

БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Основные вопросы:

- 1. Буферные системы, состав и механизм их действия**
- 2. Ацетатный, фосфатный, аммиачный, гидрокарбонатный, гемоглобиновый буферы**
- 3. Расчёт рН буферных растворов.**
- 4. Буферная ёмкость и факторы, влияющие на неё**
- 5. Значение буферных систем для химии и биологии**

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

Кислота - донор протонов.

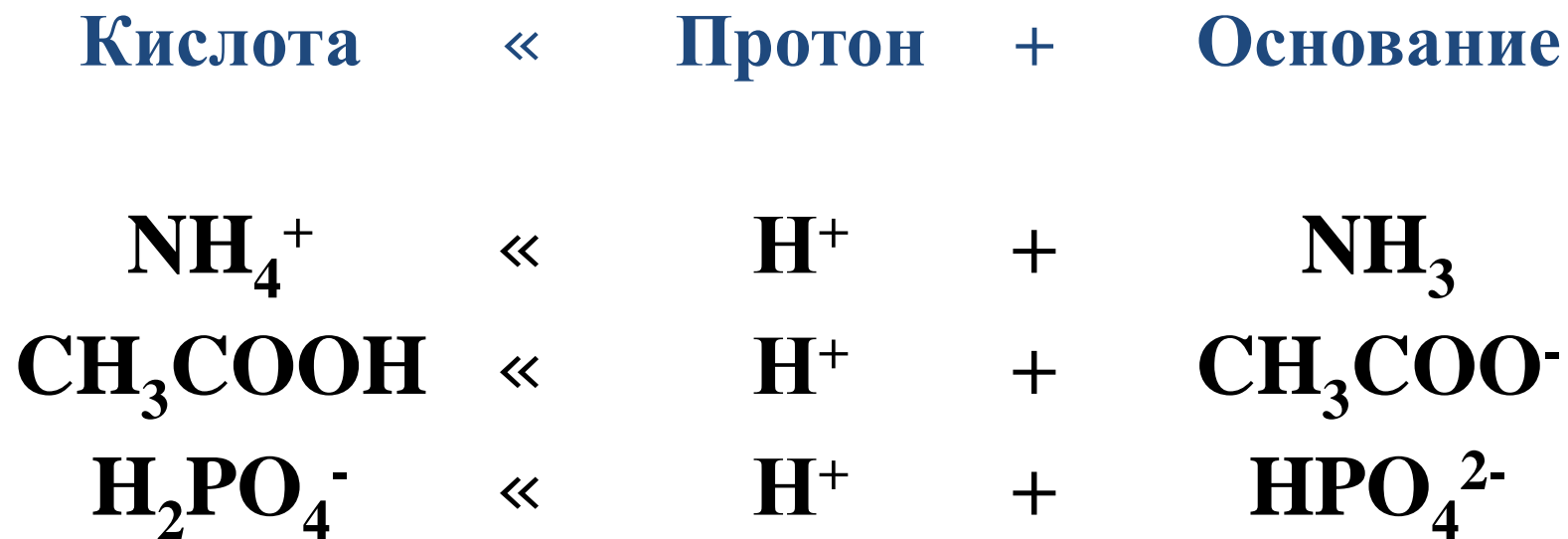
Основание –акцептор протонов.

**Соотношение между кислотой и основанием
можно представить схемой:**

кислота \leftrightarrow протон + основание

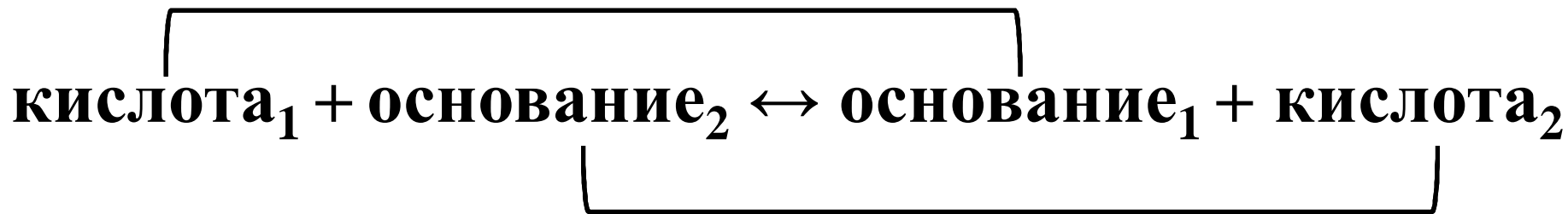
**Основание и кислоту, связанные данным
соотношением, называют сопряжёнными.**

Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары

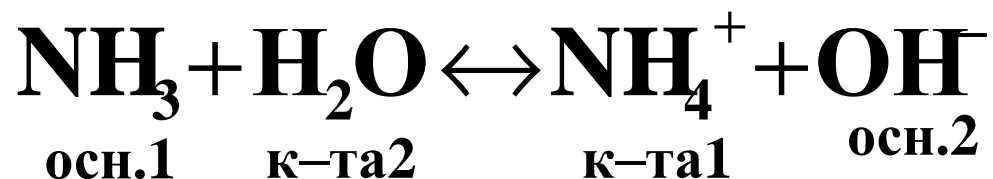
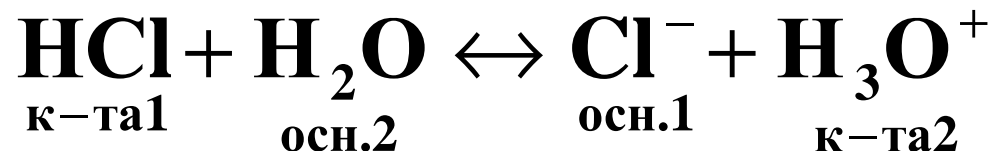


Взаимодействие между кислотой и основанием согласно протонной теории можно выразить схемой:

СОПРЯЖЁННАЯ ПАРА 1



СОПРЯЖЁННАЯ ПАРА 2



Буферный р-р представляет собой сопряжённую пару, в частности кислотно-основный р-р – сопряжённую кислотно-основную пару.

Протолитические буферные системы состоят:

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

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

БС – это с-мы, которые сохраняют постоянство значений рН при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований, а также при разведении.

**В результате процессов метаболизма в организме человека ежедневно образуется к-во к-ты,
» 2,5 л HCl (конц.)**

Значения рН важнейших биологических жидкостей

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

Защитные мех-мы поддержания постоянства рН:

- ✓ **физиологические** – это процессы метаболизма, дыхания и мочевыделения
- ✓ **физико-химические** мех-мы регуляции кислотно-основного равновесия в организме с помощью **буферных систем организма.**

Классификация БС

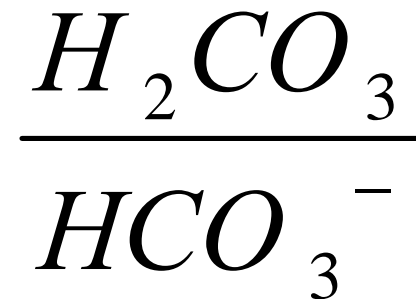
I. кислотные:

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

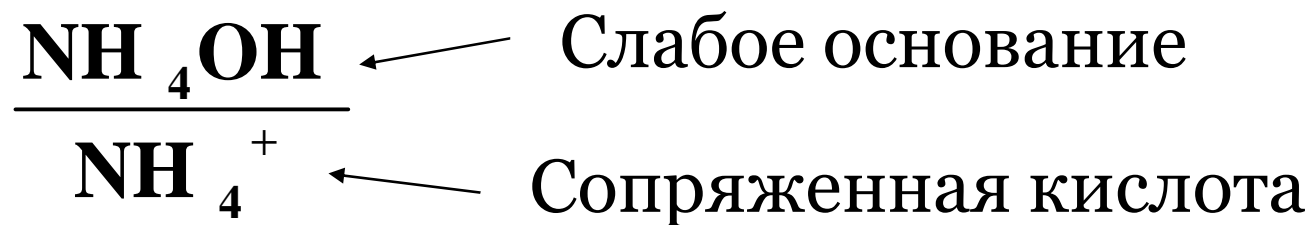
CH_3COOH ← Слабая кислота

CH_3COO^- ← Сопряженное
основание

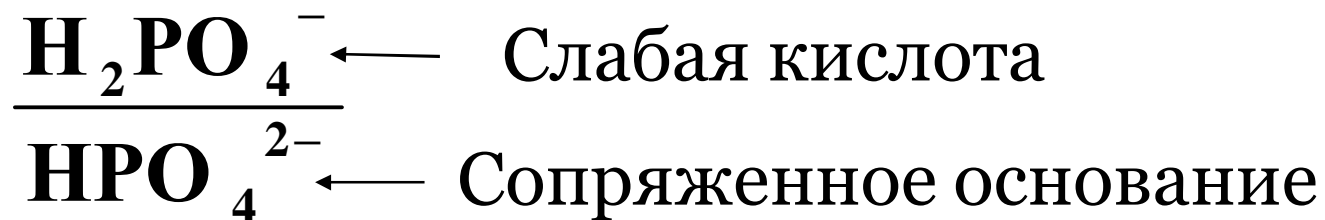
q гидрокарбонатная :



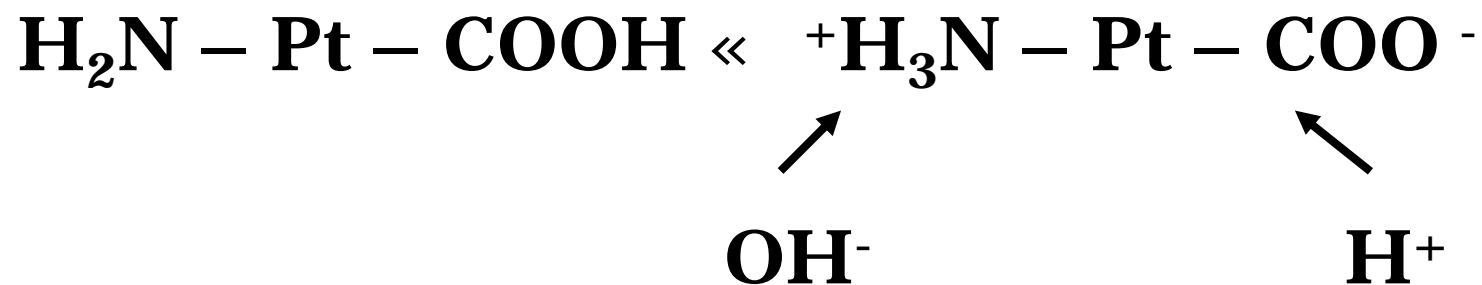
II. Основные: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$



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



IV. Белковые :



Расчет pH БС

1. кислотный буфер: $\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]};$$

В присутствии соли:



$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}, \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{к-ты}}$$

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

**Вывод: кислотность (основность)
буферной смеси зависит от соотношения
концентраций кислоты (или основания) и соли**

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{д}} \cdot \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$pH = - \lg K_d - \lg \frac{C_{K-ты}}{C_{соли}}$$

$$pK_{K-ты} = - \lg K_d$$

pK - силовой показатель к-ты (показатель кислотности)

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

ур-ие Гендерсона-Гассельбаха

**Основное ур-ие, которое используется для описания
кисотно-щелочного равновесия в биологических системах**

гидрокарбонатный

$$\text{pH} = \text{pK}_{1\text{H}_2\text{CO}_3} + \lg \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}};$$

$$\text{pK} = -\lg K_{\text{д}}(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3 = 6,1$$

Практически в крови измеряют парциальное давление CO_2 . Концентрацию растворённого в плазме CO_2 рассчитывают, умножая P_{CO_2} (кПа) на константу растворимости (0,23)

$$\text{pH} = 6,1 + \lg \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{P_{\text{CO}_2} \cdot 0,23}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \lg \frac{C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}$$



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

pH БС зависит:

∅ от природы веществ, образующих
буферную систему

∅ от величины **pK** (т.е. от **K_д**),

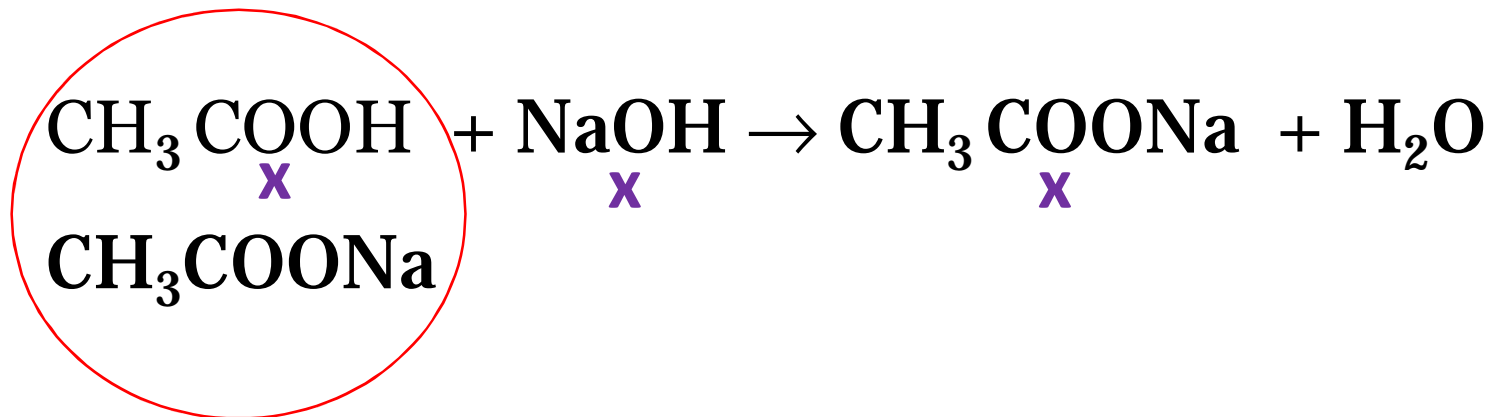
∅ от **T**, т.к. **K_д = f (T)**

∅ от соотношения конц-ий компонентов;

pH БС не зависит от разбавления,
т.к. **K_д остаётся const**

$$K_{д} \neq f (C)$$

Механизм действия БС



буфер

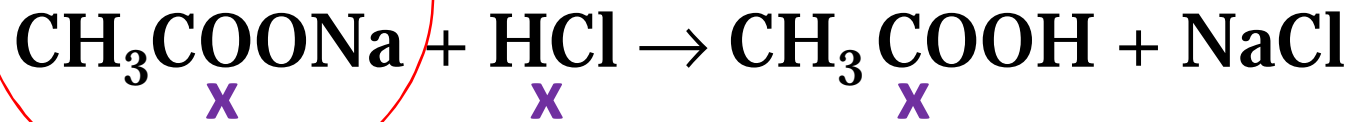


сильное основание NaOH → слабое CH₃COO⁻

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

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}} + X}{C_{\text{к-ты}} - X}$$

pH -



буфер

H^+ в слабую CH_3COOH

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}} - X}{C_{\text{к-ты}} + X}$$

pH^-

Пример: сравним изменение рН при пропускании

0,01 моль хлороводорода через 1 л :

**∅ Ацетатного буферного р-ра, содержащего
по 0,1 моль/л соли и кислоты;**

✓ Дистиллированной воды

➤ **Начальное зн-ие рН буферного р-ра равно**

$$\text{pH} = \text{pK CH}_3\text{COOH} = 4,75,$$

$$\text{т.к. } C_{\text{к-ты}} = C_{\text{соли}}$$

$$\text{После добавления HCl: } \text{pH} = 4,75 + \lg \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01}$$

$$\text{pH} = 4,66; \Delta \text{pH} = 4,75 - 4,66 = \mathbf{0,09 \text{ единицы pH}}$$

✓ pH = 7 для дистиллированной воды.

После пропускания 0,01 моль HCl

$$\text{pH} = -\lg 0,01 = 2; \Delta \text{pH} = 7 - 2 = \mathbf{5 \text{ единиц pH}}$$

Вывод: в БС кислотный компонент нейтрализует щелочь, а основной компонент нейтрализует сильную кислоту, поэтому рН БС практически не изменяется.

Для количественной оценки буферного действия введено понятие буферной ёмкости (БЕ)

Буферная емкость

Теоретически БЕ равна производной количества в-ва сильной кислоты или щёлочи, добавленных к 1л буферного р-ра по изменению рН

$$\text{БЕ} = \pm \frac{dn}{dpH}$$

Практически БЕ – это к-во экв-тов ионов H^+ или OH^- , которые надо добавить к 1 л буферного р-ра, чтобы изменить его рН на единицу

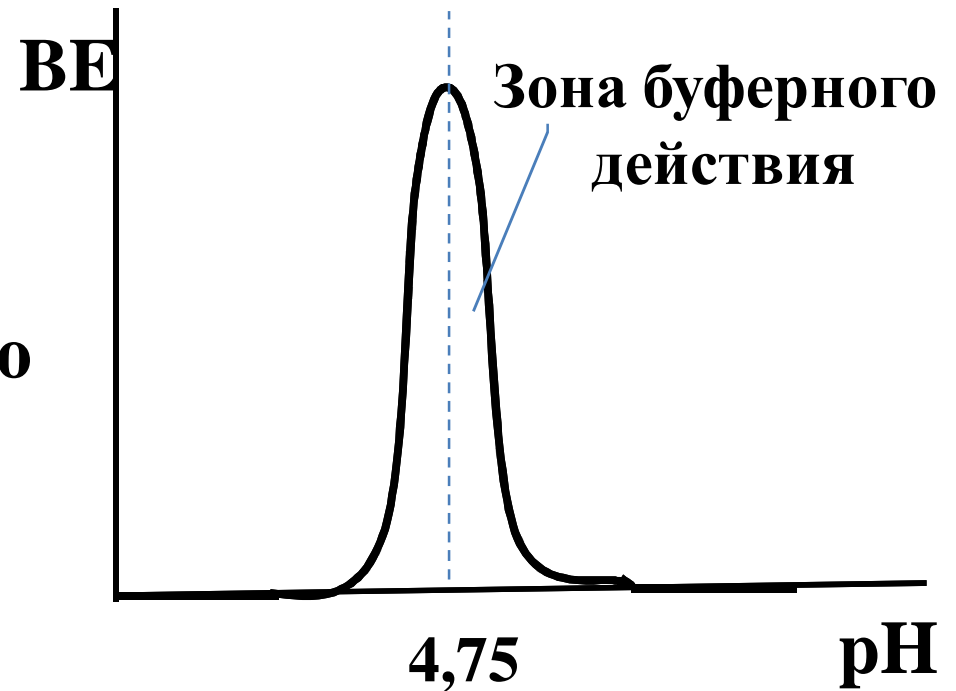
$$\text{BE}_{\text{по кислоте}} = \frac{n_{\text{э}}(\text{H}^+)}{V_{\text{буф. р-ра}} (\text{л}) \cdot \Delta\text{pH}};$$

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

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

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

Зависимость ВЕ ацетатного буфера от рН



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

$$\text{pH} = \text{pK},$$

при условии $\frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}} = 1$

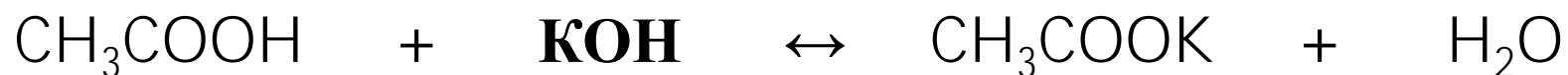
Максимальная БЕ, т.е. наибольшая способность с-мы противостоять изменению рН имеет протяжённость ~ 1 ед. рН, и соотв. значению $\text{pH} = \text{pK} \text{CH}_3\text{COOH} = 4,75$

➤ **Выраженное буферное действие наблюдается, если концентрация одного из компонентов превышает конц. другого не > чем в 10 раз**

$$0,1 < \frac{C(\text{основания})}{C(\text{кислоты})} < 10,$$

Пример:

Какое max и min количество в-ва уксусной к-ты нужно добавить к 5,6 г КОН, чтобы получить буферный раствор?



Исх.	X	0,1	0
Вступ.	0,1	0,1	0,1
Конечн.	X - 0,1	0	0,1

Границы зоны буферного действия составляют:

$$\frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{к-ты}}(\text{min})} = 10$$

$$\frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{к-ты}}(\text{max})} = 0,1$$

$$\frac{0,1}{X_{\text{min}} - 0,1} = 10$$

$$\frac{0,1}{X_{\text{max}} - 0,1} = 0,1$$

$$X_{\text{min}} = 0,11 \text{ моль}$$

$$X_{\text{max}} = 1,1 \text{ моль}$$

Выводы

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

Ø БС устойчиво поддерживает рН р-ра в пределах
 $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$ для кислот;
 $\text{pH} = 14 - (\text{pK} \pm 1)$ для оснований

Пример: рН некоторого раствора равен 4,0.

Какой буферный раствор способен

эффективно поддерживать рН среды этого р-ра?



БЕ зависит:

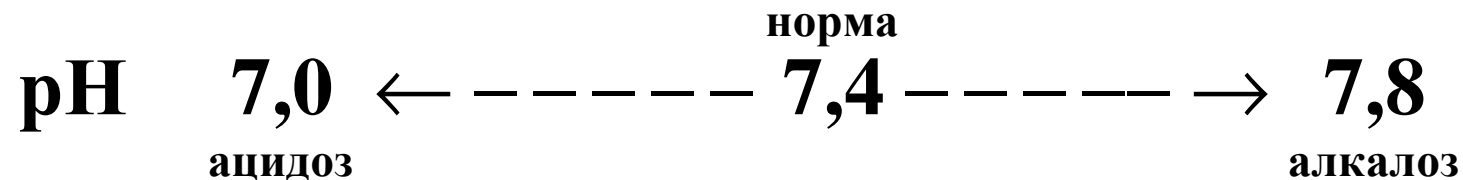
- ∅ от соотношения концентраций компонентов
- ∅ от абсолютных значений концентраций компонентов, а следовательно от разбавления

При разбавлении р-ра БЕ уменьшается!

***Буф. р-ры с равными концентрациями
компонентов хар-ся тах
устойчивостью рН***

Буферные системы крови

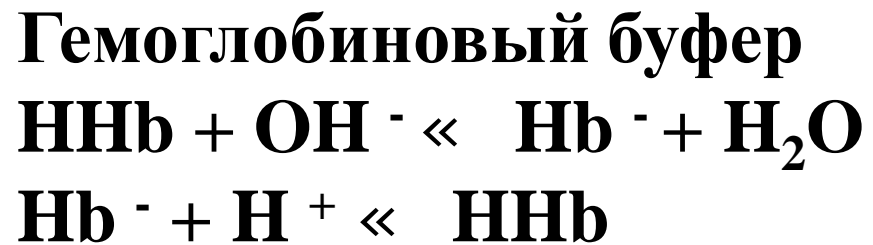
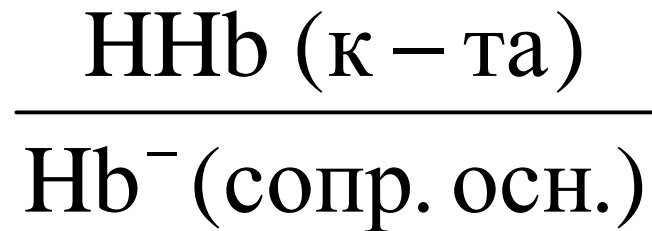
Пределы изменения pH крови совместимые с
ЖИЗНЬЮ



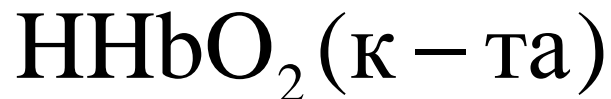
4. Гемоглобиновая буферная система

Представлена двумя слабыми кислотами:

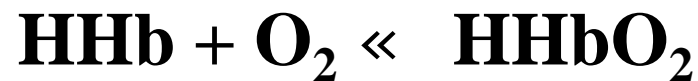
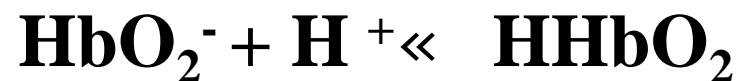
- **Гемоглобином** и сопряжённым ему основанием - **гемоглобинат-ионом**:



- **Оксигемоглобином и сопряжённым ему основанием – оксигемоглобинат-ионом:**



Оксигемоглобиновый буфер



БС вносят различный вклад в БЕ крови.

Плазма рН=7,4

Гидрокарбонатная.....	35 %	} 45%
Фосфатная.....	3 %	
Белковая.....	7 %	

Эритроциты рН=7,25

Гемоглобиновая.....	35 %	} 55 %
Гидрокарбонатная.....	18 %	
Фосфатная.....	2 %	

Гидрокарбонатная БС вносит основной вклад в БЕ крови (53 %)

Гемогл. БС эффективно функционирует в сочетании с гидрокарбонатной

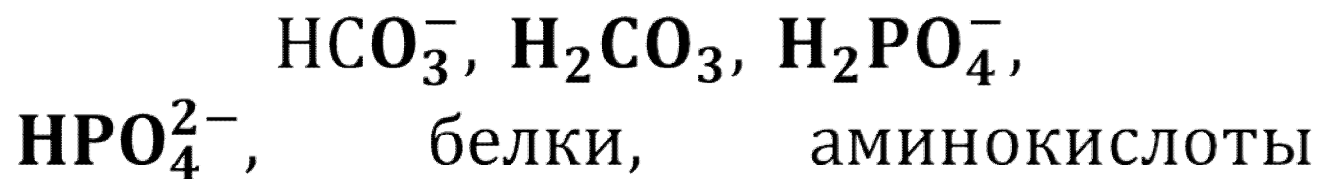
**pH плазмы крови составляет 7,36 - 7,44;
среднее значение $7,4 \pm 0,05$**

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

$$7,4 = -\lg a(\text{H}^+)$$

$$a(\text{H}^+) = 3,98 \times 10^{-8} - 4,0 \times 10^{-8} \text{ моль/л}$$

**В крови присутствуют различные
электролиты и ионы:**



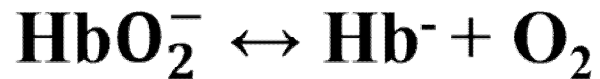
**они диссоциируют в такой степени, чтобы активность
 H^+ находилась в указанном интервале значений**

Взаимосвязь буферных систем организма.

В эритроцитах: $\text{Hb} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HbO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HbO}_2^-$

В результате кровь становится артериальной.

В периферических отделах кровеносной системы:



Кровь становится венозной.

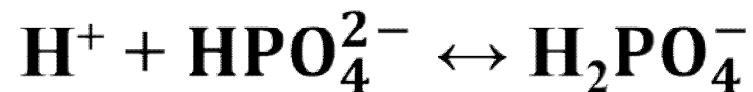
Отдаваемый в тканях кислород расходуется на окисление различных веществ, в результате чего образуется CO_2 :

- меньшая часть остаётся в плазме**
- большая часть поступает в эритроциты**

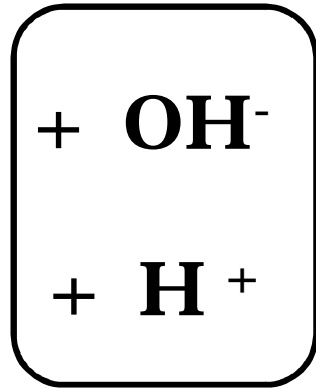
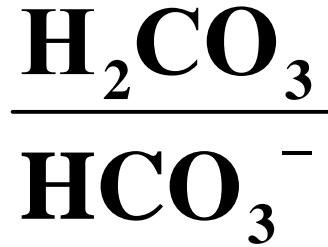
**Часть CO₂, которая осталась в плазме,
взаимодействует с компонентами белковой БС:**



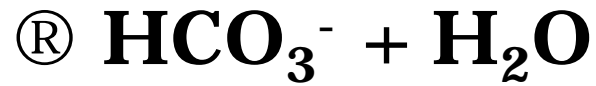
**Образующийся избыток протонов нейтрализуется
фосфатным буфером**



**Плазма
крови**



из тканей



карбонгидраза



эритроцит

Причины возникновения ацидоза и алкалоза

Ацидоз газовый:

Ø Высокая концентрация углекислого газа во вдыхаемом воздухе;

Ø Заболевания органов дыхания (пневмония)

Ø Угнетение дыхательного центра (анестетики, седативные)

Ацидоз негазовый:

Ø Накопление нелетучих продуктов обмена: ожоги, обширные воспалительные процессы;

Ø Почечная недостаточность (не выводятся кислоты с мочой);

Ø Лекарственные препараты

Ø Диарея

**Алкалоз
газовый** Ø Пневмония, астма

Ø Следствие гипервентиляции
в том числе при ИВЛ (уменьш. конц. CO_2)

**Алкалоз
негазовый** Ø Потеря больших количеств HCl при рвоте

Ø Выведение больших количеств H^+ при приёме диуретиков

Ø Введение больших количеств NaHCO_3

Ø Длительный приём минеральной вод с большим сод. щелочей

Основные клинические проявления при ацидозе и алкалозе

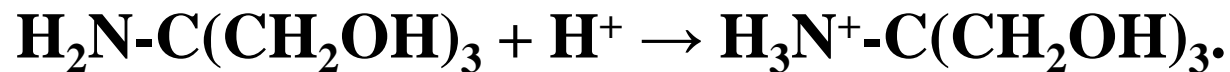
Ацидоз: Угнетение ЦНС,
при рН ниже 7 угнетение достигает такой степени,
при которой теряется ориентация ; человек впадает
в коматозное состояние;
Учащение дыхания с целью выведения углекислого
газа, как приспособительная реакция

Алкалоз: перевозбуждение нервной системы, которое
сопровождается тетоническими (судорожными)
сокращениями;
может наступить гибель от тетонического
сокращения дыхательной мускулатуры

Коррекция кислотно – основного состояния организма.

Ø В качестве экстренной помощи при **ацидозе** применяют внутривенное вливание р-ров гидрокарбоната натрия, однако при его введении в результате нейтрализации к-ты выделяется CO_2 , что снижает эффективность средства.

Ø Этого недостатка лишён трисамин, связывающий избыточные протоны:



Ø В качестве средства, корригирующего ацидоз, используют также лактат натрия.

Ø Для устранения явлений **алкалоза** в качестве одной из временных мер применяют р-р аскорбиновой к-ты.

➤ Возможно изменение рН и в других средах организма, например в различных отделах пищеварительного тракта, особенно в желудке. При пониженной кислотности желудочного сока назначают разбавленную соляную к-ту, при повышенной – различные антацидные препараты: основной карбонат магния $Mg(OH)_2 \cdot 4 MgCO_3 \cdot H_2O$, оксид магния, карбонат кальция и кальмагин (гранулы, содержащие основной карбонат магния и гидрокарбонат натрия).

Ø В основе фармакологического действия всех перечисленных средств лежит р-ия нейтрализации

Использование БС в других областях

- Ø Буферные р-ры почвы предотвращают чрезмерное возрастание кислотности или щёлочности, создавая и поддерживая тем самым условия для жизни растений.**
- Ø Для создания среды с определённым значением рН в научных исследованиях и во многих технологических процессах производства**
- Ø Для приготовления *образцовых* буферных р - ров, по которым проводят настройку приборов для измерения активной кислотности.**
- Ø Для поддержания постоянства значений электрохим. потенциала систем используются БС, в основе действия которых лежит ОВ равновесие**