Государственное БЮДЖЕТНОЕ образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«Московский Государственный медико-стоматологический университет ИМ. А.И. ЕВДОКИМОВА»**

МИНИСТЕРСТВА здравоохранениЯ российской федерации

**Кафедра общей и биоорганической химии**

**А.С. Берлянд, О.Ю. Васильева, М.Б. Гокжаев, Н.А. Плесская, А.А. Прокопов, В.Д. Скопинцев, А.П. Снякин, И.В. Ягова**

**Общая химия**

Часть III

**КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ**

Учебное пособие по общей химии

для самостоятельной работы студентов

медицинских вузов

Москва 2015

Государственное БЮДЖЕТНОЕ образовательное учреждение высшего профессионального образования

**«Московский Государственный медико-стоматологический университет ИМ. А.И. ЕВДОКИМОВА»**

МИНИСТЕРСТВА здравоохранениЯ российской федерации

**Кафедра общей и биоорганической химии**

**А.С. Берлянд, О.Ю. Васильева, М.Б. Гокжаев, Н.А. Плесская, А.А. Прокопов, В.Д. Скопинцев, А.П. Снякин, И.В. Ягова**

**Общая химия**

Часть III

**КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ**

Учебное пособие по общей химии

для самостоятельной работы студентов

медицинских вузов

Рекомендуется для студентов, обучающихся по специальностям 31.05.03 Стоматология и 31.05.01 Лечебное дело

Москва 2015

ББК 24.1 я 73

O-28

УДК 546 (075.8)

Рецензенты: зав. кафедрой общей химии 1МГМУ им. И.М. Сеченова, академик РАО, д.ф.н., д.п.н., профессор В.А. Попков,

зав. кафедрой фармакологии МГМСУ им. А. И. Евдокимова, д.м.н., профессор А.Г. Муляр

А.С. Берлянд, О.Ю. Васильева, М.Б. Гокжаев, Н.А. Плесская,

А.А. Прокопов, В.Д. Скопинцев, А.П. Снякин, И.В. Ягова

Общая химия, часть III. Учебное пособие. М., МГМСУ, 2015, 72 с.

Под редакцией профессора А.А. Прокопова

Компьютерный дизайн: М.Б. Гокжаев

Настоящее учебно-методическое пособие включает в себя разделы, посвящённые коллигативным свойствам растворов и буферным системам.

В каждом разделе пособия изложение теоретического материала сопровождается разбором эталонных задач. В конце каждой темы приводятся вопросы и задачи для самостоятельной работы студентов.

Настоящее пособие рекомендуется использовать студентам стоматологических, лечебных и педиатрических факультетов медицинских вузов Российской Федерации для подготовки к занятиям по общей химии.

**ББК 24.1 я 73**

© МГМСУ, 2015

© А.С. Берлянд, О.Ю. Васильева, М.Б. Гокжаев, Н.А. Плесская,

 А.А. Прокопов, В.Д. Скопинцев, А.П. Снякин, И.В. Ягова, 2015.

содержание

|  |  |
| --- | --- |
| глава 1. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ | 1 |
| 1.1. Давление насыщенного пара. Закон Рауля | 1 |
| 1.2. Диффузия и осмос | 5 |
| 1.3. Растворы электролитов | 6 |
| 1.4. Биологическое значение осмоса | 8 |
| Примеры решения задач | 13 |
| Вопросы для самоконтроля | 22 |
| Варианты задач для самостоятельного решения | 23 |
| ГЛАВА 2. буферные системы | 30 |
| 2.1. Типы буферных систем | 31 |
| 2.2. Механизм буферного действия | 34 |
| 2.3. Количественные характеристики буферных систем | 37 |
| 2.3.1. рН буферных растворов | 37 |
| 2.3.2. Буферная ёмкость | 39 |
| 2.4. Биологическая роль буферных систем | 42 |
| 2.4.1. Буферные системы крови | 42 |
| 2.4.1.1. Плазма крови | 42 |
| 2.4.1.2. Эритроциты | 47 |
| 2.4.2. Буферные системы слюны | 50 |
| Примеры решения задач | 51 |
| Вопросы для самоконтроля | 62 |
| Варианты задач для самостоятельного решения | 64 |

**ГЛАВА 1. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

Растворы, являясь многокомпонентными системами, приобретают некоторые свойства, которыми не обладают отдельные компоненты раствора. Для химии большой интерес представила бы возможность определения свойств растворов по известным характеристикам индивидуальных компонентов. Однако в настоящее время такая задача не решена и общая теория растворов не создана.

В то же время термодинамическая теория растворов позволяет устанавливать взаимосвязь между отдельными характеристиками раствора. Иными словами, можно вычислять одни параметры раствора, если известны другие.

Основными независимыми переменными в теории растворов являются **концентрация, температура** и **давление**. В некоторых случаях число переменных, необходимых для расчёта остальных параметров раствора, удаётся свести к минимуму. Так, определённые свойства разбавленного раствора нелетучего неэлектролита можно рассчитать, зная только концентрацию раствора и при этом абстрагируясь от химической природы растворённого вещества.

Свойства растворов, которые зависят только от числа частиц в растворе и не зависят от их природы, называются **коллигативными**.

К коллигативным свойствам растворов относят:

1) понижение давления насыщенного пара над раствором по сравнению с давлением насыщенного пара над чистым растворителем;

2) повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания (кристаллизации) растворов по сравнению с температурой кипения и кристаллизации чистого растворителя;

3) осмотические явления.

**1.1. Давление насыщенного пара.** **Закон Рауля**

Пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью, называется **насыщенным**. Насыщенный пар характеризуется давлением P (Па, атм), которое называют упругостью пара. Давление насыщенного пара зависит от природы жидкости и от температуры. С ростом температуры давление насыщенного пара возрастает (рис. 1.).



Рис. 1. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры.

Добавление в растворитель растворимого нелетучего вещества приводит к тому, что в широком диапазоне температур давление насыщенного пара растворителя над раствором (кривая 2) ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем (кривая 1). Это связано с уменьшением доли свободных молекул растворителя на поверхности жидкости.

**Закон Рауля:**

*Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно мольной доле растворённого вещества:*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

где *Р*– давление насыщенного пара растворителя над раствором

(атм; Па; мм рт. ст.);

*Р0*– давление насыщенного пара над чистым растворителем

 (атм; Па; мм рт. ст.);

*n1* – количество растворённого вещества (моль);

*n2*– количество растворителя (моль).

При определённых значениях упругости насыщенного пара жидкость, как чистый растворитель, так и раствор, претерпевает фазовый переход – замерзает (кристаллизуется) или закипает.

Кристаллизация – фазовый переход из жидкого состояния в твёрдое, происходящий по всему объёму жидкости, когда давление пара растворителя над жидкостью становится равным давлению пара над твёрдой фазой.

*Температура, при которой давление пара растворителя над раствором становится равным давлению пара над твёрдой фазой, называется* ***температурой кристаллизации*** *раствора (Tкр.).*

Кипение – фазовый переход из жидкого состояния в газообразное, происходящий по всему объёму жидкости, когда давление пара растворителя над жидкостью становится равным величине внешнего давления.

*Температура, при которой давление пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению, назы-вается* ***температурой кипения*** *раствора (Tкип.).*

Из рис. 1 видно, что температура кристаллизации раствора (Tкр.) несколько ниже температуры кристаллизации чистого растворителя (T0 кр.). Разность температур кристаллизации растворителя и раствора ΔTкр.можно рассчитать по следствию из закона Рауля:

*Понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (2) |

где *K* – криоскопическая постоянная растворителя (K⋅кг/моль)[[1]](#footnote-1);

*b(х)* – моляльная концентрация раствора (моль/кг).

Следствие из закона Рауля также позволяет рассчитать повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем ΔTкип.:

*Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:*

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

где *Е* – эбулиоскопическая постоянная растворителя (K⋅кг/моль)[[2]](#footnote-2).

Значения констант K и Е определяются исключительно природой растворителя и не зависят от природы растворённого вещества.

Значения криоскопических и эбулиоскопических констант некоторых растворителей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Растворитель | Температура кипения, 0С | Температура кристал-лизации, 0С | Эбулиоско-пическая константа, К⋅кг/моль. | Криоско-пическая константа, К⋅кг/моль. |
| Вода | 100 | 0 | 0,52 | 1,86 |
| Бензол | 80,1 | 5,5 | 2,56 | 5,10 |
| Этанол | 78,4 | −114,15 | 1,16 | 1,99 |
| Ацетон | 56,2 | −95,35 | 1,50 | 2,40 |
| Хлороформ | 61,2 | −63,5 | 4,90 | 3,90 |
| Диэтиловый эфир | 34,5 | −116,2 | 2,02 | 1,79 |
| Камфора | 204 | 179 | 5,95 | 39,7 |

Следствие из закона Рауля позволяет решать и обратные задачи, например, зная величину ΔTкип. (или ΔTкр.) можно рассчитать молярную массу растворённого вещества M(x):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |
|  | (5) |

**1.2. Диффузия и осмос**

*Процесс самопроизвольного выравнивания концентраций веществ в термодинамической системе называют* ***диффузией****.*

Диффузия является двусторонним процессом – в растворах в процессе диффузии участвуют как молекулы растворителя, так и молекулы (ионы) растворённых веществ.

*Процесс преимущественно одностороннего проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану называют* ***осмосом.***

В процессе осмоса молекулы растворителя проникают через полупроницаемую мембрану либо из растворителя в раствор, либо из разбавленного раствора вещества в более концентрированный раствор того же вещества. Иначе говоря, осмос – это самопроизвольное перемещение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с большей концентрацией растворителя в раствор с меньшей концентрацией растворителя.

Явление осмоса схематично представлено на рис. 2, из которого видно, что в процессе осмоса уровень жидкости в объёме с раствором глюкозы повышается. При этом создается дополнительное гидростатическое давление, препятствующее дальнейшему проникновению растворителя через мембрану.

Изучая осмотические явления, **Вант-Гофф** установил их подчинение законам поведения идеальных газов.

**Закон Вант-Гоффа:**

*Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектро-литов прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре:*

|  |  |
| --- | --- |
|  [кПа; атм] | (6) |

где *С(х)* − молярная концентрация раствора, моль/л;

*R* − универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль⋅K;

 0,082 л⋅атм/моль⋅K)[[3]](#footnote-3);

*Т* − абсолютная температура (K).



Рис. 2. Явление осмоса.

Интересно отметить, что даже при сравнительно небольших концентрациях, растворы могут обладать значительным осмотическим давлением. Так, осмотическое давление одномолярного раствора глюкозы при 00С составляет 22,4 атм.

**1.3. Растворы электролитов**

Из рис. 1 видно, что при равных концентрациях растворов давление насыщенного пара растворителя над раствором электролита (кривая 3) ниже, чем над раствором неэлектролита той же концентрации (кривая 2). Это объясняется тем, что диссоциацияэлектролита приводит к увеличению общего числа частиц растворённого вещества. Вследствие сольватации образовавшихся ионов уменьшается количество свободных молекул растворителя на поверхности раздела жидкость-пар. Таким образом, свойства, зависящие от общего числа находящихся в растворе частиц растворённого вещества (коллигативные свойства), проявляются в растворах электролитов в большей степени, чем в равных им по концентрации растворах неэлектролитов.

В результате диссоциации общее число частиц в растворе электролита возрастает в *i* раз по сравнению с числом его молекул, что учитывается при расчёте коллигативных свойств:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (7) |
|  | (8) |
|  | (9) |

где *i –* **изотонический** коэффициент (коэффициентВант-Гоффа)**.**

Изотонический коэффициент *i* связан со степенью диссоциации электролита α следующим соотношением:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (10) |

где *n* – число ионов, на которые при диссоциации распадается одна молекула (формульная единица) электролита.

**Пример 1.** Рассчитать изотонический коэффициент Вант-Гоффа для АlСl3, если «кажущаяся» степень диссоциации  = 80%.

**Решение.**

В растворе сильного электролита изотонический коэффициент рассчитывается по формуле:

*i* = 1 + ∙(n – 1).

Степень диссоциации  выражается в долях единицы и равна 0,8. Для расчёта n, т.е. числа ионов, на которые диссоциирует электролит, необходимо написать уравнение диссоциации:

AlCl3  Al3+ + 3Cl−

Таким образом:

n = 4,

*i* = 1 + 0,8⋅(4 – 1) = 3,4.

Если = 100%, то *i* = n. Для неэлектролитов, очевидно, *i* = l.

По опытным величинам π, ΔTкип. и ΔTкр. можно определить значение *i*, что, в свою очередь, позволяет вычислить степень диссоциации электролита в растворе. При этом следует иметь в виду, что в случае сильных электролитов найденное таким образом значение  выражает лишь «кажущуюся» степень диссоциации, поскольку в растворах сильные электролиты диссоциированы полностью. Наблюдаемое отличие «кажущейся» степени диссоциации от единицы связано с межионными взаимодействиями в растворе.

**1.4.** **Биологическое значение осмоса**

Осмос играет большую роль в существовании растительных и животных организмов, способствуя достаточному наполнению водой клеток и межклеточных структур. Животные и растительные клетки в составе своей оболочки имеют полупроницаемые мембраны и могут рассматриваться как миниатюрные осмотические системы.

Так, оболочка эритроцитов непроницаема для ряда катионов (например, для K+, Na+) и свободно пропускает анионы и воду. Возникающее при этом осмотическое давление обуславливает **тургор** клеток (от лат. turgor − вздутие, наполнение), т. е. внутреннее гидростатическое давление в живой клетке, вызывающее напряжение клеточной оболочки. У животных тургор клеток обычно невысок, а у растений варьируется от 5-20 атм до 120-140 атм (у растений засушливых районов). Более высокое (по сравнению с грунтовыми водами) осмотическое давление клеток растений обеспечивает процесс всасывания воды корнями растений и дальнейший ее подъём на значительную высоту. Тургорным действием объясняется также набухание семян растений, явление «пробивания» земли и других препятствий растущими побегами, поддержание листьев и стеблей (у травянистых растений) в вертикальном положении.

Наличие воды в клетках и тканях необходимо и для протекания многообразных физических и химических процессов: гидратации и диссоциации веществ, реакций гидролиза, окисления и т. п. Иначе говоря, тургор − это показатель состояния водного режима клеток. Снижение тургора приводит к старению и увяданию клеток.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением, называются **изотоническими.** Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим давлением называются **гипертоническим,** с меньшим давлением − **гипотоническим.**

**Пример 2.** Не прибегая к расчётам, указать, какие из растворов при одинаковой температуре являются изотоническими:

а) С(NaCl) = 0,03 моль/л, α = 1 и С(С6Н12О6) = 0,03 моль/л;

б) С(CO(NH2)2) = 0,03 моль/л и С(СаС12) = 0,01 моль/л,  = 1.

**Решение.**

Для растворов электролитов:

,

для неэлектролитов *i* = l, следовательно:



Для каждой пары растворов R·T = const, достаточно сравнить множитель *i*⋅С(*x*) в каждой паре растворов.

а) 2⋅0,3 ≠ 0,3 (неизотоничны);

б) 0,3 = 3⋅0,1 (изотоничны).

Очевидно, что изотонические растворы содержат одинаковое количество осмотически активных частиц. Активную концентрацию частиц, не проникающих через идеальную полупроницаемую мембра-ну, выражают через **осмолярность (осмоляльность).**

*Осмолярностью (осмоляльностью) раствора называется суммарная концентрация всех кинетически активных частиц в растворе, определяющих его осмотическое давление.*

Математически величины осмолярности и осмоляльности рассчитываются следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (11) |
|  | (12) |

Единицы измерения этих величин совпадают с единицами измерения молярной и моляльной концентрации, соответственно. В медицинской литературе эти величины принято выражать в миллиосмоль/л (мОсм/л) и миллиосмоль/кг (мОсм/кг).

В разбавленных водных растворах осмолярность и осмоляльность приблизительно равны.

**Пример 3**. Рассчитать осмолярность клеток саксаула, если их осмотическое давление при 300С равно 145 атм.

**Решение.**

Осмолярность раствора определим по формуле:



Если поместить животные или растительные клетки в гипотонический раствор, то произойдет перемещение воды внутрь клеток, что приведет к их набуханию, а затем, возможно, к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого (рис. 3.). Подобное разрушение клеток называется **лизисом** или **цитолизом,**а в случае эритроцитов − **гемолизом.**

В гипертонических растворах происходит сморщивание клеток **(плазмолиз),** обусловленное потерей воды, перемещающейся из них во внешний раствор.



Рис. 3. Изменения, происходящие с кровяными тельцами в растворах NaCl различной концентрации:

а – изотонический раствор NaCl (0,9%);

б – гипотонический раствор NaCl (0,1%);

в – гипертонический раствор NaCl (2%).

**Пример 4.** Что произойдет с растительной клеткой, осмотическое давление внутри которой πкл составляет 20 атм, если её поместить в раствор с πр-р = 30 атм?

**Решение.**

Так как π(р-р) > π(клетка), следовательно, раствор гипертонический. Наблюдается сморщивание (плазмолиз) клетки за счёт перемещения воды из клетки в раствор.

Осмотическое давление биологических жидкостей, отвечающее состоянию тургора, у разных живых организмов неодинаково. Так, некоторые морские животные имеют осмотическое давление крови выше, чем у человека. Это связано с обитанием этих животных в среде с высоким содержанием солей. Обитатели же пресноводных водоёмов, например, лягушки, имеют осмотическое давление крови ниже, чем у человека.

Биологические жидкости человека − тканевые жидкости, кровь, лимфа − представляют собой водные растворы низкомолекулярных соединений (NaCl, KCl, CaCl2), высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот) и форменных элементов (в крови − это эритроциты, лейкоциты, тромбоциты).

Их суммарное осмотическое давление определяет тургор клеток. Так, осмотическое давление во внутренней среде эритроцитов человека составляет 7,6-7,9 атм. Такое же осмотическое давление создает и 0,9%-й раствор NaCl (физиологический раствор, С(NaCl) = 0,15 моль/л), являющийся, следовательно, изотоничным крови.

Существенную часть крови составляют белки, представленные в основном дыхательными пигментами (у млекопитающих – гемоглобин), белками стромы эритроцитов и белками других форменных элементов. Белки, растворённые в плазме (6,5-8,5% из 9-10% сухого остатка плазмы), образуются преимущественно в клетках печени и ретикулоэндотелиальной системы. Белки плазмы крови не проникают через стенки [капилляров](http://www.rubricon.com/partner.asp?aid=%7bC6D53438-E4BA-4E28-BAE2-BF370AED7AD6%7d&ext=0), поэтому содержание их в плазме значительно выше, чем в тканевой жидкости. Это приводит к удержанию воды белками плазмы.

Часть осмотического давления крови, создаваемая белками (альбумины, глобулины), называется **онкотическим** давлением. Онкотическое давление равно 0,04 атм, это примерно 0,5% от общего осмотического давления крови.

Несмотря на то, что онкотическое давление составляет лишь небольшую часть общего осмотического давления крови, именно оно обуславливает преобладание осмотического давления крови над осмотическим давлением тканевой жидкости. При иных условиях в результате высокого гидродинамического давления в кровеносной системе вода просачивалась бы в ткани, что вызывало бы возникновение отёков различных органов и подкожной клетчатки.

Падение осмотического давления в клетках при обезвоживании организма приводит к их коллапсу (плазмолизу); наоборот, обессоливание организма приводит к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок). Шок при сильных кровотечениях обусловлен не столько потерей крови, сколько резким падением осмотического давления и коллапсом сосудов. Поэтому при больших потерях крови пострадавшим вводят инертные высокомолекулярные заменители плазмы крови (например, раствор поливинилпирролидона), благодаря которым восстанавливается тургор и устраняется шок.

**Ситуационная задача №1**

Люди, работающие в «горячих» цехах, испытывают повышенную жажду. Требуется установить причину возникновения жажды и разработать методику, позволяющую снизить потребность рабочих в воде.

**Решение.**

Рабочие испытывают жажду в результате повышенного потоотделения, в результате которого вместе с потом из организма выводятся соли, присутствие которых обеспечивает нормальное осмотическое давление биологических жидкостей.

Эту проблему нельзя решить, повысив потребление обычной воды, так как это приведет, во-первых, к излишней нагрузке на мочевыделительную систему, а, во-вторых, к «вымыванию» из организма солей, что дополнительно снижает осмотическое давление биожидкостей.

В данных условиях целесообразно использовать подсоленную воду, так как она компенсирует понижение осмотического давления биожидкостей.

**Примеры решения задач**

При расчёте Δtкр. и Δtкип. следует помнить, что 10 по шкале Цельсия равен одному Кельвину, поэтому любая разность температур может быть представлена как в 0C, так и в K без соответствующего пересчёта, т.е. Δt = ΔТ.

**Задача № 1**

Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации водного раствора мочевины, содержащего 6 г CO(NH2)2 в 100 г воды, если K(H2O) = 1,86 K⋅кг/моль, E(H2O) = 0,52 K⋅кг/моль.

**Решение.**





Известно, что:



Для раствора неэлектролита:





Моляльная концентрация раствора равна:



Таким образом:









**Задача № 2**

Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации 10% раствора сульфата натрия, если  = 55%.

**Решение.**

Для раствора электролита:





Если массовая доля раствора равна 10%, то это означает, что в 100 г такого раствора содержится 10 г вещества и 90 г воды.

Тогда:



Изотонический коэффициент рассчитаем по формуле (10):



Таким образом:









**Задача № 3**

При растворении 0,029 моль неэлектролита в 100 г ацетона температура кипения раствора повысилась на 0,4350С. Вычислить эбулиоскопическую константу ацетона.

**Решение.**

Согласно следствию из закона Рауля:



Отсюда:



**Задача № 4**

В равных объёмах эфира растворены одинаковые массы бензойной кислоты (C6H5COOH) и анилина (C6H5NH2). Определить, какой из растворов кипит при более высокой температуре.

**Решение.**

Согласно следствию из закона Рауля:





Разделим одно выражение на другое и получим:



Таким образом, , следовательно, раствор анилина кипит при более высокой темпе-ратуре.

**Задача № 5**

Найти массу фенола C6H5OH, которую необходимо растворить в 200 мл бензола, чтобы снизить температуру кристаллизации раствора до 50C, если для бензола: ρ = 0,87 г/мл, K = 5,1 K⋅кг/моль, 

Решение.

Согласно следствию из закона Рауля:



Массу растворителя найдем из соотношения:

.

Отсюда:



**Задача № 6**

Определить, что произойдет с растительной клеткой, осмоти-ческое давление внутри которой 5 атм, если её поместить в раствор глюкозы c ω(С6Н12О6) = 1,8% и плотностью 1 г/мл при 170С.

**Решение.**

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление раствора π пропорционально молярной концентрации раствора. Поэтому следует выразить концентрацию раствора в моль/л:



Так как глюкоза является неэлектролитом, осмотическое давление раствора находим по формуле (6):



Так как π(раствора) < π(клетки), то раствор глюкозы является гипотоническим по отношению к клетке, и будет происходить набухание клетки.

**Задача № 7**

Найти молярную концентрацию раствора неэлектролита, если осмотическое давление этого раствора при 170С равно 482 кПа.

**Решение.**

В растворе неэлектролита С(*x*) найдем, используя формулу (6):



**Задача № 8**

Определить, как и во сколько раз изменится осмотическое давление раствора неэлектролита, если температуру раствора повысить от 17 до 470С (изменением объёма при нагревании пренебречь).

**Решение.**

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление раствора π увеличивается с ростом температуры. При условии равенства концентраций можно записать:

;



Отсюда:



Таким образом, осмотическое давление увеличилось в 1,14 раз.

**Задача № 9**

Найти, в каком объёмном соотношении следует развести раствор с осмотическим давлением 1,6 МПа водой, чтобы снизить осмотическое давление раствора до 0,4 МПа.

**Решение.**

Так как T и R = const:

.

При разведении раствора:

V2 = V1 + V(H2O).

Отсюда:

V(H2O) = 4⋅V1 − V1 = 3⋅V1.

Таким образом, раствор следует развести водой в объёмном соотношении 1:3.

**Задача № 10**

Рассчитать осмотическое давление водного раствора глюкозы при 170С, если понижение температуры кристаллизации этого раствора составляет 0,3720.

**Решение.**

Глюкоза − неэлектролит, поэтому:

,



Учитывая, что для разбавленных водных растворов b(*х*) ≈ С(*х*), из второго уравнения выразим b(*х*) и подставим в первое:



**Задача № 11**

Температура кипения раствора, содержащего 0,4 г серы в 50 г бензола, на 0,080С выше температуры кипения чистого бензола. Уста-новить молекулярную формулу серы, если Е(C6H6) = 2,56 K⋅кг/моль.

**Решение.**

Обозначим молекулу серы Sn и запишем соответствующее следствие из закона Рауля:



Отсюда:





Таким образом, молекула серы имеет формулу S8.

**Задача № 12**

Определить молярную массу поливинилпирролидона (ПВП), применяемого в качестве заменителя плазмы крови, если при 200С осмотическое давление раствора, содержащего 1 г ПВП в 100 мл воды составляет 20 мм рт. ст.

Решение.

Выразим объём раствора в л, а осмотическое давление в кПа:

;



Согласно закону Вант-Гоффа:



Отсюда:



**Задача № 13**

Вычислить изотонический коэффициент для раствора электролита с молярной концентрацией 0,001 моль/л, если в 500 мл этого раствора содержится 3,4⋅1020 частиц (молекул и ионов) растворённого вещества.

**Решение.**

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз возрастает число активных частиц при диссоциации растворённого вещества: *i* = N/N0.

Для приготовления 500 мл раствора был взят электролит, число молекул которого N0 равно:

.

По условию число молекул и ионов (N) в 500 мл раствора равно 3,4⋅1020, следовательно:



**Задача № 14**

Раствор, содержащий 0,85 г ZnCl2 в 125 г воды, кристаллизуется при −0,230С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации .

**Решение.**

В растворе электролита кажущуюся степень диссоциации  можно найти, зная величину изотонического коэффициента, который, в свою очередь, можно рассчитать по формуле:



Определим  раствора:



Найдем b(*х*) соли в растворе:



Отсюда:



Таким образом:



**Задача № 15**

15. Рассчитать температуру кристаллизации и осмотическое давление раствора молочной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л при 350С, если (CH3CH(OH)COOH) = 4.

**Решение.**

В растворе слабой одноосновной кислоты степень диссоциации можно рассчитать по закону Оствальда[[4]](#footnote-4):

.

Изотонический коэффициент найдём по уравнению (10):



Осмотическое давление раствора рассчитаем по формуле (9):



Понижение температуры кристаллизации найдём по уравнению (7), учитывая, что b(*х*) ≈ С(*х*):



Отсюда:



**Задача № 16**

1 л инкубационного раствора, идентичного по составу влаге передней стенки глаза, содержит 104,32 ммоль NаCl, 27,26 ммоль NaHCO3, 4,08 ммоль KHCO3, 0,79 ммоль MgCl2, 1,77 ммоль глюко-ната кальция, 5,55 ммоль глюкозы; 0,59 ммоль K2SO4, 0,56 ммоль аскорбиновой кислоты (, 0,28 ммоль Nа2НРО4, и имеет рН = 7,4. Рассчитать осмолярность данного раствора.

**Решение.**

Осмолярность рассчитывается как сумма произведений изотонических коэффициентов на молярные концентрации всех компонентов раствора:



В данном растворе присутствуют сильные электролиты (NаCl, NaHCO3, MgCl2 и др.), слабые электролиты (аскорбиновая кислота) и неэлектролиты (глюкоза).

Так как концентрации сильных электролитов в растворе малы, то величину  можно принять равной 1 и считать, что *i* = n. Таким образом, для бинарных сильных электролитов (NаCl, NaHCO3, KHCO3) *i* = 2, для всех остальных (MgCl2, K2SO4, Nа2НРО4 и глюконата кальция) *i* = 3.

Диссоциацией таких слабых электролитов как HCO3− и НРО42− можно пренебречь ввиду малых величин констант их диссоциации (4,69⋅10−11 и 1,26⋅10−12, соответственно).

Так как при рН = 7,4 концентрации ионов H+ и OH− ≈ 10−7 моль/л, то ими также можно пренебречь.

Степень диссоциации аскорбиновой кислоты найдем по закону Оствальда:



Решая квадратное уравнение:



получим: α ≈ 0,3; 

Таким образом, осмолярность раствора равна:



**Вопросы для самоконтроля**

1. Какие свойства растворов называются коллигативными? Приведите примеры.

2. Что такое насыщенный пар? Какие характеристики насыщенного пара вы знаете?

3. Как давление насыщенного пара растворителя зависит от температуры? Изобразите эту зависимость схематично. Укажите точки, соответствующие фазовым превращениям.

4. Почему давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем? Как это выглядит на графике?

5. Сформулируйте закон Рауля. Какие следствия из него вы знаете?

6. От чего зависят значения эбулиоскопической и криоско-пической констант? Какова их размерность? В чем заключается физический смысл этих констант?

7. Что такое диффузия? Что такое осмос? В чем заключается сходство и в чем различие этих процессов?

8. Что такое осмотическое давление? Как формулируется гидростатическая интерпретация этого термина?

9. По какой формуле вычисляется осмотическое давление? От чего зависит значение осмотического давления раствора? В каких единицах выражается осмотическое давление?

10. Что такое изотонический коэффициент? Как он рассчитывается?

11. Какова биологическая роль осмоса? Приведите примеры применения осмоса в повседневной жизни и в лечебных целях.

12. Какие растворы называют изотоничными? Что представляет собой физиологический раствор?

13. Какие растворы называют гипертоническими? Какие гипотоническими?

14. Что такое плазмолиз, лизис, гемолиз?

15. Почему для растений, хорошо переносящих холод и засуху, характерна высокая концентрация веществ в клетке?

**Варианты задач для самостоятельного решения[[5]](#footnote-5)**

**Вариант №1**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, содержащего 1,5 г нафталина (C10H8) в 50 г бензола.

2. Определить, что произойдет с живой клеткой, осмотическое давление внутри которой 7 атм, если её поместить в раствор сахарозы с ω(С12Н22О11) = 6% и плотностью 1,05 г/мл при 200C.

3. Раствор, содержащий 2,22 г СаСl2 в 100 г воды, кристаллизуется при −0,930С. Рассчитать кажущуюся степень диссоциации СаСl2 и осмотическое давление раствора при 150C, если ρр-р ≈ 1 г/мл.

**Вариант №2**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации 5% водного раствора NaCl, если αк = 80%.

2. Определить, что произойдет с живой клеткой, осмотическое давление внутри которой 3,5 атм, если её поместить в раствор сульфата железа (III) с ω(Fe2(SO4)3) = 2% (ρ = 1,1 г/мл,  = 80%) при 250С.

3. Раствор, содержащий 13 г неэлектролита в 400 г диэтилового эфира, кипит на 0,4530С выше по сравнению с чистым растворителем. Вычислить молярную массу растворённого вещества и осмотическое давление раствора при 100C, если ρр-р = 0,75 г/мл.

**Вариант №3**

1. Рассчитать массу С12Н22О11, которую необходимо растворить в 100 мл воды, чтобы:

а) понизить температуру кристаллизации раствора на 10С;

б) повысить температуру кипения раствора на 0,40С.

2. Определить, что произойдет с живой клеткой, осмотическое давление внутри которой 7 атм, если её поместить в раствор хлорида калия c ω(KCl) = 7,5% (ρ = 1,1 г/мл,  = 70%) при 220C.

3. В 200 мл раствора содержится 2,8 г высокомолекулярного соединения. При 250С осмотическое давление этого раствора составляет 0,7 кПа. Найти молярную массу полимера.

**Вариант №4**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, содержащего 12 г глюкозы (C6H12O6) в 200 мл воды.

2. Рассчитать количество растворённого вещества (неэлектро-лита) в 100 мл раствора, осмотическое давление которого при 200С составляет 245 кПа.

3. Температура кристаллизации водного раствора мочевины составляет −0,3720С. Рассчитать осмотическое давление данного раствора при 130C если ρр-р ≈ 1 г/мл.

**Вариант №5**

1. Раствор, содержащий 100 г ацетона и 2,3 г глицерина, кипит при 56,5750С, а кристаллизуется при −95,950С. Вычислить K и E ацетона.

2. К 100 мл водного раствора мочевины с молярной концентрацией 0,5 моль/л добавили 400 мл воды и понизили температуру от 250С до 50С. Определить, как и во сколько раз изменилось осмотическое давление раствора.

3. Температура кипения спиртового раствора йода, содержащего 8,8 г йода в 200 г этанола, составляет 78,6010С. Установить молекулярную формулу йода.

**Вариант №6**

1. Рассчитать температуру кипения и температуру кристаллизации водного раствора хлорида алюминия с b(AlCl3) = 0,03 моль/кг, если = 65%.

2. Найти массу глюкозы в 0,2 л раствора, осмотическое давление которого при 370С составляет 810 кПа.

3. Понижение температуры кристаллизации раствора, содержащего 0,3 г СН3СООН в 50 г воды, равно 0,1880С. Найти степень диссоциации уксусной кислоты и осмотическое давление раствора при 270C, если ρр-р ≈ 1 г/мл.

**Вариант №7**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации 10%-го водного раствора глицерина (C3H8O3).

2. Определить, что произойдет с живой клеткой, осмотическое давление внутри которой 7,6 атм, если её поместить в раствор хлорида натрия c ω(NaCl) = 0,87% (ρ = 1,06 г/мл,  = 90%) при 370C.

3. Раствор, содержащий 2,1 г KОН в 250 г воды, кристаллизуется при −0,5190С. Рассчитать кажущуюся степень диссоциации KОН и осмотическое давление раствора при 00C, если ρр-р ≈ 1 г/мл.

**Вариант №8**

1. Рассчитать массу мочевины СО(NН2)2, которую необходимо растворить в 200 мл воды, чтобы:

а) понизить температуру кристаллизации раствора на 10С;

б) повысить температуру кипения раствора на 0,350С.

2. Найти, в каком объёмном соотношении следует развести раствор с осмотическим давлением 2,5 МПа водой, чтобы снизить осмотическое давление раствора до 0,5 МПа.

3. Водный раствор, содержащий 15% неэлектролита, кристаллизуется при −5,60С. Вычислить молярную массу неэлектролита и осмотическое давление раствора, если ρр-р = 1,1 г/мл.

**Вариант №9**

1. Рассчитать температуру кипения и температуру кристаллизации водного раствора хлорида магния с b(MgCl2) = 0,05 моль/кг, если = 75%.

2. Определить, как и во сколько раз изменится осмотическое давление раствора неэлектролита, если температуру раствора повысить от 5 до 350С.

3. Определить, изотоничны ли при одинаковой температуре водные растворы йодида калия с С(KI) = 0,1 моль/л, ( = 85%) и глюкозы, который кристаллизуется при −0,3720С.

**Вариант №10**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, содержащего 2,5 г фенола (C6H5OH) в 90 г бензола.

2. Определить, что произойдет с живой клеткой, осмотическое давление внутри которой 15 атм, если её поместить в раствор хлорида кальция c ω(СaCl2) = 10% (ρ = 1,1 г/мл,  = 80%) при 300C.

3. Осмотическое давление раствора, содержащего 9,05 г маннита (неэлектролит) в 250 мл раствора, при 00С составляет 451 кПа. Рассчитать молярную массу маннита.

**Вариант №11**

1. Рассчитать, сколько г глюкозы С6Н12О6 следует растворить в 250 мл воды, чтобы:

а) понизить температуру кристаллизации раствора на 1,50С;

б) повысить температуру кипения раствора на 0,250С.

2. Определить температуру, при которой должен находиться раствор, содержащий 0,35 моль неэлектролита в 1 л раствора, чтобы быть изотоничным раствору, содержащему при 200С 6,2 г этиленгликоля в 250 мл раствора.

3. Температура кипения раствора, содержащего 13,55 г камфоры (неэлектролит) в 400 г диэтилового эфира, составляет 34,950С. Вычислить молярную массу камфоры и осмотическое давление раствора при 50С, если ρр-р ≈ 1 г/мл.

**Вариант №12**

1. Найти массу AgNO3 в 50 мл воды, если известно, что данный раствор кристаллизуется при −0,3720С, а  = 60%.

2. Определить температуру, при которой осмотическое давление раствора, содержащего 36 г глюкозы в 1 л, достигнет 520 кПа.

3. При 200С осмотическое давление раствора, содержащего 1,2 г неэлектролита в 200 мл водного раствора, составляет 243,18 кПа. Вычислить молярную массу неэлектролита, температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, если ρр-р ≈ 1 г/мл.

**Вариант №13**

1. В равных объёмах воды растворены одинаковые массы сахарозы (М = 342 г/моль) и альбумина (М = 68000 г/моль). Определить, какой из растворов кристаллизуется при более низкой температуре.

2. В равных объёмах бензола растворены одинаковые массы нафталина (C10H8) и антрацена (C14H10). Определить, как и во сколько раз отличаются значения осмотического давления этих растворов.

3. Изотоничны ли водные растворы хлорида кальция с C(СаСl2) = 0,1 моль/л ( = 100%) и водный раствор мочевины, который кристаллизуется при −0,5580С?

**Вариант №14**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, содержащего 500 г этиленгликоля (C2H6O2) в 4 л воды.

2. Определить, что произойдет с живой клеткой, осмотическое давление внутри которой 2,5 атм, если её поместить в раствор карбоната натрия с ω(Na2CO3) = 10% (ρ = 1,06 г/мл,  = 75%) при 170C.

3. Раствор, содержащий 3,24 г серы в 40 г бензола, кипит на 0,810С выше, чем чистый растворитель. Определить молекулярную формулу серы.

**Вариант №15**

1. Рассчитать температуру кипения и температуру кристаллизации водного раствора сульфата меди с ω(CuSO4) = 0,8%, если
 = 60%.

2. При одной и той же температуре раствор, содержащий 3,7 г глюкозы в 0,5 л раствора, изотоничен раствору мочевины. Найти массу мочевины в 1 л раствора.

3. Раствор, содержащий 42 г неэлектролита в 420 г воды, кипит при 100,250С. Определить молярную массу растворённого вещества и осмотическое давление раствора при 350С, если ρр-р = 1,1 г/мл.

**Вариант №16**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, содержащего 1 г нитробензола (C6H5NO2) в 10 г бензола.

2. Определить, изотоничны ли при одинаковой температуре растворы сахара (С12Н22О11) и глюкозы (С6Н12О6), с концентрациями 0,5 моль/л и 30 г/л соответственно.

3. Раствор, содержащий 4,11 г KNO3 в 100 мл воды, кипит при 100,3980С. Рассчитать (KNO3) и осмотическое давление раствора при 180С, если ρр-р = 1,05 г/мл.

**Вариант №17**

1. Вычислить температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, содержащего 15 г хлороформа (CHCl3) в 400 г диэтилового эфира.

2. Рассчитать осмотическое давление раствора пировиноградной кислоты с концентрацией 0,025 моль/л при 250С, если  = 2,5.

3. В равных объёмах воды растворены 0,2 моль СаСl2 и 0,5 моль сахарозы (С12Н22О11). Найти кажущуюся степень диссоциации СаСl2, если температуры кристаллизации обоих растворов одинаковы.

**Вариант №18**

1. Раствор, содержащий 2,5 г ДМСО (диметилсульфоксид (CH3)2SO) в 90 г бензола кипит при 81,010С, а кристаллизуется при 3,680С. Найти K и E бензола.

2. Вычислить массу глюкозы в 1 л раствора, если известно, что при одинаковой температуре этот раствор изотоничен формалину, содержащему 1,5 г формальдегида в 0,5 л раствора.

3. Понижение температуры кристаллизации водного раствора, содержащего 1,5 г неэлектролита в 50 мл воды, составляет 0,93. Рассчитать молярную массу неэлектролита и осмотическое давление раствора при 220С, если ρр-р ≈ 1 г/мл.

**Вариант №19**

1. Рассчитать массу KOH, которую следует растворить в 350 мл воды, чтобы:

а) понизить температуру кристаллизации раствора на 0,5580С;

б) повысить температуру кипения раствора на 0,1560С.

(KOH) = 90%.

2. Вычислить изотонический коэффициент для раствора электролита с молярной концентрацией 0,01 моль/л, если в 1 л этого раствора содержится 6,45⋅1021 частиц (молекул и ионов) растворённого вещества.

3. Раствор, содержащий 2,01 г серы в 40 г бензола, кристаллизуется при 4,50С. Установить молекулярную формулу серы.

**Вариант №20**

1. Экспериментально установлено, что водные растворы этиленгликоля с концентрациями 52,6% и 66% кристаллизуются, соответст-венно, при температурах −400С и −650С. Рассчитать значения температур кристаллизации этих растворов при помощи следствий из закона Рауля и объяснить причину наблюдаемых различий между теоретически рассчитанными и экспериментально измеренными значениями температур кристаллизации растворов.

На основании имеющихся данных сделать вывод: можно ли использовать 40% водный раствор этиленгликоля в качестве антифриза при −200С?

2. При 200С смешали два раствора одного и того же неэлектролита: 1 л раствора с π = 400 кПа и 2 л раствора с π = 250 кПа. Вычислить осмотическое давление полученного раствора.

3. Раствор, содержащий 2,09 г неизвестного вещества в 60 г бензола, не проводит ток и кристаллизуется при 4,250С. Установить формулу вещества, если массовые доли элементов составляют: 50,69% углерода, 4,23% водорода и 45,08% кислорода.

**Глава 2. буферные системы**

Функциональное состояние живых организмов неразрывно связано с постоянством активной реакции среды тканей, органов и ряда биологических жидкостей (крови, слюны, желудочного сока и др.), определяемой водородным показателем (рН). Состояние кислотно-основного равновесия, соответствующее норме, называется протоли-тический **гомеостаз**. Смещение протолитического равновесия в кислую область (снижение рН) вызывает **ацидоз**, в щелочную (повышение рН) − **алкалоз**. Возникновение этих отклонений может быть вызвано разными причинами.

Например, в процессе метаболических превращений в клетках организма образуются кислоты (угольная, серная, фосфорная, молочная и др.) и основания (аммиак, азотистые основания). Выделение этих веществ в количествах, превышающих допустимую норму, может привести к ацидозу или алкалозу.

В процессе тканевого дыхания в организме высвобождается большое количество углекислого газа. Транспорт СО2 осуществляется кровью, которая представляет собой одну из важнейших внут-ренних сред организма и характеризуется определённым диапазоном колебаний рН – от 7,35 до 7,45 со средней величиной 7,38-7,40. Даже небольшие отклонения рН крови от нормы свидетельствуют о патологических нарушениях метаболизма. Величины рН крови ниже 6,8 и выше 7,8 несовместимы с жизнью.

Присутствие кислотных оксидов (таких как СО2) может вызвать сдвиг значений рН раствора в область более низких значений, что в данном случае может привести к серьёзным физиологическим нарушениям. Действительно, вопреки распространённому мнению, дли-тельное пребывание человека в замкнутом пространстве приводит к удушью и гибели не из-за недостатка кислорода, а из-за избытка СО2.

Однако, присутствие в крови допустимых концентраций кислот, оснований или углекислого газа не вызывает нарушений кислотно-основного гомеостаза. Это означает, что в организме присутствуют системы, способные поддерживать концентрацию ионов водорода на заданном уровне. Таких систем в организме человека три: дыхательная система (лёгкие), выделительная система (почки) и комплекс буферных систем.

Действительно, от кислотных оксидов (CO2) организм освобождается благодаря процессу дыхания, а нелетучие кислоты и основания выводятся через почки с мочой. Однако эти физиологические процессы протекают сравнительно медленно, быстрая же нейтрализация этих веществ и поддержание постоянства pH в норме осуществляется за счёт физико-химических процессов, среди которых главная роль принадлежит протолитическим равновесиям в буферных системах биологических сред организма.

**2.1. Типы буферных систем**

**Буферные системы (буферы)** – это равновесные системы, способные поддерживать постоянство рН при разбавлении и концентрировании раствора, или при добавлении к нему некоторого количества кислоты или основания. Эта способность буферных систем называется **буферным действием.** Растворы, содержащие одну или несколько буферных систем, называются **буферными растворами.** Интервал значений рН, в котором система проявляет буферные свойства, называется **зоной буферного действия**.

Буферные растворы применяются для сохранения активной реакции среды на определённом уровне, если тот или иной процесс (например, выращивание культуры бактерий, проведение ферментативной реакции и т.п.) должен быть проведен при постоянном значении рН.

Буферные системы бывают двух типов. Некоторые примеры буферных систем и их характеристики приведены в таблице 1.

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

В водных растворах α-аминокислоты присутствуют в виде равновесной смеси биполярного иона, катионной и анионной форм:



Таблица 1. Типы буферных систем.

|  |
| --- |
| **I тип. Слабая кислота и ее анион НА/А−** |
| Название | Состав | Протолитическоеравновесие | Зона буферного действия |
| Ацетатная | СН3СООН и CH3COONa | СН3СООН ⇄ CH3COO− + H+ | рН = 3,8 − 5,8 |
| Гидрокарбонатная | Н2СО3 и NaНСО3 | Н2СО3 ⇄ НСО3− + H+ | рН = 5,4 − 7,4 |
| Фосфатная | NaH2PO4 и Na2HPO4 | H2PO4– ⇄ HPO42− + H+ | рН = 6,2 − 8,2 |
| Гемоглобиновая | HHb и KHb | HHb ⇄ Hb− + H+ | рН = 7,2 − 9,2 |
| Оксигемоглобиновая | HHbO2 и KHbO2 | HHbO2 ⇄ HbO2− + H+ | рН = 6,0 − 8,0 |
| **II тип. Слабое основание и его катион В/ВН+** |
| Аммонийная | NH3⋅H2O и NH4Cl | NH3 + H+ ⇄ NH4+ | рН = 8,2 − 10,2 |

Рис.1. Белковые буферы. 

Соотношение между этими формами зависит от pH среды. В сильнокислых средах (pH = 1-2) преобладают катионные формы, в сильнощелочных (pH = 13-14) − анионные.

Полностью протонированная α-аминокислота (катионная форма), не содержащая ионогенных групп в радикале, с позиций теории Брёнстеда является двухосновной кислотой, диссоциация которой описывается при помощи двух констант:  характеризует диссоци-ацию карбоксильной группы,  − протонированной аминогруппы.

Значение pH, соответствующее наибольшей концентрации биполярного иона, называется **изоэлектрической точкой (pI).** В общем случае величину pI вычисляют по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

где n − максимальное число положительных зарядов в полностью протонированной форме.

Для аминокислот, не содержащих ионогенных групп в радикале, величину pI вычисляют по формуле:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

**Пример 1.** Рассчитать величину pI аргинина, если для этой
α-аминокислоты:  = 2,2;  = 9,0;  = 12,6.

Решение.

Полностью протонированная форма аргинина выглядит так:



Видно, что n = 2. Поэтому:



Растворы аминокислот с pH = pI не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. При этом образуется смесь двух форм белка − «белок-кислота» и «белок-основание» (рис. 1). Из рис. 1. видно, что при pH < pI растворы белков и аминокислот могут проявлять свойства буферных систем I типа, а при pH > pI − II типа.

**2.2. Механизм буферного действия**

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



Сопряжённые кислотно-основные пары НА/А− и ВН+/В составляют буферные системы.

Рассмотрим механизм буферного действия на примере ацетатной буферной системы, содержащей CH3COONa и СН3СООН. Уксусная кислота − слабый электролит, частично диссоциирующий на ионы:

СН3СООH ⇄ H+ + СН3СОО−

Ацетат натрия − сильный электролит, полностью распадающийся на ионы:

СН3СООNa Na+ + СН3СОО−

При добавлении сильной кислоты (например, НСl) сопряженное основание СН3СОО− связывает ионы Н+ в молекулы слабой кислоты:

СН3СОО− + H+  СН3СООН

Таким образом, концентрация свободных ионов Н+ в растворе, а следовательно, и величина рН практически не изменяется.

Следует отметить, что при этом в буферной системе снижается концентрация анионов СН3СОО− и повышается концентрация молекул СН3СООН. В результате происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли и, как следствие, наблюдается незначительное изменение рН. Существенные отклонения значений pH (более чем на 1) наблюдаются в условиях практически полного (до 90%) расходования анионов СН3СОО−.

При добавлении щёлочи (например, KОН) усиливается диссоциация уксусной кислоты, поскольку выделяющиеся в раствор ионы Н+ реагируют с ионами ОН−, образуя воду:

СН3СООH + OH−  СН3СОО− + H2O

В этом случае также не происходит существенного изменения концентрации ионов Н+ в растворе, поскольку добавленные ионы ОН− оказываются связанными в молекулы слабого электролита − воды, но небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и её соли (уменьшение концентрации СН3СООН и увеличение концентрации СН3СОО−) приводит к незначительному повыше-нию рН. Значительные отклонения значений pH (более чем на 1) наблюдаются в условиях практически полного (до 90%) расходования молекул кислоты.

Рассмотренные случаи показывают, что каждый компонент буферного раствора выполняет строго определённую 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 щёлочи можно добавлять к буферу без существенного повышения рН.*

Механизм действия буферных систем II типа рассмотрим на примере аммонийного буфера, 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 диссо-циирующим на ионы:

NH3∙H2O ⇄ NH4+ + OH−

NH4Сl  NH4+ + Cl−

При добавлении сильной кислоты введенные в раствор ионы Н+ реагируют с ионами ОН−, образуя воду. При этом равновесие диссоциации слабого основания смещается вправо, и в раствор переходит дополнительное количество ионов ОН−, компенсируя их затрату на реакцию. Поэтому значительного изменения рН не происходит, хотя из-за изменения соотношения между концентрациями основания и катиона рН несколько снижается.

При добавлении сильного основания равновесие диссоциации аммиака смещается влево, и добавленные в раствор ионы ОН− оказываются связанными в молекулы присутствующими в растворе катионами NH4+, поэтому существенного отклонения рН не происходит. Небольшое повышение рН связано с изменением соотношения между молекулами аммиака и катионами аммония в растворе.

Эти процессы описываются уравнениями:

NH3∙H2O + Н+  NH4+ + H2О;

NH4+ + ОН− ⇄ NH3∙H2O,

из которых видно, что в буферной системе II типа каждый компонент также играет определённую роль: за нейтрализацию добавленной кислоты «отвечает» слабое основание, тогда как за нейтрализацию добавленной щелочи отвечает соль, создающая в растворе значительную концентрацию катионов.

Таким образом, для буферных систем II типа можно заключить:

*Чем больше концентрация слабого основания, тем большее количество кислоты можно добавить к буферу без существенного снижения рН.*

*Чем больше концентрация соли, тем большее количество щелочи можно добавить к буферу без существенного повышения рН.*

Значительное изменение рН буферного раствора произойдет только в том случае, когда большая часть одного или другого компонента раствора (более 90%) будет израсходована на связывание добавленных ионов в молекулы.

На основании приведенных примеров механизм буферного действия в общем случае можно определить следующим образом:

*Буферное действие осуществляется за счёт связывания добавляемых в раствор ионов Н+ или ОН*− *в малодиссоциированные соединения в результате реакций этих ионов с соответствующими компонентами буферной системы.*

**2.3. Количественные характеристики буферных систем**

Важнейшими характеристиками буферных систем являются pH и буферная ёмкость.

**2.3.1. рН буферных растворов**

Для буферной системы I типа НА/A− концентрацию ионов Н+ в растворе легко вычислить, исходя из константы диссоциации слабой кислоты (для простоты изложения вместо активностей ионов в выражении для  будем использовать их концентрации):

НA ⇄ H+ + A−;

|  |  |
| --- | --- |
| , |  |

отсюда:

|  |  |
| --- | --- |
| . |  |

В присутствии второго компонента буферного раствора – сильного электролита – равновесие диссоциации слабой кислоты НA, согласно принципу Ле Шателье, смещено влево. Поэтому можно считать, что концентрация недиссоциированных молекул НA практически равна концентрации кислоты в буферном растворе, а концентрация ионов A− равна концентрации соли.

В таком случае можно записать:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (3) |

где *С(кислота)* и *С(соль)* – молярные концентрации кислоты и соли.

Если равенство (3) прологарифмировать (взять отрицательный десятичный логарифм левой и правой частей уравнения), то получим:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (4) |

Так, рН фосфатной буферной системы состава NaH2PO4/Na2HPO4 можно рассчитать по уравнению:

|  |  |
| --- | --- |
| , |  |

где  – показатель константы диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени.

В случаях, когда требуется получить буферный раствор с заданным значением pH, используют уравнение:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (5) |

где индексом «0» обозначены характеристики исходных растворов кислоты и соли, смешиванием которых получают требуемую буферную смесь.

Для буферной системы II типа В/ВН+, например аммонийной, гидроксидный и водородный показатели вычисляют по уравнениям:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (6) |
| , | (6′) |

где  – показатель константы диссоциации основания.

В общем виде уравнение для расчёта pH буферных систем выглядит следующим образом:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (7) |

и называется уравнением **Гендерсона-Гассельбаха**.

Если концентрации компонентов буферных растворов превышают 0,1 моль/л, то в расчётах необходимо учитывать коэффициенты активности ионов системы.

Из уравнения Гендерсона-Гассельбаха следует:

1. Величина рН буферных растворов зависит от константы диссоциации кислоты или основания и от соотношения количеств компонентов, но практически не зависит от разбавления или концентрирования растворов. Действительно, в этих процессах концентрации компонентов буферного раствора изменяются пропорционально, поэтому их соотношение, которое определяет значение рН буферного раствора, остается неизменным.

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 уменьши-лась на порядок), то область (зона) буферного действия отличается от  на 1 единицу:

;

.

Амфолиты могут иметь несколько зон буферного действия, каждая из которых отвечает соответствующей константе :

.

Таким образом, максимально допустимое соотношение компонентов раствора, при котором он проявляет буферное действие, составляет 10:1.

**Пример 1.** Можно ли приготовить ацетатный буфер с рН = 6,5, если  уксусной кислоты равен 4,74?

**Решение.**

Поскольку зона буферного действия определяется как , для ацетатного буфера она находится в интервале значений рН от 3,74 до 5,74. Значение рН = 6,5 лежит за пределами зоны действия ацетатного буфера, поэтому на основе ацетатной буферной системы такой буфер приготовить нельзя.

**2.3.2. Буферная ёмкость**

Прибавлять кислоту или щёлочь, 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 ёмкостью (В).** Различают буферную ёмкость по кислоте () и по щелочи ().

*Буферная ёмкость (В) измеряется количеством кислоты или щёлочи (моль или ммоль эквивалента), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет рН на единицу.*

На практике буферную ёмкость определяют методом нейтрализации. Для этого определённый объём буферного раствора титруют сильной кислотой или щёлочью известной концентрации до достижения точки эквивалентности. Титрование проводят в присутствии кислотно-основных индикаторов, при правильном выборе которых фиксируют состояние, когда компонент буферной системы прореагирует полностью. По полученным результатам рассчитывают величину буферной ёмкости ( или ):

|  |  |
| --- | --- |
|  | (8) |
|  | (9) |

где С(к-та), С(щёл) − молярные концентрации эквивалента кислоты и щёлочи (моль/л);

V(к-та), V(щёл)*−* объёмы добавленных растворов кислоты или щёлочи (л; мл);

V(буфер) − объём буферного раствора (л; мл);

pH0 и pH *−* значения рН буферного раствора до и после титрования кислотой или щёлочью (изменение рН берётся по абсолютной величине).

Буферную ёмкость выражают в [моль/л] или в [ммоль/л].

Буферная ёмкость зависит от ряда факторов:

1. Чем больше абсолютное содержание компонентов пары основание/сопряжённая кислота, тем выше буферная ёмкость буферного раствора.

2. Буферная ёмкость зависит от соотношения количеств компонентов буферного раствора. Она максимальна при равных количествах компонентов буферной системы и уменьшается с отклонением от этого соотношения.

3. При различном содержании компонентов буферные ёмкости раствора по кислоте и по щёлочи различаются. Так, в буферном растворе I типа чем больше содержание кислоты, тем больше буферная ёмкость по щёлочи, а чем больше содержание соли, тем больше буферная ёмкость по кислоте. В буферном растворе II типа чем больше содержание соли, тем больше буферная ёмкость по щёлочи, а чем больше содержание основания, тем больше буферная ёмкость по кислоте.

**Пример 2.** Для приготовления ацетатных буферных смесей растворы кислоты и соли одинаковой молярной концентрации были смешаны в следующих объёмных соотношениях:

|  |  |
| --- | --- |
| Состав буферного раствора | Объёмные соотношения компонентов буферного раствора |
| раствор I | раствор II | раствор III |
| CH3COOH | 1 | 5 | 8 |
| CH3COONa | 9 | 5 | 2 |

Не прибегая к расчётам, определить, в каком из трёх буферных растворов будет наблюдаться:

а) наибольшее значение рН;

б) максимальная буферная ёмкость;

в) наибольшая буферная ёмкость по кислоте.

**Решение.**

В случае равных концентраций компонентов уравнение (5) принимает вид:

.

Так как  во всех трёх растворах одинакова, то значение pH буфера будет определяться соотношением . Следовательно, наибольшим значением pH обладает I раствор:



Максимальной буферной ёмкостью характеризуется II раствор, так как в нём соотношение количеств компонентов составляет 1:1.

Буферная ёмкость по кислоте для ацетатного буфера определяется содержанием сопряжённого основания, т.е. соли: чем оно больше, тем больше буферная ёмкость раствора по кислоте. Поэтому:

Таким образом, наибольшую ёмкость по кислоте имеет I раствор.

**2.4. Биологическая роль буферных систем**

**2.4.1. Буферные системы крови**

Нормальное значение рН крови составляет 7,40 ± 0,05. Это означает, что значения активной кислотности *а*(Н+) должны находиться в интервале от 3,7⋅10−8 до 4,0⋅10−8 моль/л. Присутствующие в крови слабые электролиты (НСО3–, Н2СО3, Н2РО4–, НРО42–, белки, аминокислоты) диссоциируют в такой степени, что активность *а*(Н+) находится в рамках приведенного выше диапазона.

Однако в ряде физиологических процессов в кровь поступают вещества в количествах, способных вызвать заметные отклонения рН крови от нормы. Наиболее сложной и часто встречаемой причиной нарушения кислотно-основного равновесия крови является ацидоз. Различают две формы ацидоза: газовую и метаболическую.

Газовая форма ацидоза обычно бывает вызвана увеличением парциального давления СО2 в плазме крови. Метаболической форме ацидоза отвечает такое состояние, когда кислые метаболиты уже проникли в ткани и вызвали стойкую гипоксию (снижение содержания О2). Способы подавления ацидоза в плазме и клетках крови различны, поэтому целесообразно отдельно рассмотреть процессы, протекающие в этих составляющих крови.

**2.4.1.1. Плазма крови**

Кислотно-основное равновесие в плазме крови человека в основном обеспечивается гидрокарбонатной, фосфатной, белковой и аминокислотной буферными системами.

1. Гидрокарбонатная буферная система.

В плазме крови наиболее важной буферной системой в поддержании постоянства рН является гидрокарбонатная Н2СО3/НСО3−. Особенность этой буферной системы заключается в том, что один из её компонентов − угольная кислота Н2СО3 − образуется при взаимо-действии СО2 с водой в процессе растворения:

CO2(р-р) + H2O ⇄ Н2СО3

Концентрация растворённого СО2 определяется равновесием:

CO2(р-р) ⇄ CO2(газ),

которое описывается законом Генри:

|  |  |
| --- | --- |
| , | (10) |

где *S* − постоянная Генри [моль/(л∙давление)];

 *P* − парциальное давление CO2, [атм; Па; мм рт. ст.].

Таким образом, в плазме крови устанавливается равновесие:

CO2 + H2O ⇄ Н2СО3 ⇄ H+ + НСО3−

Количественно диссоциация угольной кислоты по первой ступени описывается уравнением:

В стандартных условиях , соответственно .

Учитывая довольно низкую растворимость CO2 в воде [S = 0,033 ммоль/(л∙мм рт. ст.)], в физиологических условиях весь CO2, растворённый в плазме крови, рассматривают как гидратированный до Н2СО3, поэтому выражение для  имеет вид:



Отсюда .

Так как концентрация Н2СО3 в гидрокарбонатной буферной си-стеме зависит от парциального давления СО2 в газовой фазе, значение рН гидрокарбонатного буфера в конечном счёте определяется концентрацией ионов НСО3− в растворе и парциальным давлением СО2:

|  |  |
| --- | --- |
| . | (11) |

Гидрокарбонатная буферная система действует как эффективный физиологический буфер вблизи рН 7,4. В этих условиях отношение концентраций компонентов в гидрокарбонатной системе составляет:





Таким образом, в плазме крови в норме отношение концентраций компонентов в системе сопряжённого основания НСО3− и угольной кислоты Н2СО3 составляет примерно 20:1. Вследствие того, что концентрация NaHCO3 в крови значительно превышает концентрацию Н2СО3, буферная ёмкость этой системы по кислоте (40 ммоль/л плазмы) значительно выше, чем по щёлочи (1−2 ммоль/л плазмы).

В норме парциальное давление СО2 в крови составляет 5,3 кПа (40 мм рт. ст.), и содержание СО2 в плазме не достигает максимальной величины, определяемой растворимостью газа. Поэтому избыток СО2 в атмосфере приводит к дополнительному растворению СО2 в крови, что в соответствии с уравнением (11) может сопровождаться снижением рН крови и вызывать газовую форму ацидоза:



Между СО2 в альвеолах и гидрокарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры лёгких, устанавливается равновесие:



При поступлении в кровь, протекающую через сосуды тканей, кислот (доноры Н+) равновесие «3» в соответствии с принципом Ле Шателье смещается в сторону образования молекул Н2СО3. При этом концентрация Н2СО3 повышается, а концентрация ионов НСО3− соответственно понижается. В свою очередь, повышение концентрации Н2СО3 приводит к смещению равновесия «2» в сторону образования СО2 при разложении Н2СО3, т.е. к увеличению концентрации растворённого в плазме СО2. В результате равновесие «1» смещается в сторону образования газообразного СО2, что приводит к повышению давления СО2 в лёгких и выведению последнего за счёт изменения объёма лёгочной вентиляции.

При поступлении в кровь оснований (акцепторы Н+) сдвиг равновесий происходит в обратной последовательности: равновесие «3» смещается в сторону усиления диссоциации Н2СО3, т.е. уменьшения её концентрации, что в свою очередь смещает равновесие «2», а затем и равновесие «1» вправо и сопровождается растворением в плазме крови дополнительного количества СО2(газ), содержащегося в лёгких.

В результате рассмотренных процессов гидрокарбонатная система крови быстро приходит в равновесие с СО2 в альвеолах и эффективно обеспечивает поддержание постоянства рН плазмы крови.

Гидрокарбонатная буферная система крови способна компенси-ровать не только газовую, но и другие формы ацидоза, возникающие в процессах жизнедеятельности организма. Так, избыток молочной кислоты HLac, образующийся в результате интенсивной физической нагрузки, также нейтрализуется ионом НСО3−:

HCO3− + HLac ⇄ Lac− + H2CO3 ⇄ H2O + CO2(p-p) ⇄ СО2(газ)

Гидрокарбонатная буферная система, обеспечивая около 55% всей буферной ёмкости крови, является основной буферной системой плазмы крови и содержится также в эритроцитах, интерстициальной жидкости, почечной ткани.

2. Фосфатная буферная система.

В поддержании постоянства рН плазмы принимает участие и фосфатная буферная система, состоящая из слабой кислоты Н2РО4− и сопряжённого основания НРО42−. Фосфатная буферная система способна поддерживать постоянство рН в интервале 6,2-8,2 и обеспечивает значительную долю буферной ёмкости крови.

Для фосфатной буферной системы уравнение Гендерсона-Гассельбаха выглядит так:

.

Подставив физиологическое значение  и значение рН крови в норме, равное 7,4, получим:

.

Отсюда:



Таким образом, соотношение концентраций Na2HPO4 и NaH2PO4 в фосфатной буферной системе крови приблизительно равно 4, поэтому фосфатная буферная система имеет более высокую ёмкость по кислоте, чем по щёлочи и более эффективно нейтрализует кислые метаболиты плазмы крови, например молочную кислоту и продукты переработки мясной пищи:

НРО42− + HLac ⇄ Н2РО4− + Lac−

Образующееся в результате нейтрализации избыточное количест-во дигидрофосфат-иона H2PO4− выводится почками.

Однако, в отличие от гидрокарбонатной буферной системы, различия буферной емкости фосфатной системы по кислоте и по щёлочи не столь существенны. Эти величины составляют: Bк = 1−2 ммоль/л, Bщ = 0,5 ммоль/л.

Фосфатная буферная система менее мощная, чем гидрокарбонатная, что объясняется малым содержанием фосфатов в плазме крови. Фосфатная буферная система содержится также в тканях, особенно в почках, и внутри клеток, например, в эритроцитах.

3. Белковая буферная система.

Белковая буферная система представляет собой совокупность альбуминов и глобулинов − основных белков плазмы крови (~90%).

Изоэлектрические точки этих белков лежат в интервале значений рН 4,9-6,3, т. е. в слабокислой среде. Поэтому в физиологических условиях (при рН 7,4) белки находятся преимущественно в формах «белок-основание» и соль «белка-основания».

Соответствующее кислотно-основное равновесие:



смещено в сторону преобладания формы «белок-основание».

Буферная ёмкость, определяемая белками плазмы, зависит от концентрации белков, их вторичной и третичной структуры и числа свободных протонакцепторных групп. Эта система может нейтрализовать как кислые, так и основные продукты. Однако вследствие преобладания формы «белок-основание», её буферная ёмкость значительно выше по кислоте и составляет 10 ммоль/л для альбуминов
и 3 ммоль/л для глобулинов.

4. Аминокислотная буферная система.

Буферная ёмкость свободных аминокислот плазмы незначительна как по кислоте, так и по щелочи. Это связано с тем, что почти все аминокислоты имеют значения , заметно отличающиеся от 7,4. Поэтому при физиологическом значении рН 7,4 их мощность мала. Практически только одна аминокислота − гистидин ( = 6,0) − обладает значительным буферным действием при значениях рН, близких к рН плазмы.

Таким образом, мощность буферных систем плазмы уменьшается в ряду:



гидрокарбонатная > белковая > фосфатная > аминокислотная

**2.4.1.2. Эритроциты**

Во внутренней среде эритроцитов норме соответствует рН 7,25. Здесь также действуют гидрокарбонатная и фосфатная буферные системы. Однако их мощность отличается от таковой в плазме. Кроме того, в эритроцитах большую роль играет белковая система **гемоглобин-оксигемоглобин**, на долю которой приходится около 30% всей буферной ёмкости крови.

Гемоглобин является слабой кислотой ( = 8,2) и диссоци-ирует по уравнению:

HHb ⇄ H+ + Hb−

При физиологическом значении рН 7,25 этот процесс описывается уравнением Гендерсона-Гассельбаха:

,

из которого видно, что:

.

Таким образом, при рН 7,25 концентрация солевой формы гемоглобина (Hb−) значительно меньше, чем концентрация кислоты (HHb).

Система HHb/Hb− может активно нейтрализовать кислые и основные продукты метаболизма, однако обладает более высокой ёмкостью по щёлочи, чем по кислоте.

В лёгких гемоглобин окисляется кислородом. При этом образуется оксигемоглобин HHbО2:

HHb + O2 ⇄ HHbО2,

который переносится артериальной кровью в капиллярные сосуды, откуда кислород попадает в ткани.

Оксигемоглобин − слабая кислота ( = 6,95), но существенно более сильная, чем гемоглобин ( = 8,2). При физиологическом значении рН = 7,25 кислотно-основному равновесию:

HHbО2 ⇄ H+ + HbО2−

соответствует уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

.

Отсюда можно заключить, что С(HbО2−)/С(HHbО2) = 2:1 и доля продиссоциировавших молекул HHbО2 составляет примерно 65%.

При добавлении кислот ионы H+ в первую очередь нейтрализуются анионами гемоглобина Hb−:

Hb− + H+ ⇄ HHb,

так как они имеют большее сродство к протону, чем ионы HbO2−.

При действии оснований в первую очередь реагирует более сильная кислота оксигемоглобин HHbO2:

HHbO2 + OH− ⇄ HbO2− + H2O,

однако и кислота гемоглобин также участвует в нейтрализации поступающих в кровь ионов OH−:

HHb + OH− ⇄ Hb− + H2O.

Система гемоглобин-оксигемоглобин играет важную роль как в процессе дыхания (транспортная функция по переносу кислорода к тканям и органам и удалению из них метаболического СО2), так и в поддержании постоянства рН внутри эритроцитов, а в результате и в крови в целом.

В организме человека взаимодействие всех буферных систем гармонизировано. Так, в эритроцитах гемоглобин-оксигемоглобино-вая буферная система тесно связана с гидрокарбонатной буферной системой. Поскольку внутри эритроцитов рН 7,25, то соотношение концентраций соли (НСО3−) и кислоты Н2СО3 здесь несколько меньше, чем в плазме крови. Действительно, из уравнения Гендерсона-Гассельбаха следует, что в эритроцитах C(НСО3−)/С(Н2СО3) = 14:1. Тем не менее, несмотря на то, что буферная ёмкость этой системы по кислоте внутри эритроцитов несколько меньше, чем в плазме, она эффективно поддерживает постоянство рН.

Фосфатная буферная система играет в форменных элементах крови гораздо более важную роль, чем в плазме. Прежде всего, это связано с тем, что в эритроцитах содержится большое количество неорганических фосфатов, главным образом, KH2PO4 и K2HPO4. Кроме того, большую роль в поддержании постоянства рН имеют эфиры фосфорных кислот − главным образом, фосфолипиды, составляющие основу мембран эритроцитов.

Фосфолипиды являются относительно слабыми кислотами. Значения  фосфатных групп находятся в пределах от 6,8 до 7,2. Следовательно, при физиологическом значении рН 7,25 фосфолипиды мембран эритроцитов находятся как в виде неионизированных, так и в виде ионизированных форм, т.е. в виде слабой кислоты и ее соли. При этом соотношение концентраций соли и кислоты приблизительно составляет (1,5−4):1. Таким образом, сама мембрана эритроцитов обладает буферным действием и поддерживает постоянство рН внутренней среды эритроцитов.

В случаях, когда буферная и выделительная защита организма исчерпывает свои возможности и развивается тяжёлая форма ацидоза (алкалоза), прибегают к медикаментозной коррекции этих нарушений. Так, при газовой форме ацидоза внутривенно вводят препараты основного характера, представляющие собой соли слабых кислот: 4%-й раствор NaHCO3, раствор натриевой соли лимонной кислоты − цитрат натрия (Na3Cit) и др., которые нейтрализуют избыточную кислотность, связывая ионы H+ в слабые кислоты:

H+ + HCO3−  H2CO3  H2O + CO2

Ликвидацию метаболической формы ацидоза также проводят путем введения солей слабых кислот и других препаратов, обладающих свойством проходить через фосфолипидные мембраны.

При алкалозе вводят растворы слабых кислот, например, 4%-й раствор аскорбиновой кислоты.

Однако перечисленные методы медикаментозного вмешательства не имеют, строго говоря, лечебного эффекта: они позволяют лишь «выиграть время» для установления причин возникновения отклонений и назначения курса лечения или профилактики.

**2.4.2. Буферные системы слюны**

Поддержание постоянства pH слюны в пределах нормы
(6,35-6,85) обеспечивается, главным образом, тремя буферными системами: гидрокарбонатной, фосфатной и белковой. Главную роль в нейтрализации веществ с кислотными или оснóвными свойствами играет гидрокарбонатная буферная система, которая обеспечивает 80% буферной ёмкости слюны. Второй по значимости является фосфатная система, третьей − белковая. Буферная ёмкость слюны может варьировать и зависит от характера питания, состояния желудочно-кишечного тракта и других факторов.

**Ситуационная задача №2**

Клинические исследования состояния роженицы показали, что в результате интоксикации концентрация ионов HCO3− в плазме крови снизилось до 20,7 ммоль/л. Требуется определить, к какому отклонению pH плазмы крови от нормы приведет это изменение и предложить способ восстановления кислотно-щелочного гомеостаза плазмы крови пациентки.

**Решение.**

Так как внутренняя интоксикация не может повлиять на парциальное давление CO2, то примем его равным норме, т. е.
40 мм рт. ст. В указанных условиях pH плазмы крови можно рассчитать по уравнению (11), приняв S(CO2) = 0,03 ммоль/(л·мм рт. ст.):



Полученный результат показывает, что pH плазмы крови несколько ниже нормы и можно диагностировать лёгкую форму ацидоза крови. Временно восстановить кислотно-щелочной гомеостаз можно внутривенным введением 4% раствора гидрокарбоната натрия.

**Примеры решения задач**

**Задача № 1**

Вычислить рН буферного раствора, в 100 мл которого содержится 1,2 г уксусной кислоты и 5,88 г ацетата калия, если для уксусной кислоты  = 4,74.

**Решение.**

Молярные концентрации кислоты и соли в буферном растворе равны:

;

.

Подставив эти значения в уравнение (7), получим:



**Задача № 2**

Рассчитать рН буферной смеси, если для её приготовления были взяты растворы муравьиной кислоты и формиата натрия одинаковой молярной концентрации в соотношении 7:3. (НСООН) = 1,8⋅10−4.

**Решение.**

Так как молярные концентрации кислоты и соли равны, то при расчёте pH по формуле (5) можно использовать только объёмное соотношение компонентов:

.

**Задача № 3**

Рассчитать значение pH буферного раствора, полученного при сливании 20 мл раствора аммиачной воды с С(NH3·H2O) = 0,02 моль/л и 10 мл раствора хлорида аммония с С(NH4Cl) = 0,01 моль/л.
(NH3·H2O) = 1,8·10−5. Найти рН буфера, разбавленного в 5 раз.

**Решение.**

В случае буферной системы II типа pH раствора рассчитывают по уравнению (6′):

.

Подставив соответствующие значения, получим:

.

При разбавлении рН буферных растворов не изменяется. Следовательно, рН буферного раствора, разбавленного в 5 раз, будет равен 9,86.

**Задача № 4**

Буферный раствор получен сливанием 100 мл раствора СН3СООН с С(СН3СООН) = 0,02 моль/л и 50 мл раствора CH3COONa с С(CH3COONa) = 0,01 моль/л. (СН3СООН) = 1,8⋅10−5. Рассчитать:

а) рН полученного буфера;

б) изменение рН буфера при добавлении 5 мл раствора HCl c C(HCl) = 0,01 моль/л.

в) буферную ёмкость раствора по щёлочи.

# **Решение.**

Для расчёта рН полученного буфера воспользуемся формулой (5):



При добавлении кислоты протекает реакция:

СН3СОONa + HCl  CH3COOH + NaCl,

в результате которой изменяются количества компонентов буферной системы.

С учетом соотношения n(*x*) = C(*x*)⋅V(*x*) уравнение (7) может быть представлено в виде:

.

Так как количества прореагировавших и образовавшихся веществ равны, то изменение количеств кислоты и соли в буферном растворе составит одну и ту же величину *x*:

,

.

В исходной буферной смеси количества компонентов составляют:

;

.

Найдем величину *x*:

.

Отсюда:

.

Таким образом, разность значений рН составит , т.е. изменение рН пренебрежимо мало.

Буферная ёмкость раствора по щёлочи определяется количеством эквивалента щелочи n(*x*) (для однокислотного основания − n(*x*)), добавление которого к 1 л раствора увеличивает pH раствора на 1 единицу.

Следовательно, после добавления NaOH:

.

При добавлении щёлочи протекает реакция:

СН3СОOH + NaOH  CH3COONa + H2O,

в результате которой изменяется количество компонентов буферного раствора:

;

;

,

где *x* − количество NaOH.

Отсюда:

;

;

.

Решая полученное уравнение, получим: *x* ≈ 1,3 ммоль.

Подставляя значения n(NaOH) = 1,3 ммоль, V(буфера) = 0,15 л и ΔpH = 1 в уравнение (9), получим:



**Задача № 5**

Рассчитать объёмы растворов Na2HPO4 и NaH2PO4 одинаковой молярной концентрации, которые необходимо взять для приготовления 300 мл буферного раствора с pH = 7,5. Для фосфорной кислоты:  = 7,6⋅10−3;  = 6,2⋅10−8,  = 3,3⋅10−13.

**Решение.**

В фосфатном буферном растворе протолитическое равновесие имеет вид:

H2PO4– ⇄ HPO42− + H+,

поэтому с учётом равных концентраций компонентов уравнение (5) запишется:



Подставляя значения pH и , получим:



Отсюда:



Решая систему уравнений:



получим: V0(Na2HPO4) = 200 мл и V0(NaH2PO4) = 100 мл.

**Задача № 6**

Найти объём раствора ацетата калия с С(CH3COOK) = 0,04 моль/л, который надо добавить к 500 мл раствора уксусной кислоты с С(CH3COOH) = 0,1 моль/л, чтобы получить буферный раствор с рН = 3,74, если (СН3СООН) = 4,74.

**Решение.**

Используя уравнение (7), получим:

.

Отсюда:

;



**Задача № 7**

Найти массу гидрофосфата калия, которую надо добавить к 1500 мл раствора дигидрофосфата калия с С(KH2PО4) = 0,4 моль/л, чтобы приготовить буферный раствор c рН = 6,5. (H2PO4−) = 7,2.

**Решение.**

В данном случае формула (5) принимает вид:

.

Отсюда:





**Задача № 8**

Буферный раствор приготовили смешиванием 50 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и 80 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 0,05 моль/л. Определить рН полученного раствора, если (СН3СООН) = 4,74.

**Решение.**

В процессе приготовления раствора протекает реакция нейтрализации кислоты щёлочью:

СН3СООН + KOH  CH3COOK + H2O

Количества взятых для реакции реагентов составляют:

;



Количества прореагировавших между собой реагентов равны, поэтому количество оставшейся после реакции кислоты:

.

Количество образовавшейся соли равно количеству прореагировавшего реагента и составляет 0,004 моль.

Используя уравнение (5), получаем:



**Задача № 9**

Найти объём раствора гидроксида калия с концентрацией 0,05 моль/л, который надо прилить к 50 мл раствора муравьиной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, чтобы получить буферный раствор с рН = 4. (НСООН) = 1,8∙10−4.

**Решение.**

Используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха получаем:

.

Следовательно:

.

Количества взятых для реакции реагентов составляют:

;



Количество прореагировавших реагентов равны между собой, поэтому количество оставшейся после реакции кислоты:

.

Количество образовавшейся соли равно количеству прореагировавшего реагента и составляет 0,05*х* моль.

Таким образом:

.

Решая уравнение, получаем:

;



**Задача № 10**

На титрование 50 мл буферного раствора с рН = 7,0 в присутствии индикатора HInd с = 8,5 израсходовано 2 мл раствора NaOH с С(NaOH) = 0,8 моль/л. Вычислить буферную ёмкость раствора.

**Решение.**

В соответствии с теорией кислотно-основных индикаторов, в точке перехода окраски индикатора рН = (HInd), т. е. рН = 8,5 после добавления NaOH.

Тогда:

**Задача № 11**

11. Буферная ёмкость гидрокарбонатной буферной системы по щёлочи составляет 20 ммоль/л. Найти изменение pH буфера при добавлении к 100 мл буферного раствора 10 мл раствора KOH с С(KOH) = 0,1 моль/л.

**Решение.**

Изменение pH буфера найдем по формуле (9):

.

**Задача № 12**

На титрование 50 мл фосфатного буфера, содержащего равные количества Na2HPO4 и NaH2PO4, в присутствии индикатора HInd с  = 8,5 затрачено 2 мл раствора NaOH с С(NaOH) = 0,65 моль/л. Вычислить буферную ёмкость раствора, если (H2PO4−) = 7,2.

**Решение.**

Значение рН буфера до титрования найдем по уравнению Гендерсона-Гассельбаха. Поскольку количества компонентов равны:

.

В соответствии с теорией кислотно-основных индикаторов, в точке перехода окраски индикатора рН = (HInd), т.е. рН = 8,5 после добавления NaOH.

Тогда:

.

**Задача № 13**

Рассчитать буферную ёмкость крови, если добавление к 50 мл крови 20 мл раствора HCl c C(HCl) = 0,05 моль/л вызвало снижение pH крови от 7,4 до 7,0.

**Решение.**

Буферную ёмкость крови по кислоте рассчитаем по формуле (8):



**Задача № 14**

Определить, какие изменения произойдут в плазме крови человека, если парциальное давление СО2 над кровью увеличится на 10 мм рт. ст. по сравнению с нормой. Норме соответствуют значения: pH = 7,4; С(НСО3−) = 24 ммоль/л; P(CO2) = 40 мм рт. ст. Физиологическое значение  составляет 6,1.

**Решение.**

Самая мощная буферная система плазмы крови − гидрокарбонатная. Она первой реагирует на изменения, происходящие в плазме крови и в эритроцитах. Таким образом, pH плазмы крови в указанных условиях можно рассчитать по уравнению (11):

.

Незначительное снижение pH плазмы крови по сравнению с нормой свидетельствует о газовой (дыхательной) форме ацидоза.

**Задача № 15**

Определить, какого типа буферная система находится в растворе валина, 1 л которого содержит 0,2 моль катионной формы и 0,4 моль биполярной формы. Рассчитать pH раствора, если для валина , .

**Решение.**

В данном случае раствор валина представляет собой буферную систему I типа: катионная форма является слабой кислотой, а биполярный ион − сопряжённым основанием. Равновесию между катионной и биполярной формами валина отвечает константа , поэтому уравнение Гендерсона-Гассельбаха имеет вид:



**Задача № 16**

Определить, какого типа буферная система образуется при добавлении к 50 мл раствора аланина с молярной концентрацией 0,1 моль/л 20 мл раствора NaOH с С(NaOH) = 0,05 моль/л. Рассчитать рН раствора, если для аланина , .

**Решение.**

В водном растворе аланин присутствует преимущественно в виде биполярного иона. При добавлении щелочи от группы −NH3+ биполярного иона аланина отщепляется протон и образуется форма «белок-основание»:



Таким образом, образуется буферная система II типа − слабое основание и его катион В/ВН+.

Количества взятых для реакции реагентов составляют:

;



Количества прореагировавших между собой реагентов равны, поэтому количество аланина в форме биполярного иона (кислоты в уравнении Гендерсона-Гассельбаха) равно:

.

а количество сопряжённого основания (формы «белок-основание»):

.

Равновесию соль «белка-основания»  «белок-основание» соответствует константа  = 9,7, поэтому уравнение Гендерсона-Гассельбаха запишется:



**Задача № 17**

Найти соотношение форм глутамина при физиологических условиях (рН = 7,4), если для этой α-аминокислоты:  = 2,2;
 = 9,1. Проявляет ли в этих условиях раствор глутамина буферное действие?

**Решение.**

Найдем величину pI глутамина:

.

Так как pH > pI, то в растворе присутствуют анионная («белок-основание») и биполярная (соль «белка-основания») формы (буферная система II типа). Их соотношение определяется по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:



.

Таким образом, соотношение форм аминокислоты составляет 50:1. При таком соотношении количеств компонентов система буферного действия не проявляет.

**Вопросы для самоконтроля**

1. Что такое буферная система?

2. Что такое буферный раствор?

3. Что называется буферным действием?

4. Какие вам известны типы буферных систем? Приведите примеры.

5. Какие компоненты содержат буферные системы с точки зрения протолитической теории?

6. В чем заключается механизм действия буферных систем? Рассмотрите в качестве примеров ацетатную и аммонийную буферные системы.

7. Что называется буферной ёмкостью? От каких факторов зависит буферная ёмкость?

8. Как определяют величины буферной ёмкости по кислоте () и по щёлочи ()? Для известных вам буферных систем укажите компонент, определяющий буферную ёмкость раствора по кислоте (по щёлочи).

9. Запишите уравнение Гендерсона-Гассельбаха в общем виде, а также для ацетатной, гидрокарбонатной, фосфатной и аммонийной буферных систем.

10. От чего зависит величина рН буферных растворов?

11. Что такое зона буферного действия? Как она определяется?

12. Какие буферные системы поддерживают постоянство кислотно-основного равновесия плазмы крови? Какова их буферная ёмкость по кислоте и по щёлочи?

13. Какие буферные системы поддерживают постоянство кислотно-основного равновесия внутри эритроцитов? Какова их буферная ёмкость по кислоте и по щёлочи?

14. Что такое алкалоз и ацидоз? Как можно ликвидировать газовую и метаболическую формы ацидоза?

15. Какие количественные показатели характеризуют буферные свойства крови?

16. К 10 мл ацетатного буфера с рН = 6 добавили 90 мл воды. Чему равен рН раствора после разбавления? Изменилась ли буферная ёмкость системы после добавления воды?

17. Ацетатные буферные системы получены смешиванием:

1) 1 мл раствора кислоты с С(к-та) = 0,1 моль/л и 9 мл раствора соли с С(соль) = 0,1 моль/л;

2) 1 мл раствора кислоты с С(к-та) = 0,01 моль/л и 9 мл раствора соли с С(соль) = 0,01 моль/л.

Будет ли различаться окраска растворов при добавлении индикатора метилрот?

18. Для приготовления буферных растворов использовали:

1) 7 мл раствора NН3·Н2О с С(NH3·Н2О) = 0,2 моль/л и 3 мл раствора NН4С1 с С(NH4Cl) = 0,2 моль/л);

2) 5 мл раствора NН3·Н2О с С(NН3·Н2О) = 0,2 моль/л и 5 мл раствора NH4C1 с С(NH4Cl) = 0,2 моль/л.

Какой из приготовленных растворов имеет большую буферную ёмкость?

19. Можно ли приготовить буферную смесь:

1) аммонийную с рН = 7; 9; 11, если (NH3·H2O) = 1,8·10−5;

2) ацетатную с рН = 2; 4; 8, если (СН3СООН) = 1,8·10−5;

3) гидрокарбонатную с рН=5;7;9, если (Н2СО3) = 4,5·10−7;

4) фосфатную буферную смесь с рН = 1; 4; 7, если

 (H2PO4−) = 6,3·10−8.

20. Исходные растворы компонентов аммонийной буферной системы одинаковой молярной концентрации смешаны в следующих соотношениях:

|  |  |
| --- | --- |
| Состав буферного раствора | Объёмные соотношения компонентов буферного раствора |
| раствор I | раствор II | раствор III |
| NH3∙H2O | 1 | 5 | 7 |
| NH4Cl | 9 | 5 | 3 |

Не прибегая к расчётам, определить, в каком из трёх буферных растворов будет наблюдаться:

1) наибольшее значение рН;

2) максимальная буферная ёмкость;

3) наибольшая буферная ёмкость по щелочи.

**Варианты задач для самостоятельного решения**

**Вариант № 1**

1. Фосфатный буфер приготовили, смешав 20 мл раствора NaH2PO4 с С(NaH2PO4) = 0,01 моль/л и 30 мл раствора Na2HPO4 с С(Na2HPO4) = 0,03 моль/л. Рассчитать рН полученного раствора, если (Н2РО4−) = 6,3∙10−8.

2. Определить, в каком объёмном соотношении следует смешать растворы аммиачной воды и хлорида аммония одинаковой молярной концентрации, чтобы получить буферный раствор с рН = 10, если
(NH3·H2O) = 1,85·10−5.

3. На титрование 20 мл буферного раствора с рН = 7 в присут-ствии индикатора HInd () было затрачено 10 мл раствора кислоты с С(HCl) = 0,02 моль/л. Рассчитать буферную ёмкость раствора по кислоте.

4. Определить, какого типа буферная система находится в растворе глицина, 1 л которого содержит 0,3 моль катионной формы и 0,15 моль биполярной формы. Рассчитать pH раствора, если для глицина , .

**Вариант №2**

1. Рассчитать pH аммонийного буфера, полученного при сливании 50 мл раствора аммиака с С(NН3·H2O) = 0,01 моль/л и 25 мл раствора NН4Cl с С(NН4Cl) = 0,015 моль/л, если (NH3·H2O) = 1,85·10−5.

2. Определить, в каком объёмном соотношении следует смешать растворы уксусной кислоты с С(СН3СООН) = 0,05 моль/л и ацетата натрия с С(CH3COONa) = 0,1 моль/л, чтобы получить буферную смесь с рН = 5. (СН3СООН) = 1,85∙10−5.

3. На титрование 20 мл фосфатного буфера, содержащего компоненты в равных концентрациях, в присутствии HInd c  было израсходовано 30 мл раствора щёлочи с С(KОН) = 0,01 моль/л. Вычислить буферную ёмкость раствора, если (Н2РО4−) = 6,3∙10−8.

4. Определить, какого типа буферная система образуется при добавлении к 100 мл раствора лейцина с молярной концентрацией 0,1 моль/л 5 мл раствора KOH с С(KOH) = 0,5 моль/л. Рассчитать рН раствора, если для лейцина , .

**Вариант №3**

1. Рассчитать рН ацетатного буфера, полученного при сливании 40 мл CH3COONa с С(CH3COONa) = 0,02 моль/л и 10 мл СН3СООН с С(СН3СООН) = 0,01 моль/л. (СН3СООН) = 1,85⋅10−5.

2 Найти концентрацию раствора хлорида аммония, который надо добавить к равному объёму раствора аммиака с концентрацией 0,1 моль/л, чтобы получить буфер с рН = 9. (NH3·H2O) = 1,85·10−5.

3. Рассчитать буферную ёмкость крови по щелочи, если при добавлении 1 мл раствора щелочи с С(KOH) = 0,05 моль/л к 100 мл крови рН крови возрастает от 7,36 до 7,60.

4. Найти соотношение форм серина при рН = 8,5, если для этой
α-аминокислоты:  = 2,2;  = 9,2. Проявляет ли в этих условиях раствор серина буферное действие?

**Вариант №4**

1. Вычислить рН буферного раствора, в котором содержится 5,72 г NaH2PO4 и 11,36 г Na2HPO4. (Н2РО4−) = 6,3⋅10−8.

2. Необходимо приготовить буферный раствор с рН = 5,3. В лаборатории имеются растворы кислот: уксусной ( = 1,85∙10−5), бензойной ( = 6,6∙10−5) и муравьиной ( = 1,77∙10−4) одинаковой концентрации, которая равна 0,01 моль/л. Какую кислоту следует взять для приготовления буфера? Найти объём раствора гидроксида калия с концентрацией 0,05 моль/л, который необходимо прилить к 100 мл раствора кислоты, чтобы получить требуемый буфер.

3. На титрование 10 мл ацетатного буфера с рН = 5 в присутствии фенолфталеина () израсходовано 15 мл раствора щёлочи с С(KOH) = 0,01 моль/л. Рассчитать буферную ёмкость раствора по щёлочи.

4. Определить, какого типа буферная система находится в растворе треонина, 1 л которого содержит 0,75 моль анионной формы и 0,25 моль биполярной формы. Рассчитать pH раствора, если для треонина , .

**Вариант №5**

1. Вычислить рН буфера, полученного при сливании 10 мл раствора NaH2PO4 с С(NaH2PO4) = 0,01 моль/л и 20 мл раствора Na2HPO4 с С(Na2HPO4) = 0,02 моль/л. (Н2РО4−) = 6,3⋅10−8.

2. Найти объём раствора гидроксида натрия с С(NaOH) = 0,01 моль/л, который надо добавить к 200 мл раствора муравьиной кислоты с С(HCOOH) = 0,05 моль/л, чтобы получить буферный раствор с рН = 4. (НСООН) = 1,77∙10−4.

3. Буферная ёмкость крови по кислоте составляет 50 ммоль/л. Вычислить рН крови, к 100 мл которой добавлено 3,6 мл раствора соляной кислоты с С(HCl) = 0,05 моль/л. Исходное значение рН крови 7,36.

4. Определить, какого типа буферная система образуется при добавлении к 100 мл раствора глутамина с молярной концентрацией 0,1 моль/л 10 мл раствора HCl с С(HCl) = 0,5 моль/л. Рассчитать рН раствора, если для глутамина , .

**Вариант №6**

1. Вычислить рН аммонийного буфера, полученного смешением 20 мл раствора аммиака с (NH3·Н2О) = 0,05 моль/л и 80 мл раствора хлорида аммония с С(NН4Cl) = 0,02 моль/л. (NH3·Н2О) = 1,85⋅10−5.

2. Найти объём раствора KOH c C(KOH) = 0,1 моль/л, который надо добавить к 100 мл 0,05 моль/л раствора уксусной кислоты с С(CH3COOH) = 0,05 моль/л, чтобы получить буферный раствор с рН = 4,5. (СН3СООН) = 1,85⋅10−5.

3. Определить объём буферного раствора c  = 12,5 ммоль/л, использованного при титровании, если для увеличения его рН на две единицы потребовалось 0,05 л раствора KOH с С(KОН) = 0,1 моль/л.

4. Найти соотношение форм аспарагина при рН = 2,5, если для этой α-аминокислоты:  = 2,0;  = 8,8. Проявляет ли в этих условиях раствор аспарагина буферное действие?

**Вариант №7**

1. Рассчитать, в каком объёмном соотношении следует смешать растворы Na2HPO4 и NaH2PO4 одинаковой молярной концентрации, чтобы получить буфер с рН = 8. (Н2РО4−) = 6,3⋅10−8.

2. Необходимо приготовить буферный раствор с рН = 5. В лаборатории имеются растворы кислот: угольной ( = 6,35), уксусной ( = 4,73) и муравьиной ( = 3,75) одинаковой концентрации, которая равна 0,01 моль/л. Какую кислоту следует взять для приготовления буфера? Найти объём раствора гидроксида натрия с С(NaOH) = 0,01 моль/л, который надо прилить к 100 мл раствора этой кислоты с концентрацией 0,05 моль/л, чтобы получить буфер с требуемым значением рН.

3. Установлено, что при добавлении к 50 мл крови 0,5 мл раствора щёлочи с С(NaOH) = 0,05 моль/л рН крови возрастает от 7,36 до 7,5. Рассчитать буферную ёмкость крови по щёлочи (в ммоль/л).

4. Определить, какого типа буферная система находится в растворе изолейцина, 1 л которого содержит 0,25 моль катионной формы и 0,5 моль биполярной формы. Рассчитать pH раствора, если для изолейцина , .

**Вариант №8**

1. Определить, как измененится кислотность плазмы крови человека, если парциальное давление СО2 над кровью уменьшится на 10 мм рт. ст. по сравнению с нормой. Норме соответствуют значе-ния: pH = 7,4; С(НСО3−) = 26 ммоль/л; P(CO2) = 40 мм рт. ст. Физио-логическое значение  составляет 6,1.

2. Найти объём раствора гидрофосфата калия с концентрацией 0,01 моль/л, который следует прилить к 50 мл раствора дигидрофосфата калия с концентрацией 0,05 моль/л, чтобы получить буферный раствор с рН = 7. (Н2РО4−) = 7,2.

3. Вычислить буферную ёмкость ацетатного буфера, рН которого равен 5, если на титрование 15 мл этого буфера в присутствии фенолфталеина ( = 8,5) потребовалось 20 мл раствора щёлочи с С(NaOH) = 0,02 моль/л.

4. Определить, какого типа буферная система образуется при добавлении к 50 мл раствора метионина с молярной концентрацией 0,2 моль/л 4 мл раствора NaOH с С(NaOH) = 0,25 моль/л. Рассчитать рН раствора, если для метионина , .

**Вариант №9**

1. Рассчитать рН аммонийного буфера, полученного добавлением к 100 мл раствора NH3 с концентрацией 0,05 моль/л 40 мл раствора HCl c концентрацией 0,04 моль/л. (NH3⋅Н2О) = 1,85⋅10−5.

2. Определить объём раствора гидрофосфата калия с молярной концентрацией 0,06 моль/л, который следует добавить к 750 мл раствора дигидрофосфата калия с молярной концентрацией 0,075 моль/л, чтобы в системе установился рН = 6,2, если (H2PO4−) = 6,3·10−8.

3. Определить, в каком соотношении были смешаны раствор уксусной кислоты с С(CH3COOH) = 0,05 моль/л и раствор ацетата калия с С(CH3COOK) = 0,1 моль/л, если на титрование 10 мл этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина ( = 8,5) было затрачено 7 мл раствора щёлочи с С(KOH) = 0,1 моль/л и буферная ёмкость составила 20 ммоль/л. (СН3СООН) = 4,73.

4. Найти соотношение форм пролина при рН = 10, если для этой α-аминокислоты:  = 2,0;  = 10,6. Проявляет ли в этих условиях раствор пролина буферное действие?

**Вариант №10**

1. Вычислить рН буферного раствора, в котором содержится 3,6 г уксусной кислоты и 8,2 г ацетата натрия. (СН3СООН) = 1,85⋅10−5.

2. Рассчитать объём раствора хлорида аммония с С(NН4Cl) = 0,01 моль/л, который следует добавить к 400 мл раствора аммиачной воды с С(NH3·H2O) = 0,025 моль/л, чтобы рН полученного раствора стал равен 9,26. (NH3·H2O) = 1,8·10−5.

3. Найти объём раствора KOH c C(KOH) = 0,1 моль/л, который надо добавить к 6 л крови, чтобы увеличить её рН на единицу. Буферную ёмкость крови по щелочи принять равной 15 ммоль/л.

4. Определить, какого типа буферная система находится в растворе триптофана, 1 л которого содержит 0,25 моль анионной формы и 0,75 моль биполярной формы. Рассчитать pH раствора, если для триптофана , .

**Вариант №11**

1. Рассчитать рН буферного раствора, полученного добавлением к 50 мл раствора уксусной кислоты с С(СН3СООН) = 0,1 моль/л 30 мл раствора гидроксида калия c C(KOH) = 0,15 моль/л. (СН3СООН) = 1,85⋅10−5.

2. Определить, в каком объёмном соотношении надо смешать растворы Na2HPO4 с концентрацией 0,05 моль/л и NaH2PО4 с концентрацией 0,1 моль/л, чтобы получить буфер с pH = 8, если (Н2РО4−) = 6,3·10−8

3. Найти объём раствора щелочи c C(KOH) = 0,1 моль/л, который надо добавить к 1 л формиатного буферного раствора, чтобы изменить его рН на 1, если на титрование 5 мл этого раствора с рН = 4 в присутствии индикатора фенофталеина ( = 8,5) было затрачено 9 мл раствора щёлочи c C(KOH) = 0,05 моль/л.

4. Определить, какого типа буферная система образуется при добавлении к 75 мл раствора фенилаланина с молярной концентрацией 0,2 моль/л 30 мл раствора HCl с С(HCl) = 0,1 моль/л. Рассчитать рН раствора, если для фенилаланина , .

**Вариант №12**

1. Рассчитать, в каком объёмном соотношении следует смешать растворы уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и ацетата натрия с концентрацией 0,2 моль/л, чтобы получить буфер с рН = 4. Кa(СН3СООН) = 1,85⋅10−5.

2. Вычислить парциальное давление CO2 (в кПа), которое необходимо создать над раствором, содержащим 12,2 г NaHCO3 в 1 л раствора, чтобы приготовить буферный раствор с pH = 6, если

(H2CO3) = 6,36, S(CO2) = 0,033 ммоль/(л·мм рт.ст.).

3. Найти объём раствора соляной кислоты с C(HCl) = 0,1 моль/л, который надо добавить к 5 л крови, чтобы изменить её рН с 7,55 до 7,45. Буферную ёмкость крови по кислоте принять равной 50 ммоль/л.

4. Найти соотношение форм треонина при рН = 3, если для этой α-аминокислоты:  = 2,6;  = 10,4. Проявляет ли в этих условиях раствор треонина буферное действие?

**Вариант №13**

1. Рассчитать рН аммонийного буфера, полученного смешением 60 мл раствора аммиака с С(NH3·Н2О) = 0,02 моль/л и 40 мл раствора NH4Cl с С(NH4Cl) = 0,01 моль/л. (NH3·Н2О) = 1,85·10−5.

2. Определить, в каком объёмном соотношении следует смешать растворы уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и ацетата натрия с концентрацией 0,2 моль/л, чтобы получить буферную смесь с рН = 5, если (СН3СООН) = 1,8·10−5.

3. Фосфатный буфер приготовили, смешав равные объёмы раствора NaH2PO4 c C(NaH2PO4) = 0,2 моль/л и раствора Na2HPO4 с C(Na2HPO4) = 0,1 моль/л. Найти буферную ёмкость этого раствора по кислоте, если на титрование 10 мл его с индикатором метиловым красным ( = 5,1) было затрачено 19,2 мл раствора соляной кислоты с C(HCl) = 0,05 моль/л. (Н2РО4−) = 6,3⋅10−8.

4. Определить, какого типа буферная система находится в растворе аланина, 1 л которого содержит 0,02 моль катионной формы и 0,1 моль биполярной формы. Рассчитать pH раствора, если для аланина: , .

**Вариант №14**

1. Найти массу хлорида аммония, которую надо добавить к 750 мл раствора аммиачной воды с С(NH3·Н2О) = 0,01 моль/л, чтобы получить буферный раствор с рН = 8,5, если (NH3·H2O) = 1,8·10−5.

2. Определить, в каком объёмном соотношении следует смешать растворы Na2HPO4 и NaH2PO4 одинаковой молярной концентрации, чтобы получить буферный раствор с рН = 7. (Н2РО4−) = 6,3⋅10−8.

3. Буферная ёмкость ацетатного раствора по щёлочи составляет 50 ммоль/л. Определить, в каком соотношении находятся в этом раст-воре уксусная кислота и ацетат натрия, если на титрование 10 мл этого раствора в присутствии индикатора фенолфталеина ( = 8,5) затрачено 15 мл раствора гидроксида калия с С(KOH) = 0,1 моль/л.

(СН3СООН) = 1,85∙10−5.

4. Определить, какого типа буферная система образуется при добавлении к 60 мл раствора серина с молярной концентрацией 0,1 моль/л 20 мл раствора KOH с С(KOH) = 0,05 моль/л. Рассчитать рН раствора, если для серина , .

**Вариант №15**

1. Вычислить рН буферного раствора, полученного смешением 20 мл раствора NaH2PO4 с С(NaH2PO4) = 0,1 моль/л и 40 мл раствора Na2HPO4 с С(Na2HPO4) = 0,2 моль/л. (Н2РО4−) = 6,3⋅10−8.

2. Найти массу ацетата натрия, которую надо добавить к 500 мл раствора уксусной кислоты с С(СН3СООН) = 0,01 моль/л, чтобы получить буферный раствор с рН = 5, если (СН3СООН) = 1,8·10−5.

3. Найти объём раствора гидроксида калия с молярной концент-рацией 0,1 моль/л, который надо добавить к 50 мл буферного раствора, имеющего  = 30 ммоль/л, чтобы увеличить его рН на 0,5.

4. Найти соотношение форм фенилаланина при рН = 7, если для этой α-аминокислоты:  = 1,8; . Проявляет ли в этих условиях раствор фенилаланина буферное действие?

**Вариант №16**

1. Определить рН буферного раствора, полученного добавлением 30 мл раствора гидроксида калия с С(KOH) = 0,05 моль/л, к 20 мл с С(СН3СООН) = 0,2 моль/л. (СН3СООН) = 1,8·10−5.

2. Найти массу гидрокарбоната натрия, которую надо добавить к 1500 мл раствора, парциальное давление CO2 над которым составляет 80 Па, чтобы получить буфер с рН = 7. (Н2СО3) = 4,5·10−7, S(CO2) = 0,033 ммоль/(л·мм рт. ст.).

3. Рассчитать буферную ёмкость (в ммоль/л) крови по щёлочи, если при добавлении к 50 мл крови 0,5 мл раствора гидроксида натрия с С(NaOH) = 0,05 моль/л рН крови увеличился от 7,36 до 7,5.

4. Определить, какого типа буферная система находится в растворе аспарагина, 1 л которого содержит 0,8 моль анионной формы и 0,5 моль биполярной формы. Рассчитать pH раствора, если для аспарагина , .

**Вариант №17**

1. Вычислить рН аммонийного буфера, полученного смешением 20 мл раствора аммиака и 80 мл раствора хлорида аммония, если растворы имели одинаковую молярную концентрацию.

(NH3·Н2О) = 1,85⋅10−5.

2. Вычислить объём раствора гидроксида калия с С(KOH) = 0,1 моль/л, который надо добавить к 50 мл раствора уксусной кислоты с С(СН3СООН) = 0,03 моль/л, чтобы образовался буферный раствор с рН = 5,2. (СН3СООН) = 1,85∙10−5.

3. К 20 мл фосфатного буфера, имеющего буферную ёмкость по кислоте 35 ммоль/л, добавили 1 мл раствора азотной кислоты с С(HNO3) = 0,1 моль/л. Определить изменение рН раствора.

4. Определить, какого типа буферная система образуется при добавлении к 250 мл раствора глутамина с молярной концентрацией 0,04 моль/л 60 мл раствора HCl с С(HCl) = 0,1 моль/л. Рассчитать рН раствора, если для глутамина , .

**Вариант №18**

1. Рассчитать рН ацетатного буфера, полученного путем сливания 20 мл раствора СН3СООН с С(СН3СООН) = 0,02 моль/л и 30 мл раствора CH3COONa с С(CH3COONa) = 0,01 моль/л, если
(СН3СООН) = 1,85⋅10−5.

2. Определить объём раствора Na2HPO4 с концентрацией 0,03 моль/л, который нужно добавить к 450 мл раствора NaH2PО4 с концентрацией 0,015 моль/л, чтобы в системе установился рН = 6,2, если (Н2РО4−) = 6,3⋅10−8.

3. Буферная ёмкость аммиачного буфера по кислоте составляет 40 ммоль/л. Найти соотношение компонентов буферного раствора, если на титрование 5 мл этого буфера в присутствии индикатора метилового красного ( = 5,1) было затрачено 16 мл раствора соляной кислоты с C(HCl) = 0,05 моль/л. (NH3·H2O) = 1,8·10−5.

4. Найти соотношение форм изолейцина при рН = 10, если для этой α-аминокислоты:  = 2,4;  = 9,7. Проявляет ли в этих условиях раствор изолейцина буферное действие?

1. Физический смысл криоскопической константы: она показывает на сколько градусов ниже кристаллизуется одномоляльный раствор любого нелетучего неэлектролита по сравнению с чистым растворителем. [↑](#footnote-ref-1)
2. Физический смысл эбулиоскопической константы: она показывает на сколько градусов выше закипает одномоляльный раствор любого нелетучего неэлектролита по сравнению с чистым растворителем. [↑](#footnote-ref-2)
3. Нетрудно видеть, что для R может быть предложена и другая размерность:$ \frac{Дж}{К∙моль}=\frac{Н∙м}{К∙моль}=\frac{Н∙м∙м^{2}}{м^{2}∙К∙моль}=\frac{Па∙м^{3}}{К∙моль}==\frac{кПа∙л}{К∙моль}$. [↑](#footnote-ref-3)
4. Молочная кислота − электролит средней силы, поэтому более точный расчёт величины α следует проводить по уравнению: 

Решая квадратное уравнение: получим: α ≈ 0,07 или 7%. [↑](#footnote-ref-4)
5. Значения криоскопических и эбулиоскопических констант, а также температуры кипения и кристаллизации растворителей, приведены в таблице 1 (стр. 4). [↑](#footnote-ref-5)