

---



УЧЕБНИК

---

А.И. Марахова

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Министерство науки и высшего образования РФ

Рекомендовано Координационным советом по области образования  
«Здравоохранение и медицинские науки» в качестве учебника для  
использования в образовательных учреждениях, реализующих основные  
профессиональные образовательные программы высшего образования уровня  
специалитета по направлению подготовки 33.05.01 «Фармация» и уровня  
магистратуры по направлению подготовки 33.04.01 «Промышленная фармация»

Регистрационный номер рецензии 1066 от 18 июня 2020 г.



Москва  
издательская группа  
«ГЭОТАР-Медиа»  
2020

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение . . . . .</b>	4
<b>Глава 1. Термодинамика . . . . .</b>	5
<b>Глава 2. Статистический подход к термодинамике, вероятность, энтропия. Обратимые и необратимые процессы. Второе начало термодинамики . . . . .</b>	31
<b>Глава 3. Термодинамические потенциалы . . . . .</b>	41
<b>Глава 4. Термодинамика химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции . . . . .</b>	49
<b>Глава 5. Гетерогенные равновесия. Правило фаз Гиббса . . . . .</b>	63
<b>Глава 6. Равновесия в бинарных гетерогенных системах. Диаграмма состояния неизоморфно кристаллизующихся смесей. Диаграмма плавкости с простой эвтектикой . . . . .</b>	75
<b>Глава 7. Растворы . . . . .</b>	82
<b>Глава 8. Разделение жидких смесей. Перегонка . . . . .</b>	90
<b>Глава 9. Ограниченно смешивающиеся жидкости. Экстракция . . . . .</b>	102
<b>Глава 10. Кислоты и основания . . . . .</b>	112
<b>Глава 11. Буферные системы . . . . .</b>	120
<b>Глава 12. Сильные электролиты. Электропроводность . . . . .</b>	134
<b>Глава 13. Использование электрохимических методов исследования для практических целей . . . . .</b>	150
<b>Глава 14. Электродвижущая сила и электродные потенциалы. Основные понятия . . . . .</b>	155
<b>Глава 15. Химическая кинетика . . . . .</b>	172
<b>Глава 16. Влияние температуры на скорость химической реакции . . . . .</b>	185
<b>Глава 17. Кинетика сложных химических реакций . . . . .</b>	192
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	226

# Глава 11

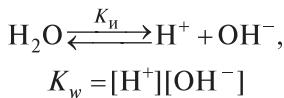
## **БУФЕРНЫЕ СИСТЕМЫ**

**Буферность** (буферное действие) — способность системы противостоять нарушению установившегося в ней равновесия при внешнем воздействии.

Внешними воздействиями могут быть изменения давления, температуры, разбавление, введение в систему новых веществ. Иными словами, системы с ярко выраженной инертностью можно считать буферными.

Высокая буферность делает управление равновесными концентрациями веществ более надежным, чем использование автоматических регуляторов. Существует целый ряд химических, биохимических, физиологических явлений, находящихся в конфликтной ситуации. С одной стороны, их естественное течение сопровождается поглощением или выделением протонов либо гидроксид-ионов, с другой — течение этих процессов требует постоянства pH среды.

Для поддержания постоянного во времени значения pH служат так называемые буферные растворы, действие которых сведено, по существу, к смешению равновесия процесса ионизации воды.



— ионное произведение воды.

Как известно,  $K_w = K_u = 10^{-14}$  для 20 °C.

Поскольку  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$  и  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,$$

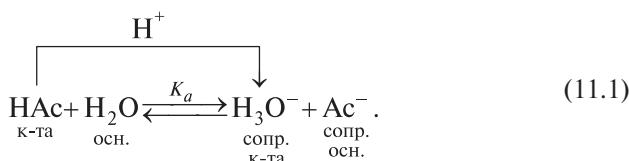
где pH — *водородный показатель*.

**Буферные системы в химии** — это смесь слабой кислоты и сопряженного ей сильного основания или, наоборот, сохраняющая постоянное значение pH при разбавлении или добавлении некоторых количеств сильных кислот и оснований.

**Пример:** ацетатный буфер  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ , для  $\text{pH} \approx 4 - 6$  (кислый); аммиачный буфер  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  для  $\text{pH} \approx 8 - 10$  (щелочной).

Зоной буферного действия называется интервал значений  $\text{pH}$ , в котором буферная система эффективна. Зона буферного действия определяется природой слабого электролита, а количественно — величиной константы ионизации. Зона буферного действия равна  $\text{p}K_a \pm 1$ . Механизм действия буфера рассмотрим на примере ацетатного буфера  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ .

Слабая кислота диссоциирует:



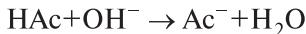
Сильный электролит диссоциирует нацело:



Если буферная система содержит эквимолярные количества  $\text{HAc}$  и  $\text{NaAc}$ , то равновесие (11.1) полностью смещено влево и буферное действие определяют кислота и основание  $\text{Ac}^-$ .

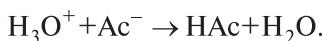
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Если к такой буферной системе добавить щелочь, способную изменить  $\text{pH}$  среды, то произойдет нейтрализация щелочи слабой кислотой по реакции:



(образуется слабый электролит — вода, поэтому реакция необратима). Очевидно, что продукты реакции нейтрализации ( $\text{Ac}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) не изменяют  $\text{pH}$  среды (без учета гидролиза).

При добавлении же сильной кислоты ионы водорода связываются ацетат-ионами (т.е. основанием), образующимися при диссоциации соли по реакции:



Таким образом, в результате связывания гидроксил-ионов или ионов водорода  $\text{pH}$  буферного раствора практически не изменяется.

## БУФЕРНОЕ УРАВНЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РН БУФЕРНОГО РАСТВОРА

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+];$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}.$$

Если концентрации НAc и NaAc обозначить как  $c_{\text{к-ты}}$  и  $c_{\text{соли}}$ , то, поскольку равновесие ионизации НAc при добавлении соли полностью смещено влево, а соль нацело диссоциирована, имеем:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{к-ты}}}{c_{\text{соли}}}.$$

Логарифмируем обе части уравнения, далее умножаем на  $-1$ , получим:

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ты}}}.$$

Поскольку  $[\text{Ac}^-] = c_{\text{соли}} = c_{\text{сопр.осн.}}$ , то

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{сопр.осн.}}}{c_{\text{к-ты}}} \quad (11.2)$$

— уравнение Гендерсона—Гассельбаха. Оно позволяет рассчитать pH буферной системы в зависимости от соотношения

$$\frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{к-ты}}}.$$

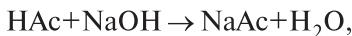
Из уравнения Гендерсона—Гассельбаха видно, что:

- pH буферного раствора не зависит от разведения, так как при разведении пропорционально изменяются концентрации соли и кислоты, т.е. pH не меняется;
- pH определяется природой слабой кислоты или природой слабого основания;
- pH зависит от соотношения концентраций кислоты и сопряженного основания.

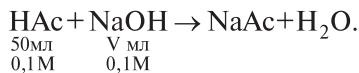
Из анализа уравнения 11.2 следует, что при  $C_{\text{сопр.осн.}} = C_{\text{к-ты}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$ , где  $K_a$  — константа. Этот факт используется для экспериментального определения констант ионизации слабых электролитов.

## ТИТРОВАНИЕ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ ПОРЕШАЕМ

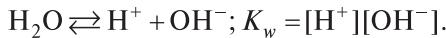
При титровании слабой кислоты сильным основанием образуется буферная система:



т.е. в растворе присутствуют  $\text{HAc}$  и  $\text{Ac}^-$



1.  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-; K_a[\text{HAc}] = [\text{H}^+][\text{Ac}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5};$



2.  $\text{pH}_{\text{исх.}} = -\lg[\text{H}^+];$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}]} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \text{ pH}_{\text{исх.}} = 2,88.$$

$$n_1 \left( \frac{1}{z} \text{ HA} \right) = n_2 \left( \frac{1}{z} \text{ NaOH} \right);$$

3. В точке эквивалентности:

$$c \left( \frac{1}{z} \text{ HAc} \right) \cdot V(\text{HAc}) = c \left( \frac{1}{z} \text{ NaOH} \right) \cdot V(\text{NaOH});$$

$0,1 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \cdot 50 \text{ мл} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot V(\text{NaOH}); V(\text{NaOH})_{\text{т.э.}} = 50 \text{ мл}$  (в точке эквивалентности). Суммарный объем в точке эквивалентности:

$$\sum V_{\text{т.э.}} = 50 \text{ мл} \cdot 2 = 100 \text{ мл.}$$

Определим значение  $\text{pH}$  в точке эквивалентности ( $\text{pH}_{\text{т.э.}}$ ):

$$[\text{Ac}^-] \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

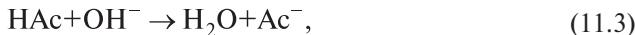
$$K_r = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 5,6 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-12};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{28 \cdot 10^{-12}} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH}_{\text{т.э.}} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 18 \cdot 10^{-10} = 8,75.$$

**4.** До точки эквивалентности (т.е.  $V(\text{OH}^-) < 50$  мл) на участке кривой титрования вся добавленная щелочь полностью нейтрализуется кислотой с образованием воды и  $[\text{Ac}^-]$  по уравнению:



$$\text{т.е. } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = [\text{Ac}]$$

Взаимодействие происходит в соответствии с законом эквивалентов, т.е.

$$n\left(\frac{1}{z} \text{HAc}\right) = n\left(\frac{1}{z} \text{OH}^-\right);$$

$$[\text{HAc}] = \frac{n(\text{HAc})_{\text{исх.}} - n(\text{HAc})_{\text{пропеар.}}}{\sum V} = \frac{50 \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}}{(50+V) \cdot 10^{-3}} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{Ac}^-] = \frac{n(\text{Ac}^-)}{\sum V} = \frac{0,1 \cdot V \cdot 10^{-3}}{(50+V) \cdot 10^{-3}} \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

$$K_a[\text{HAc}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]. \quad (11.4)$$

Подставляя значения  $[\text{HAc}]$  и  $[\text{OH}^-]$  в уравнение 11.4, получим:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a(50-V)}{V}. \quad (11.5)$$

По уравнению 11.4 рассчитываются значения  $\text{pH}$  буферной системы при добавлении щелочи  $V$  мл до точки эквивалентности.

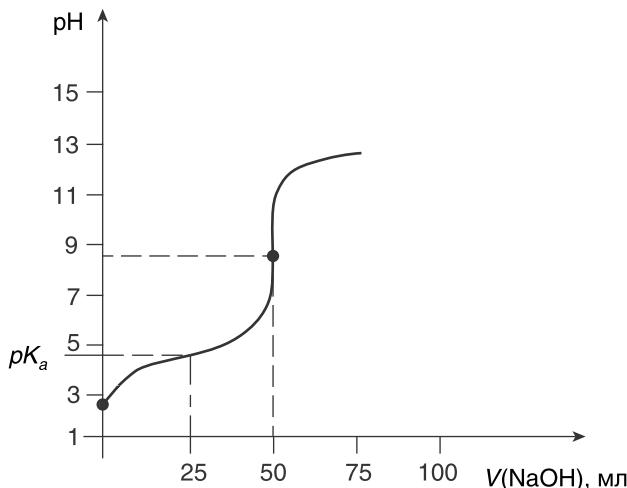
**5.** После точки эквивалентности (т.е.  $V(\text{OH}^-) > 50$  мл) при добавлении к щелочи сверх эквивалентного количества в растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ , концентрация которых определяется по отношению к точке эквивалентности, где все  $\text{OH}^-$  ионы нейтрализованы кислотой, т.е.

$$[\text{OH}^-] = \frac{n(\text{OH}^-)}{\sum V} = \frac{(V-50) \cdot 0,1 \cdot 10^{-3}}{(V+50) \cdot 10^{-3}}. \quad (11.6)$$

Концентрация  $[\text{H}^+]$  рассчитывается из ионного произведения воды:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}; \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Теперь можно построить кривую титрования в координатах  $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$ . Для этого вначале на график наносят характерные точки с координатами ( $V=0$ ,  $\text{pH}_{\text{исх.}}$ ) и ( $V_{\text{экв.}} = 50$  мл,  $\text{pH}_{\text{экв.}}$ ), а затем текущие значения  $V_{\text{OH}^-}$  и pH. При этом до точки эквивалентности  $V(\text{OH}^-) < 50$  мл пользуются уравнением 11.5, а после точки эквивалентности  $V(\text{OH}^-) > 50$  мл — уравнением 11.6. На рис. 11.1 представлена построенная кривая титрования для нашей задачи.



**Рис. 11.1.** Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием

## БУФЕРНАЯ ЕМКОСТЬ

Буферная емкость системы определяет, какое количество вещества эквивалентов сильной кислоты  $n_a \left( \frac{1}{z} \right)$  или щелочи  $n_b \left( \frac{1}{z} \right)$  нужно добавить к 1 л буферной системы, чтобы изменить pH на единицу, или

$$\beta = \frac{n_b}{V_{\text{буйф.р-ра}} \Delta \text{pH}}. \quad (11.7)$$

Буферная емкость  $\beta$  количественно характеризует эффективность действия данной буферной системы. Такое определение буферной емкости характеризует ее среднее значение, для получения которого необходимо оттитровать буферную систему.

Однако если есть кривая титрования (см. рис. 11.1), скажем, слабой кислоты щелочью (*b*), то всегда можно определить буферную емкость в любой точке титрования как производную

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH}. \quad (11.8)$$

Буферная емкость впервые использована Ван Слайком (1922). Иногда ее определяют как «обратный наклон». Этот термин имеет отношение к кривой титрования, наклон которой равен  $\frac{dpH}{dC_b}$ . Чтобы рассчитать значения буферной емкости при различных значениях pH, нужно продифференцировать  $c_b$  как функцию pH. Получим аналитическое выражение, которое в явном виде демонстрирует зависимость буферной емкости от различных факторов.

Пусть 1 л раствора содержит  $C_b$  (моль) NaOH,  $C_a$  (моль) HCl и  $c$  (моль) слабой кислоты, находящейся как в  $HA^-$ , так и в  $A^-$ -форме, соответствующих диссоциации слабого электролита по уравнению:



В водном растворе имеет место ионизация воды, характеризующаяся ионным произведением ( $K_w$ ):



Запишем условия равновесия:

$$[H^+][A^-] = K_a[HA]; \quad (11.11)$$

$$[H^+][OH^-] = K_w. \quad (11.12)$$

Очевидно, что условием материального баланса при любых значениях pH будет:

$$[Na^+] = c_b; \quad (11.13)$$

$$[Cl^-] = c_a; \quad (11.14)$$

$$[HA] + [A^-] = c. \quad (11.15)$$

Условие электронейтральности раствора определяет уравнение:

$$[H^+][Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [A^-]. \quad (11.16)$$

Нетрудно заметить, что шесть уравнений (11.11–16.11) содержат шесть неизвестных. Для определения буферной емкости нужно решить систему уравнений 11.11–11.16 относительно  $C_b$ .

Комбинация уравнений 11.11 и 11.16 дает:

$$[\text{A}^-] = \frac{cK_a}{K_a + [\text{H}^+]}. \quad (11.17)$$

Подставляя уравнения 11.12, 11.13, 11.14 и 11.15 в уравнение 11.16, получаем:

$$c_b = c_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] + \frac{cK_a}{K_a + [\text{H}^+]}. \quad (11.18)$$

Буферная емкость получается дифференцированием уравнения 11.18.

$$\beta = \frac{dc_b}{dp\text{H}} = -\frac{dC_b}{d\lg[\text{H}^+]} = \frac{-2,3\partial c_b}{\partial \ln[\text{H}^+]} = -2,3[\text{H}^+] \frac{dc_b}{d[\text{H}^+]}. \quad (11.19)$$

Дифференцируем уравнение 11.18 по  $[\text{H}^+]$ , полагая  $c_a = \text{const}$ :

$$\frac{\partial c_b}{\partial [\text{H}^+]} = -1 - \frac{K_w}{[\text{H}^+]^2} - \frac{Kc}{(K + [\text{H}^+])^2}.$$

Учитывая уравнение 11.19, получаем для  $\beta$ :

$$\beta = -2,3[\text{H}^+] \frac{dc_b}{d[\text{H}^+]} = 2,3 \left( [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{Kc[\text{H}^+]}{(K + [\text{H}^+])^2} \right), \quad (11.20)$$

где  $K$  — константа ионизации.

Таким образом, мы получили аналитическое выражение 11.20, которое дает возможность рассчитать буферную емкость для любых значений рН.

В уравнении 11.20 первые два слагаемых определяют буферное действие воды, а третье — буферное действие сопряженных кислоты ( $\text{HA}$ ) и основания ( $\text{A}^-$ ).

На рис. 11.2 представлена зависимость от буферной емкости, рассчитанной по уравнению 11.20 для рассмотренной ранее задачи.

Как видно из рис. 11.2, максимальному значению буферной емкости ацетатного буфера соответствует  $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,75$ , т.е. условие  $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$ , минимальные же значения величины  $\beta$  получаются отдельно для  $\text{HAc}$  (рН 2,88) и для  $\text{NaAc}$  (рН 8,88).

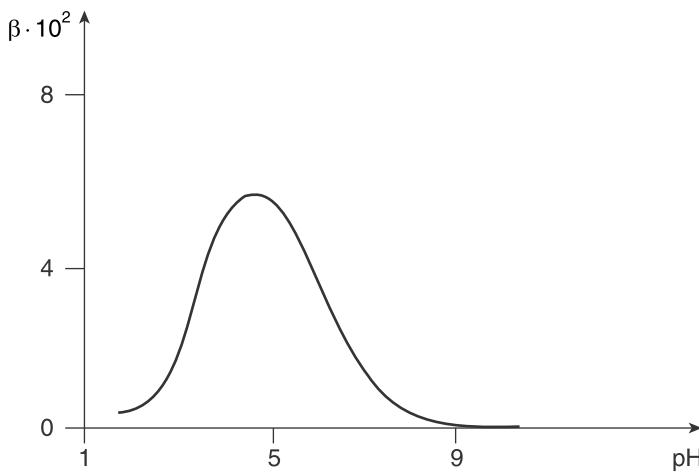


Рис. 11.2. Зависимость буферной емкости 0,1 М раствора НAc от pH

Если перевернуть полученную ранее кривую титрования (см. рис. 11.1), то получим зависимость  $c_b = f(pH)$  (рис. 11.3).

Геометрической интерпретацией буферной емкости  $\beta = \frac{dc_b}{dpH}$  будет тангенс угла наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс.

Построив касательные к кривой (см. рис. 11.3) для различных значений pH, т.е. проведя графическое дифференцирование, можно увидеть, что максимальный тангенс угла наклона (максимальное значение  $\beta$ ) наблюдается в точке перегиба при pH 4,75. Кроме того, можно решить задачу максимума  $\beta$  аналитически. Условию максимума функции  $\beta$  соответствует равенство нулю ее первой производной, т.е.  $\frac{d\beta}{d[H^+]} = 0$ .

Дифференцируя уравнение 11.20 по  $[H^+]$ , получаем:

$$\frac{d\beta}{d[H^+]} = \frac{K_a + [H^+] \cdot K_a c - K_a c [H^+] \cdot 2(K_a + [H^+])}{(K_a + [H^+])^4} = 0. \quad (11.21)$$

Приравнивая к нулю числитель и упрощая уравнение 11.21, получаем:  $K_a = [H^+]$ , или  $pK_a = pH$ . Таким образом, все три подхода к анализу уравнения 11.20 дают одинаковый результат:  $\beta = \max$  при  $pH = pK_a$ .

Буфера играют огромную роль в химических и биологических системах. Например, pH различных жидкостей в организме человека

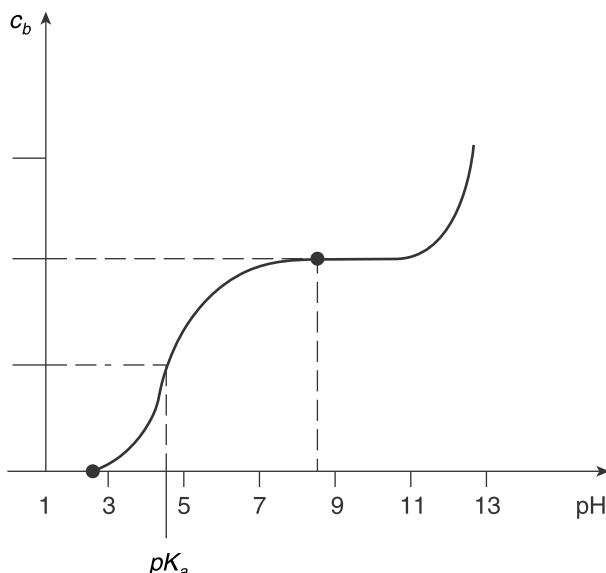


Рис. 11.3. Зависимость буферной емкости от pH (0,1 М HAc)

варьирует в довольно широких пределах в зависимости от их местонахождения. Так, pH плазмы крови 7,4, тогда как pH желудочного сока — жидкости, секретируемой слизистой оболочкой, выстилающей желудок, составляет около 1. Эти значения pH должны поддерживаться буферами, чтобы обеспечить нормальную деятельность ферментов, регуляцию осмотического давления и другие параметры внутренней среды организма. В табл. 11.1 приведены значения pH ряда жидкостей и тканей организма.

Белковая буферная система состоит из белка-основания и белка-соли. Соответствующее кислотно-основное равновесие в средах, близких к нейтральным, смещено влево, и белок-основание преобладает.

Основную часть белков плазмы крови (около 90%) составляют альбумины и глобулины. Изоэлектрические точки этих белков (число катионных и анионных групп одинаково, заряд молекулы белка равен нулю) лежат в слабокислой среде при pH 4,9–6,3, поэтому в физиологических условиях при pH 7,4 белки находятся преимущественно в формах белок-основание и белок-соль.

Буферная емкость, определяемая белками плазмы, зависит от концентрации белков, их вторичной и третичной структуры и числа сво-

**Таблица 11.1.** Значение pH различных жидкостей и тканей организма

Система	pH
Сыворотка крови	7,35–7,45
Спинномозговая жидкость	7,35–7,45
Водянистая влага глаза	7,4
Слюна	6,35–6,85
Чистый желудочный сок	Около 0,9
Сок поджелудочной железы	7,5–8,0
Содержимое тонкой кишки	7,0–8,0
Желчь в протоках	7,4–8,5
Желчь в пузыре	5,4–6,9
Моча	4,8–7,5
Кал	7,0–7,5
Слюнная жидкость	7,4
Молоко	6,6–6,9
Кожа (внутриклеточная жидкость, различные слои)	6,2–7,5
Купферовские клетки печени	6,4–6,5
Клетки по периферии долек печени	7,1–7,4
Клетки в центре долек	6,7–6,9

бодных протон-акцепторных групп. Эта система может нейтрализовать как кислые, так и основные продукты. Однако вследствие преобладания формы белок—основание ее буферная емкость значительно выше по кислоте и составляет для альбуминов 10 ммоль/л, а для глобулинов — 3 ммоль/л.

Буферная емкость свободных аминокислот плазмы крови незначительна как по кислоте, так и по щелочи. Это связано с тем, что почти все аминокислоты имеют значения  $pK_a$ , очень далекие от 7. Поэтому при физиологическом значении pH их мощность мала. Практически только одна аминокислота — гистидин ( $pK_a = 6,0$ ) — обладает значительным буферным действием при значениях pH плазмы крови.

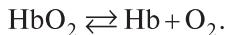
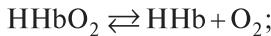
В эритроцитах в качестве буферов выступают система  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  и гемоглобин. pH поддерживается вблизи 7,25. Из катионов присутствуют главным образом  $K^+$  (где K — один из органогенных металлов). Используя уравнение Гендерсона для этих условий, можно получить, что отношение концентраций гидрокарбонат-ионов и угольной кис-

лоты составляет около 7. Мембрана эритроцита легко проницаема для  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и в меньшей степени — для других ионов.

Оксигемоглобин  $\text{HHbO}_2$ , образующийся при реакции гемоглобина с кислородом в легких, переносится артериальной кровью в капиллярные сосуды, откуда кислород попадает в ткани при участии миоглобина. Как гемоглобин, так и оксигемоглобин — слабые кислоты, причем оксигемоглобин — существенно более сильная кислота, чем гемоглобин.



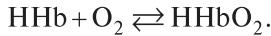
где  $\text{HHb}$  и  $\text{HHbO}_2$  представляют «одноосновный» гемоглобин. Это означает, что при  $\text{pH} 7,25$  около 65%  $\text{HHbO}_2$  находится в диссоциированной форме, тогда как  $\text{HHb}$  диссоциирован только на 10%. На освобождение кислорода  $\text{HHbO}_2$  сильно влияет присутствие двуокиси углерода. Двуокись углерода — конечный продукт метаболизма — выделяется в кровь различными тканями (рис. 11.4). Большая часть молекул  $\text{CO}_2$  диффундирует через мембрану в эритроциты, где они реагируют с водой с образованием  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . При этом имеют место следующие реакции:



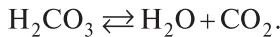
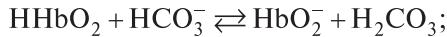
Поскольку  $\text{HHbO}_2$  освобождает  $\text{O}_2$  гораздо легче, чем  $\text{HbO}_2^-$ , понижение  $\text{pH}$ , вызванное появлением угольной кислоты, стимулирует первую из реакций. Сопряженное основание  $\text{Hb}^-$  слабой кислоты  $\text{HHb}$  более склонно реагировать с  $\text{H}_2\text{CO}_3$  следующим образом:



Образующийся бикарбонат-ион выходит через мембрану и уносится током крови. Таков один из механизмов выведения углекислоты. Когда венозная кровь вновь попадает в легкие, гемоглобин реагирует с кислородом с образованием оксигемоглобина:



В присутствии бикарбонат-иона  $\text{pH}$  повышается, так что имеем



Затем двуокись углерода выделяется в атмосферу.

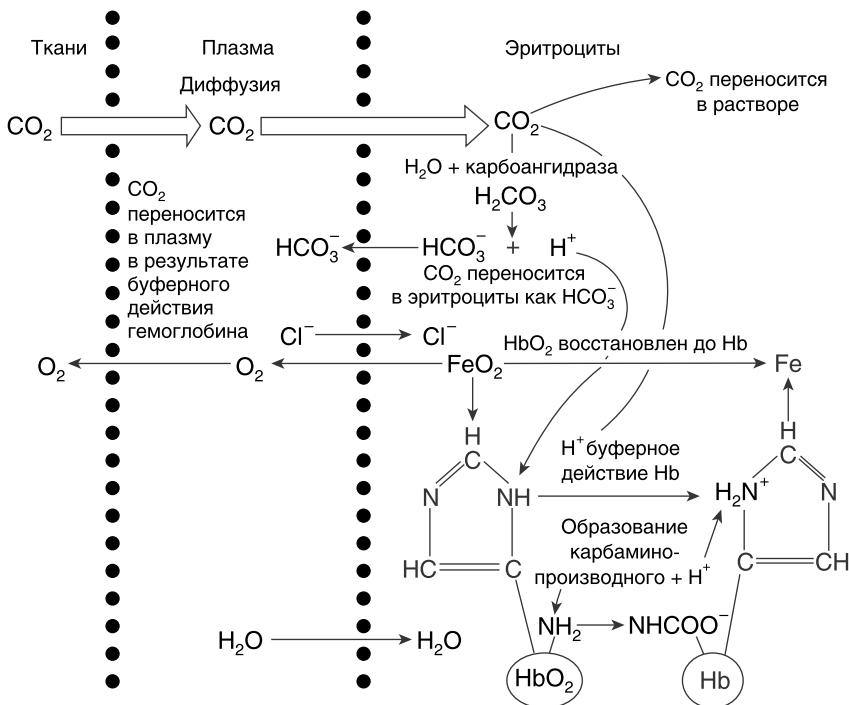


Рис. 11.4. Принцип работы буферной системы в эритроцитах

Кроме того, в живых организмах существует гетерогенная буферная система. Ионы кальция играют чрезвычайно важную роль в организме: они участвуют в процессе мышечных сокращений, способствуют свертыванию крови, активируют действие многих ферментов, регулируют проницаемость клеточных мембран. Поддержание концентрации ионов кальция на постоянном уровне (2,25–2,75 ммоль/л) обеспечивает костная ткань (твердая фаза) и плазма крови (жидкая фаза), содержащая фосфат-ионы. По этой причине систему следует рассматривать как кальциевый буфер.

Таким образом, буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности живых организмов. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов — кислотно-основное равновесие.

## **ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ**

1. Что такое буферность?
2. Приведите примеры буферных систем и объясните механизм их действия.
3. Выведите уравнение Гендерсона–Гассельбаха и поясните его смысл.
4. Что такое буферная емкость?
5. Приведите примеры буферных систем, функционирующих в живом организме.