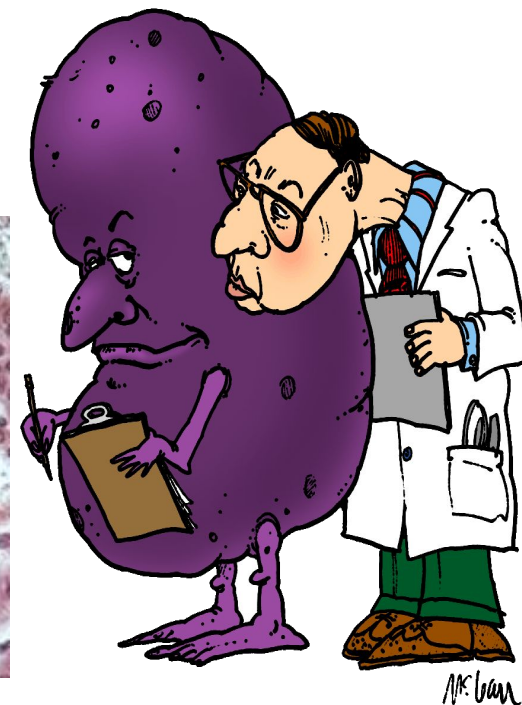
Шумлянско-
Боумена

Проксимальные
и дистальные

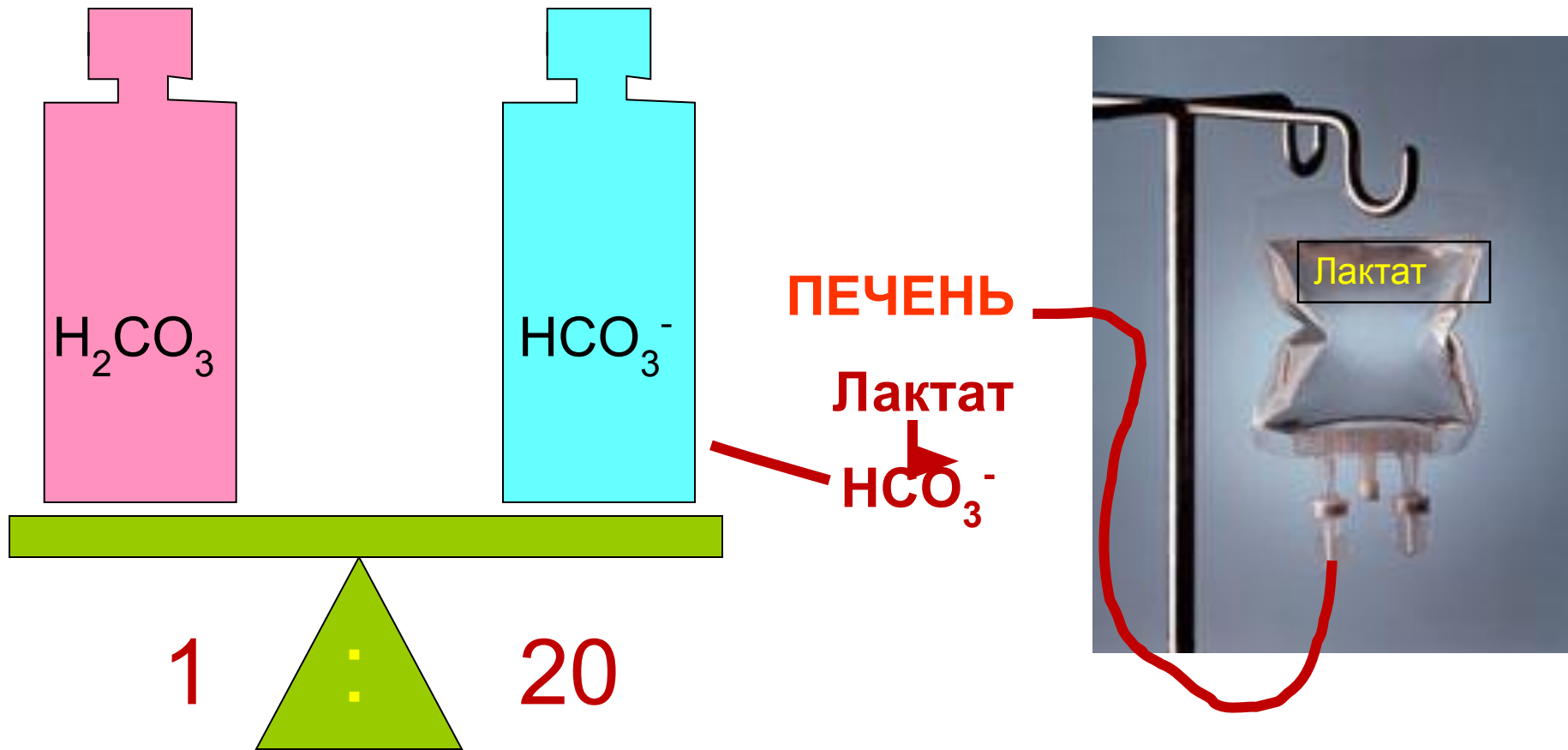
извитые каналцы



Нефрон

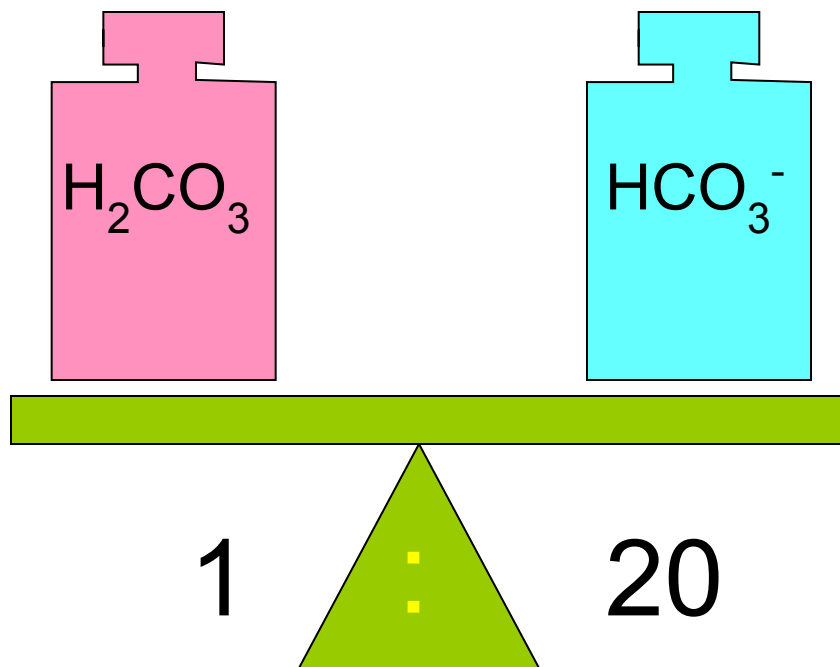


Респираторный ацидоз



Применение в терапии раствора молочной кислоты приводит к повышению HCO_3^- -ионов и восстановлению кислотно-щелочного равновесия.

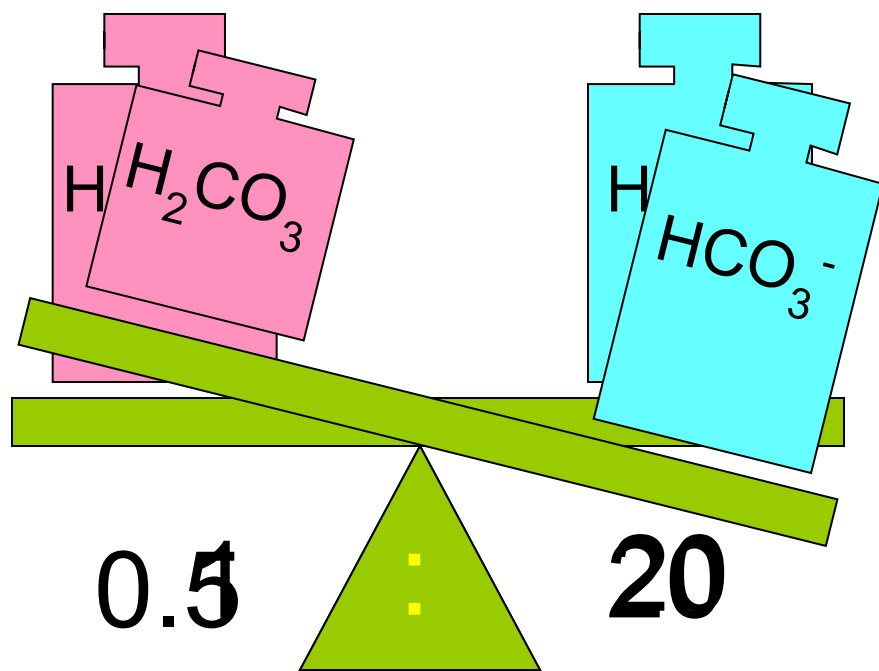
Респираторный алкалоз



**Кислотно-щелочное равновесие,
 $\text{pH} = 7,34-7,36$**

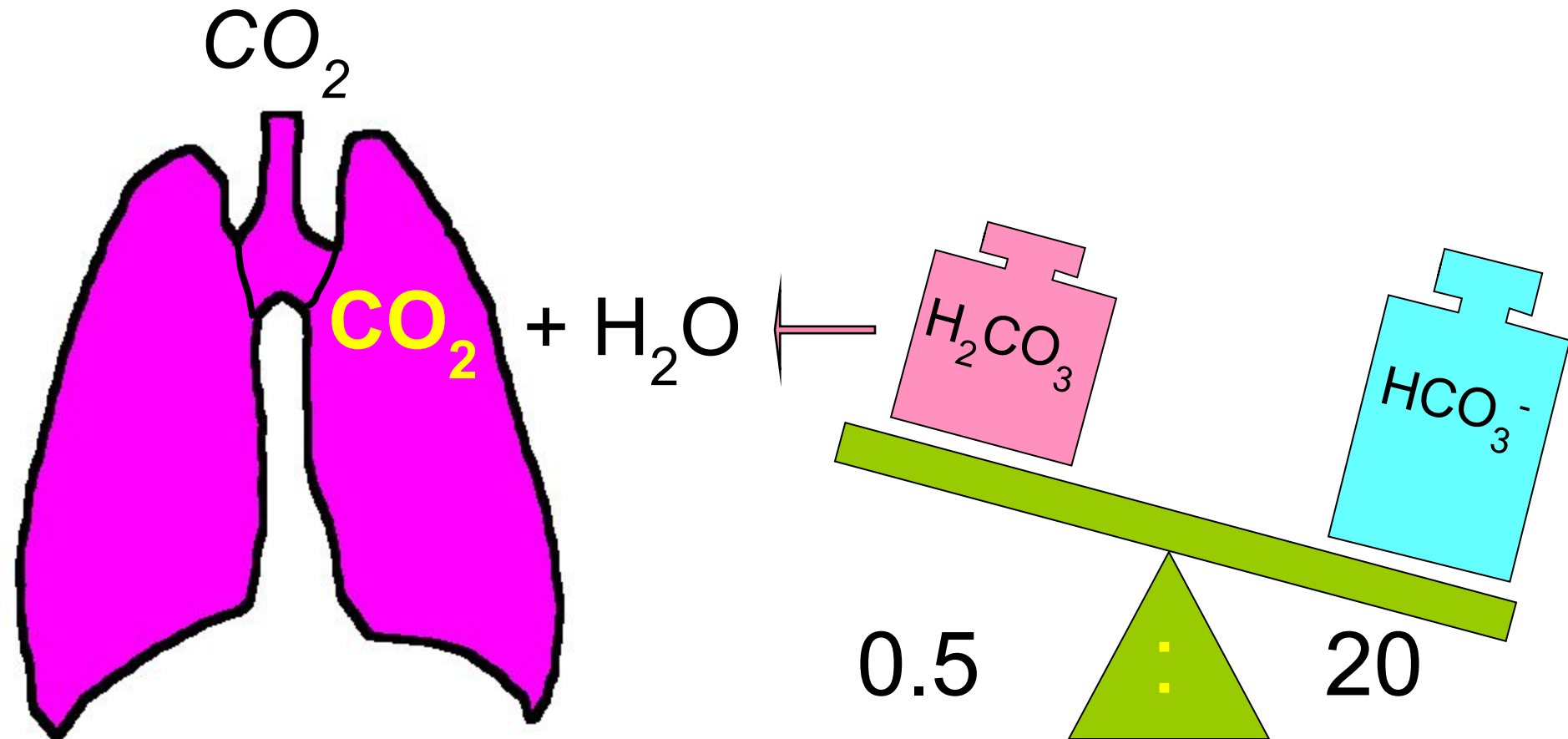
Респираторный алкалоз

pH крови > 7,36



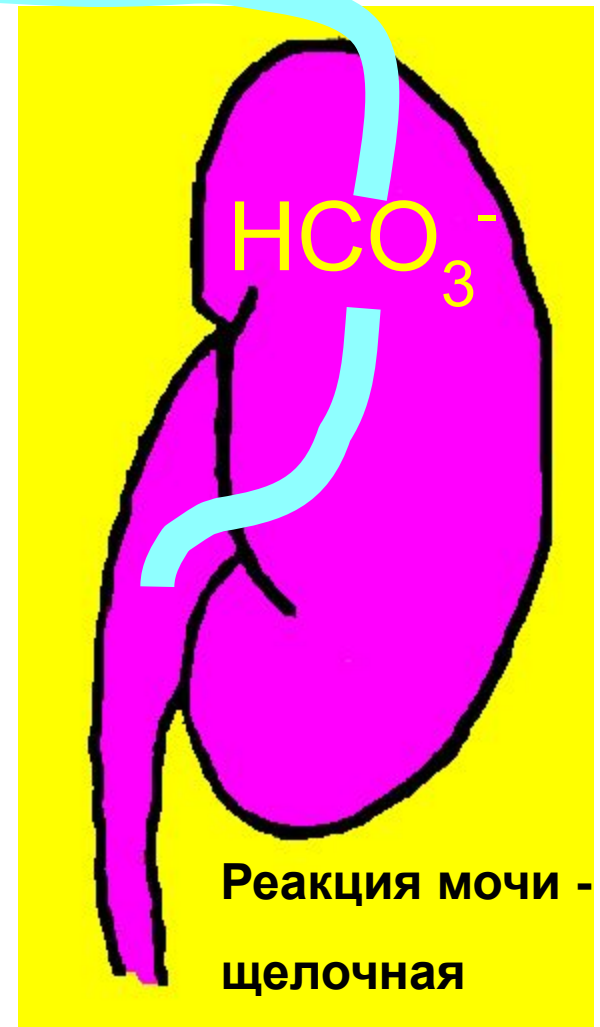
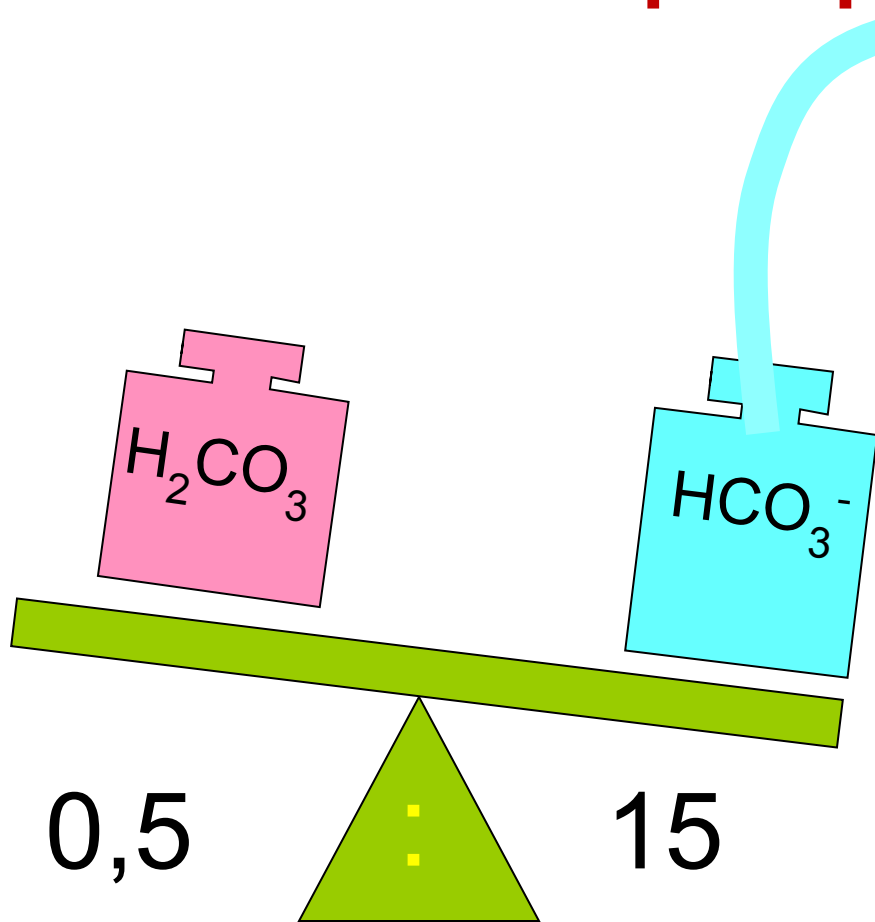
↑
7,36

Респираторный алкалоз



Учащенное дыхание снижает концентрацию CO_2 , $\text{pH} > 7,36$.

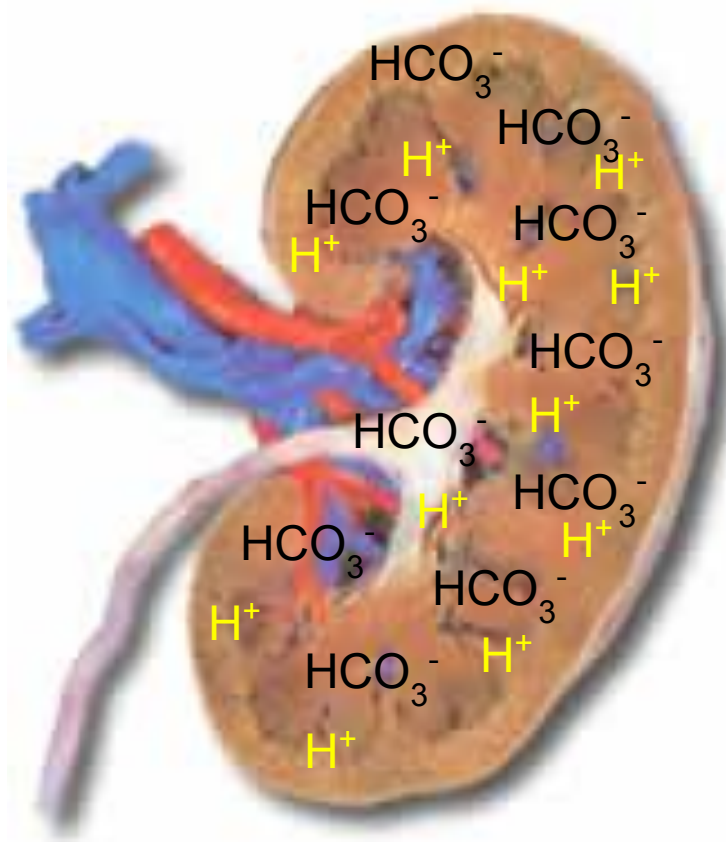
Респираторный алкалоз



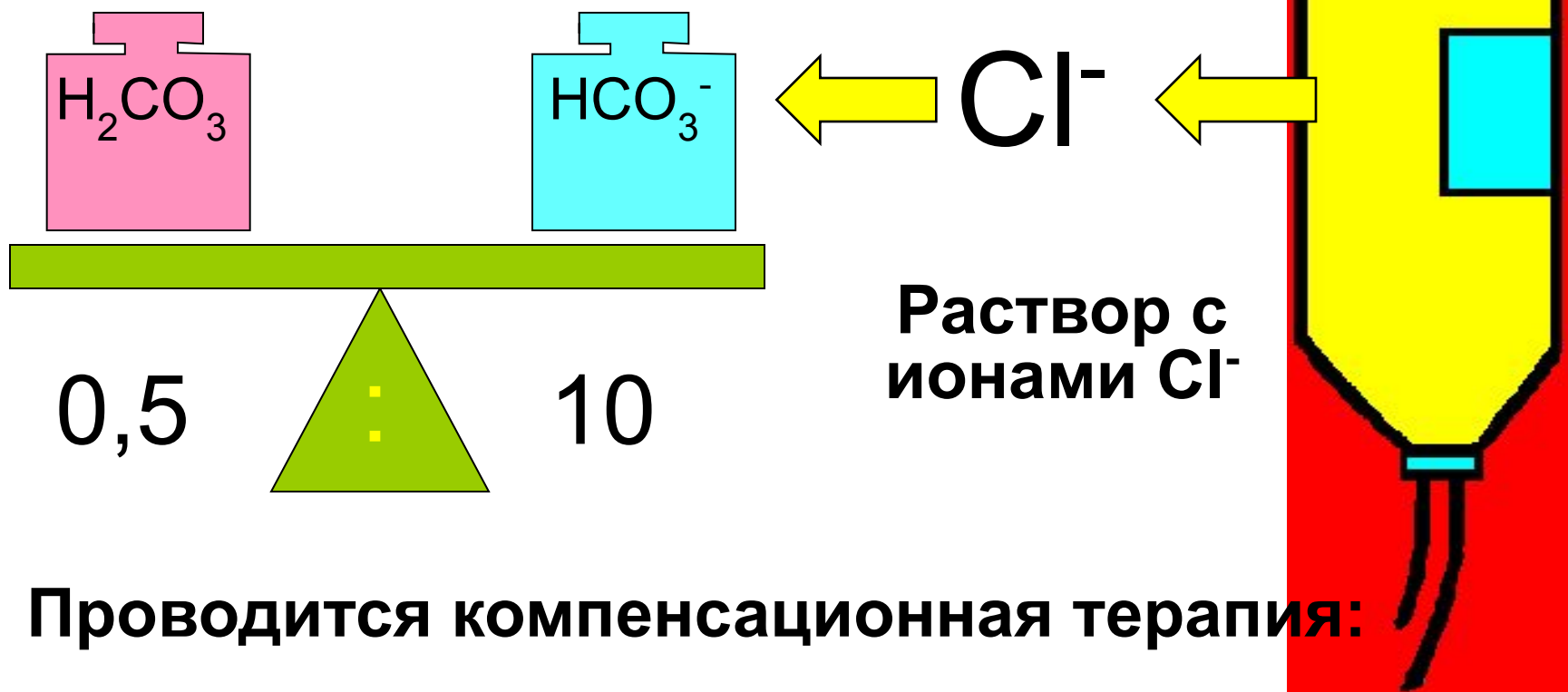
Респираторный алкалоз

Почки компенсируют алкалоз за счет:

- сохранения ионов водорода;
- увеличения элиминации гидрокарбонат-ионов.



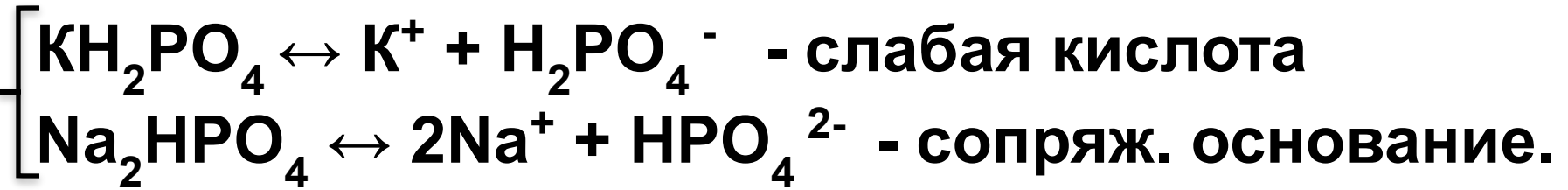
Респираторный алкалоз



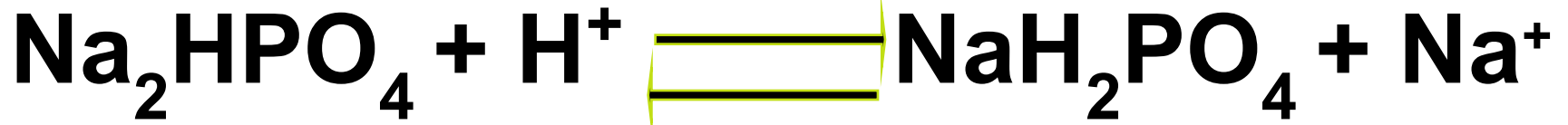
Проводится компенсационная терапия:

HCO_3^- -ионы замещают ионами Cl^- .

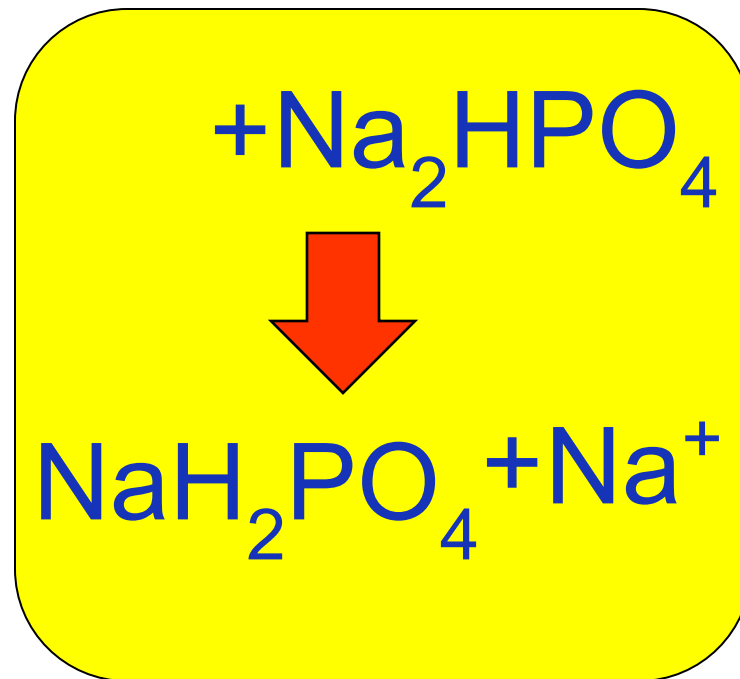
6) Фосфатная буферная система

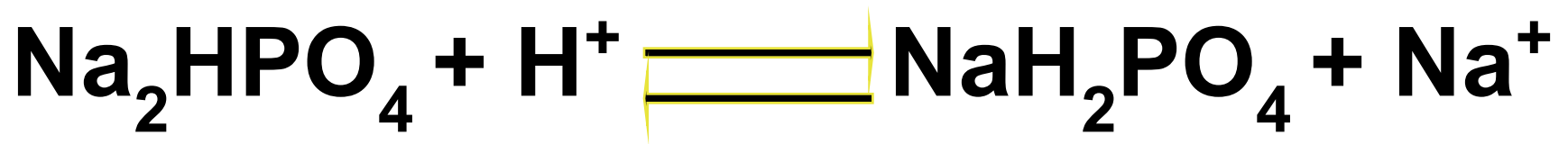


Фосфатная буферная система способна сопротивляться изменению рН в интервале 6,2-8,2.

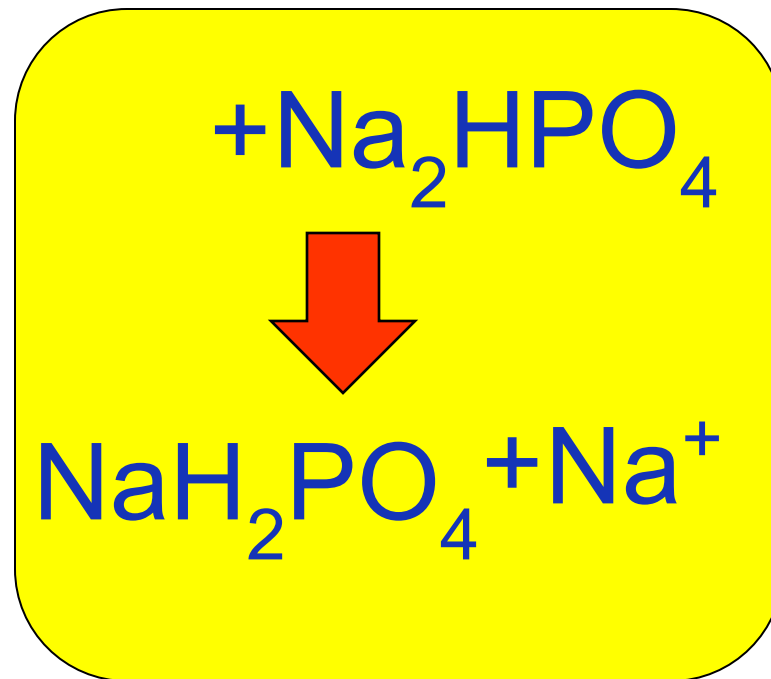


Присутствует вне и внутри клетки, где ее роль более выражена.





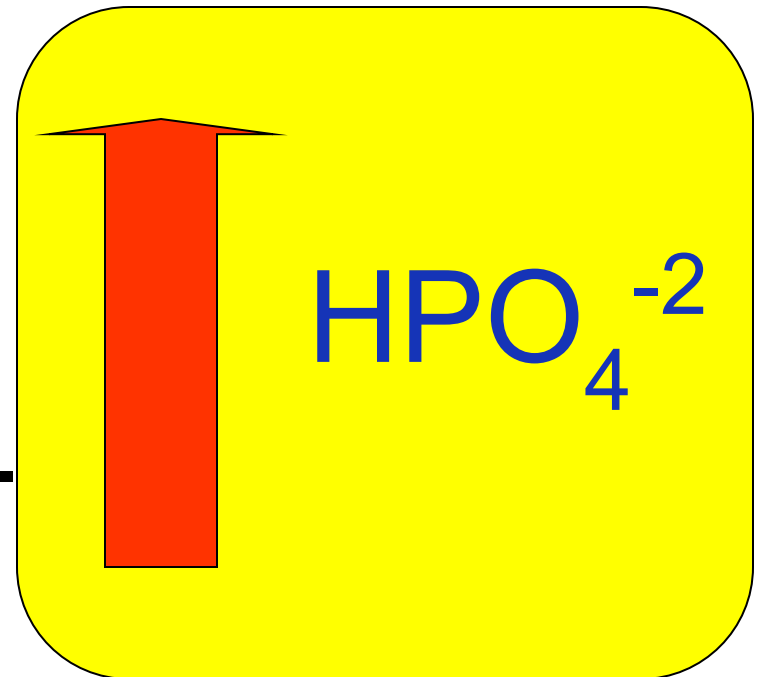
Фосфатная буферная система имеет более высокую емкость по кислоте, чем по щелочи, поэтому эффективно нейтрализует кислые метаболиты, поступающие в кровь, например молочную кислоту.



Фосфатная буферная система имеет наибольшее значение в таких биологических жидкостях, как моча, соки пищеварительных желез, слюна.

Во внутренней среде эритроцитов в норме поддерживается $\text{pH} = 7,25$.

Здесь также действуют все буферные системы крови, обеспечивающие кислотно-основной гомеостаз организма.



**Благодарю за
Ваше внимание!**