

Тема 3. Кислотно-основні рівноваги в біологічних розчинах

1.1. Електроліти і неелектроліти

За електропровідністю:

Речовини, які не проводять електричний струм ні у розплавленому, ні у розчиненому стані, називаються неелектролітами.

До неелектролітів належать речовини з ковалентними неполярними чи малополярними зв'язками: цукор, спирт, ефір, більшість органічних сполук. Для розчинів неелектролітів характерні колігативні властивості, які лінійно залежать від концентрації розчиненої речовини і не залежать від її хімічної природи.

Електролітом називається система, що містить у розплавленому чи у розведеному стані позитивно і негативно заряджені іони, які існують незалежно від зовнішніх електричних і магнітних полів.

Важливою ознакою електролітів є відхилення їх розчинів від законів Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки цього відхилення було введено поправковий **ізотонічний коефіцієнт i** , який за умов однакової концентрації показує, у скільки разів кількісні характеристики колігативних властивостей розчинів більші за відповідні теоретично обчислені величини

$$i = \frac{\Delta P_{\text{експ}}}{\Delta P_{\text{теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.експ}}}{\Delta t_{\text{зам.теор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.експ}}}{\Delta t_{\text{кип.теор}}} = \frac{\pi_{\text{осм.експ}}}{\pi_{\text{осм.теор}}}$$

$$i = \alpha(n - 1) + 1,$$

де α - ступінь дисоціації електроліту; n – кількість іонів, утворених при дисоціації однієї молекули електроліту.

*Процес розщеплення істинного електроліту на іони при розплавленні або під дією полярних молекул розчинника називається **електролітичною дисоціацією**.*

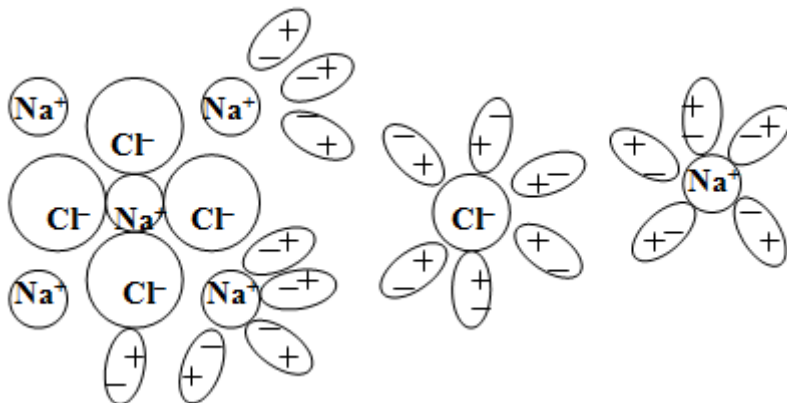


Рисунок 3.1 – Схема розчинення іонного кристала NaCl і утворення гідратованих іонів

1.2. Теорія електролітичної дисоціації

Теорія електролітичної дисоціації містить декілька положень.

1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладанням на позитивно і негативно заряджені іони, які піддаються сольватації (або гідратації, якщо розчинником є вода). Сумарний заряд катіонів дорівнює сумарному заряду аніонів, тому електроліт у цілому електронейтральний.



Властивості іонів відрізняються від властивостей атомів, з яких вони утворилися. Наприклад, металічний Na взаємодіє з водою із виділенням водню, а іони Na^+ на воду не діють. Атоми Cl утворюють двоатомні молекули Cl_2 , які мають різкий запах та отруйні властивості, а іони Cl^- зовсім нешкідливі і позбавлені запаху. Іони перебувають у більш стійкому електронному стані, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома (Na^+ , K^+ , Cl^- , Br^-) чи з декількох (SO_4^{2-} , NO_3^-). Більшість іонів мають забарвлення, наприклад, MnO_4^- – рожевого кольору, MnO_4^{2-} – зеленого, CrO_4^{2-} – жовтого, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – жовтогарячого.

У розчинах іони переміщуються неупорядковано у різних напрямках.

2. При пропусканні електричного струму через розчин електроліту іони набувають спрямованого руху: позитивно заряджені переміщуються до катода, тому називаються **катіонами**, а негативно заряджені – до анода і називаються **аніонами**.

3. Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпаданням молекул на іони відбувається зворотний процес – сполучення іонів у молекули (асоціація, або рекомбінація).

4. Електрична провідність і колігативні властивості розчинів електролітів пропорційні загальній концентрації молекул та іонів.

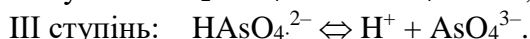
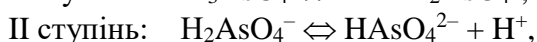
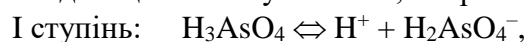
5. Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

3.2.1 Властивості кислот, основ і солей з позицій теорії електролітичної дисоціації

Кислотами називаються електроліти, що при дисоціації як позитивно заряджені іони утворюють виключно катіони водню.

Кількість іонів водню, що утворюються при дисоціації однієї молекули, визначає **основність** кислот. Так, HCl , HNO_3 , CH_3COOH – одноосновні кислоти, H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3 – двоосновні, H_3PO_4 , H_3AsO_4 – триосновні. Кислоти з більшою основністю трапляються рідко.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, наприклад:



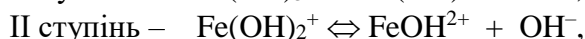
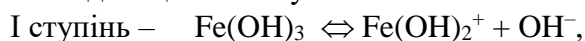
Основи – це електроліти, що при дисоціації у як негативно заряджені іони утворюють виключно гідроксид-аніони.

Сила основ також характеризується величиною константи дисоціації: чим вище значення $K_{\text{дис}}$, тим основа сильніша.

Розчинні у воді основи називаються **лугами**. До них належать гідроксиди лужних (Li, Na, K, Rb, Cs) і лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba), а також слабка основа NH_4OH .

Кількість гідроксильних груп, що входять до складу основи, визначає її **кислотність**. Так, KOH – однокислотна основа, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – двокислотна.

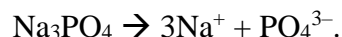
Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



Солі – це електроліти, при дисоціації яких

утворюються катіони металів (або катіон амонію NH_4^+) і аніони кислотних залишків.

Проте треба мати на увазі, що це визначення стосується тільки середніх солей, наприклад:



Необхідно звернути увагу, що в рівняннях електролітичної дисоціації середніх солей, більшість яких належить до сильних електролітів і піддається повній дисоціації, замість знака оборотності (\Leftrightarrow) записують стрілку (\rightarrow).

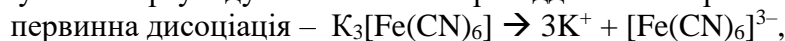
При дисоціації кислих солей, яка проходить ступінчасто, крім катіонів металу, утворюються й іони водню:



Основні солі теж дисоціюють ступінчасто і утворюють не тільки аніони кислотних залишків, але й гідроксид-аніони:



При дисоціації комплексних солей утворюється комплексний іон (первинна дисоціація), який у свою чергу в дуже незначній мірі піддається вторинній дисоціації:



1.2.2. Ступінь дисоціації

Ступінь дисоціації α – це відношення концентрації електроліту, що розпався на іони, до його загальної концентрації у розчині

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{заг}}}, \quad (1)$$

де $C_{\text{дис}}$ і $C_{\text{заг}}$ – відповідно концентрація продисоційованого електроліту і загальна концентрація, моль/л. Ступінь дисоціації виражається у частках одиниці або у відсотках.

Фактори, що впливають на ступінь дисоціації α

Природа речовин.

Ступінь дисоціації пов'язаний з ізотонічним коефіцієнтом Вант-Гоффа залежністю

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}, \quad i = \alpha(n - 1) + 1,$$

де n – загальна кількість іонів, що утворюється при дисоціації електроліта, наприклад, для солі $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$
 $n = 2 + 3 = 5$.

Залежно від величини ступеня дисоціації, який виявляють сполуки у розведених розчинах, електроліти поділяють на окремі групи.

Сильними електролітами вважають такі, ступінь дисоціації яких у розведених розчинах перебільшує 0,3 (або 30%), а **слабкими** – якщо він менший ніж 0,02 (2%); ті, що мають проміжні значення ступеня дисоціації, належать до **електролітів середньої сили**.

Іноді ділення електролітів залежно від їх здатності до дисоціації (у розчинах концентрації 0,01–0,1н) більш загальне: відокремлюють лише сильні і слабкі електроліти. До сильних електролітів відносять речовини, які у розведеному розчині дисоціюють практично повністю: більшість солей; сильні кислоти (H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HMnO_4 , HCl ,

HBr, HI); гідроксиди лужних і лужноземельних металів; деякі комплексні основи, наприклад $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Слабкі електроліти навіть у розведених розчинах дисоціюють частково. До них належить більшість органічних кислот і основ, слабкі неорганічні кислоти (H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , HCN , HF , HClO); основа $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (або NH_4OH); деякі солі, особливо галогеніди, наприклад, Hg_2Cl_2 , HgCl_2 , а також велика кількість комплексних іонів ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ та ін.).

1.2.3. Константа дисоціації

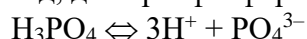
Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підкоряється закону діючих мас.

Константа рівноваги K слабого електроліту називається константою дисоціації $K_{\text{дис}}$ і характеризує здатність речовини розпадатися у розчині на іони.

Чим менше значення $K_{\text{дис}}$, тим слабкішим є електроліт, і навпаки, велике значення $K_{\text{дис}}$ свідчить про високу здатність до дисоціації.

Важливішою ознакою константи дисоціації є те, що вона не залежить від концентрації розчину, а залежить лише від природи розчиненої речовини і розчинника та від температури.

Наприклад, для ортофосфорної кислоти для загального процесу



сумарна константа дисоціації

$$K_{\text{заг}} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

1.2.4. Закон розведення

Зв'язок між ступенем дисоціації, концентрацією розчину і константою електролітичної дисоціації встановлює закон розведення Оствальда. Для його виведення запишемо рівняння електролітичної дисоціації слабого бінарного електроліту



Позначимо вихідну молярну концентрацію електроліту через C (моль/л), тоді концентрація тієї частини електроліту, яка піддалася дисоціації, з урахуванням ступеня дисоціації, дорівнює αC . Як видно з рівняння реакції, утворюються однакові кількості іонів обох знаків, причому їх концентрації дорівнюють концентрації продисоційованої частини електроліту:

$$[\text{Kt}^+] = [\text{An}^-] = \alpha C,$$

а концентрація недисоційованих молекул

$$[\text{KtAn}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

Підставляючи значення концентрацій у вираз константи дисоціації, одержимо

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Kt}^+][\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}. \quad (3)$$

Рівняння (3) є математичним виразом закону розведення Оствальда.

У тому випадку, коли електроліт дуже слабкий, ступінь дисоціації має невелике значення ($\alpha \rightarrow 0$), яким можна знехтувати, тоді знаменник у рівнянні (3) $(1 - \alpha) \sim 1$, а закон розведення набуває вигляду

$$K = \alpha^2 C, \quad (4)$$

звідки ступінь дисоціації

$$\alpha = \sqrt{K/C}. \quad (5)$$

Рівняння (5) дає можливість сформулювати закон розведення Оствальда: у міру розведення розчину (тобто зменшення концентрації електроліту) ступінь його електролітичної дисоціації підвищується.

1.3. Теорія сильних електролітів

Сучасна теорія сильних електролітів складається з декількох положень.

1. Істинні електроліти у розчині піддаються **необоротному** процесу дисоціації, тому **не підкоряються** закону діючих мас і закону розведення Оствальда. Оскільки дисоціація протікає повністю, то дійсний ступінь дисоціації дорівнює одиниці. Проте при вивченні властивостей розчинів сильних електролітів значення α виявляється меншим.

Величина ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлена експериментально, називається уявним ступенем дисоціації.

2. Відхилення у значенні ступеня дисоціації від одиниці описується моделлю іонних атмосфер, які утворюються завдяки електростатичній взаємодії великої кількості іонів один із одним, а також з диполями розчинника.

Згідно з цією теорією кожний іон розглядається як умовний центр, оточений сферою, що містить іони обох знаків, однак число іонів, протилежно заряджених відносно центрального іона, перебільшує кількість одноіменно заряджених. Сумарний заряд іонної атмосфери дорівнює заряду центрального іона, але протилежний йому за знаком.

3. Внаслідок впливу сил міжіонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто його концентрація менша за реальну. Для урахування цього було введено поняття активної концентрації, або *активності*.

Активність a – це ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії.

Під активністю розуміють величину, при підстановці якої у термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.

Активність, як і молярна концентрація, має розмірність моль/л і пов'язана з нею залежністю

$$a = f \cdot C,$$

де f – коефіцієнт активності, безрозмірна величина, на яку необхідно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності.

Якщо $f < 1$, іони у розчині перебувають під взаємним впливом і тоді $a < C$, а якщо $f \sim 1$, то взаємодія між іонами практично відсутня і $a \sim C$.

3.4. Рівновага в розчинах електролітів

3.4.1. Електролітична дисоціація води. Водневий показник

Хімічно чиста вода є дуже слабким електролітом, оскільки її дисоціація пригнічується дією водневих зв'язків, завдяки чому окремі молекули H_2O сполучаються в асоціати.

З іншого боку, значна полярність ковалентних зв'язків O–H деякою мірою спричиняє електролітичну дисоціацію (точніше – іонізацію), яка здійснюється за схемою



Зрозуміло, що вода належить до надзвичайно слабких електролітів і піддається закону діючих мас. Тому для неї можна записати вираз константи дисоціації

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (8)$$

або $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{дис}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$. (9)

Права частина рівняння (9) є сталою величиною $K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, оскільки константа дисоціації, визначена експериментально, при 22°C дорівнює $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, а концентрацію недисоційованих молекул води $[\text{H}_2\text{O}]$ практично можна вважати такою, що дорівнює її загальній концентрації. Молярна концентрація води обчислюється як відношення маси 1л води (1000г) до її молярної маси

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{г}}{18\text{г/моль} \cdot 1\text{л}} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Добуток двох сталих величин теж є величиною сталою за умов постійної температури

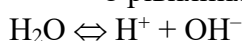
$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Таким чином, і добуток концентрацій іонів H^+ , і OH^- у лівій частині рівняння (9) – теж постійна величина, яка називається **іонним добутком води** і позначається $K_{\text{в}}$ або K_{w} , або $K_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (10)$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води.

З рівняння



зрозуміло, що $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, тому в чистій воді концентрації іонів водню і гідроксид-іонів становлять

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л. (22}^\circ\text{C)}$$

Це дає змогу обчислити концентрацію $[\text{H}^+]$ чи $[\text{OH}^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{і} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}. \quad (12)$$

Проте, вести розрахунки $[\text{H}^+]$ і $[\text{OH}^-]$ через від'ємний ступінь не зовсім зручно, тому за пропозицією Серенсена (1909р.) використовується **водневий показник рН** – від'ємний десятковий логарифм концентрації іонів водню:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]. \quad (13)$$

За аналогією до нього було введено і **гідроксильний показник рОН**:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]. \quad (14)$$

Логарифмуючи рівняння (11), одержимо

$$\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14. \quad (15)$$

Якщо перемножити усі члени рівняння (15) на -1, то

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = 14$$

або з урахуванням (13) і (14)

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (16)$$

Розглянемо можливі межі змінення рН і рОН залежно від реакції середовища у розчині.

Для *нейтрального середовища* $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, тому водневий показник дорівнює:

$$pH = 7.$$

У кислому середовищі концентрація іонів водню завжди вища, ніж концентрація гідроксильних іонів $[H^+] > [OH^-]$, тому $[H^+] > 10^{-7}$, а значення

$$pH < 7.$$

У лужному середовищі, навпаки, переважає концентрація гідроксильних іонів $[H^+] < [OH^-]$ і $[H^+] < 10^{-7}$, тому

$$pH > 7.$$

Індикатори. Точне значення pH розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних електрохімічних методів. Однак для наближеного знаходження величини pH користуються індикаторами. Найчастіше це складні органічні кислоти чи основи, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища (табл. 1).

Таблиця 1 – Кислотно–основні індикатори

Назва	Інтервал переходу pH	Забарвлення у середовищі	
		Кислому	лужному
Фенол–фталеїн	8,2–10,0	Безбарвне	Малинове
Метилловий оранжевий	3,1–4,4	Рожеве	Жовте
Лакмус	6,0–8,0	Червоне	Синє

3.4.2. Гідроліз солей

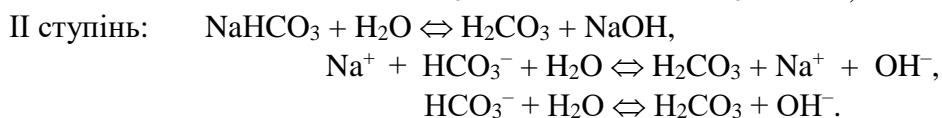
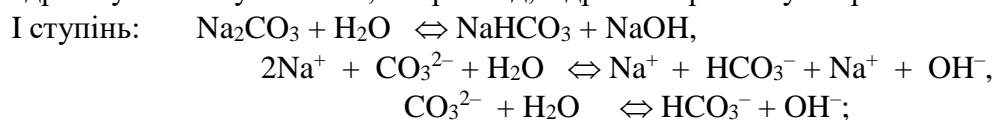
Гідролізом солей називається взаємодія їх складових частин з водою, яка приводить до утворення слабого електроліту: кислоти чи основи, кислоти чи основної солі.

У реакцію гідролізу вступають лише ті солі, які містять кислотні залишки слабких кислот чи катіони слабких основ. Сіль, що складається з катіонів сильних основ і аніонів сильних кислот, ніколи не гідролізується, оскільки катіони і аніони таких солей не зв'язують іони води, а отже, не зміщують іонну рівновагу.

Залежно від природи солі гідроліз поділяють на три типи.

I тип – гідроліз солей, утворених сильними основами і слабкими кислотами. До таких солей належать Na_2CO_3 , CH_3COONa , KCN , K_3PO_4 , Na_2S та інші.

Якщо у складі солі є багатозарядний аніон слабкої кислоти, то така сіль гідролізується ступінчасто, наприклад, гідроліз карбонату натрію:



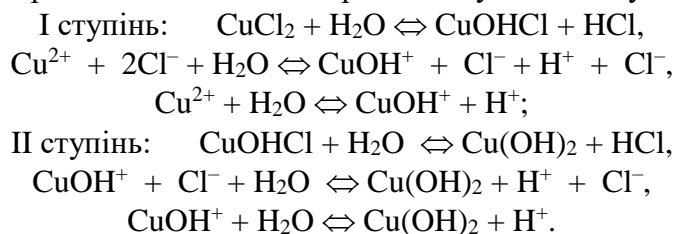
Розчини цієї солі мають лужне середовище і $pH > 7$.

За звичайних умов гідроліз, як правило, обмежується першою стадією.

II тип – гідроліз солей, утворених слабкими основами і сильними кислотами
(NH_4NO_3 , $FeCl_2$, $FeCl_3$, $Al(ClO_4)_3$, $CuSO_4$ та ін.).

Отже, чим слабкішою є основа (або чим менше значення $K_{дис.осн}$), тим більша константа гідролізу і тим сильніше гідролізується сіль.

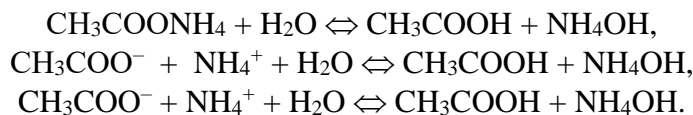
Для солей з багатозарядними катіонами гідроліз відбувається ступінчасто:



Надлишок іонів H^+ свідчить про кислу реакцію середовища і $pH < 7$. Кожній стадії відповідає своя константа гідролізу:

III тип – гідроліз солей, утворених слабкими кислотами і слабкими основами.
Гідроліз таких солей протікає досить повно, а іноді й необоротно, оскільки внаслідок гідролізу утворюються дві малодисоційовані, леткі чи малорозчинні сполуки. Реакція середовища у розчині солей цього типу найчастіше буває нейтральною ($pH = 7$), але може бути слабкокислою ($pH \leq 7$), або слабколужною ($pH \geq 7$).

Гідроліз ацетату амонію:



Внаслідок гідролізу цієї солі утворюються слабка кислота і слабка основа. Для того, щоб зробити висновок про pH розчину солі CH_3COONH_4 , необхідно порівняти сили обох слабких електролітів за їх константами дисоціації:

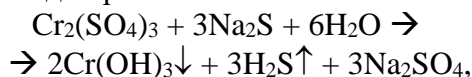
$$K_{дис. CH_3COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}; \quad K_{дис. NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}.$$

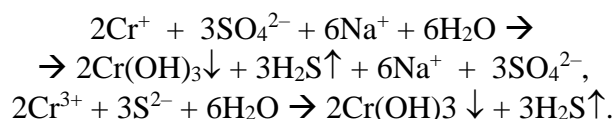
Оскільки обидві константи практично однакові, розчин солі CH_3COONH_4 має нейтральну реакцію середовища, $pH = 7$.

Деякі солі, утворені дуже слабкими кислотами і дуже слабкими основами, гідролізуються не ступінчасто, а піддаються повному **необоротному гідролізу**, наприклад, сульфід алюмінію, утворений слабкою амфотерною основою $Al(OH)_3$ і слабкою сірководневою кислотою H_2S , гідролізується майже миттєво навіть у невеликій кількості води, причому гідроліз одночасно проходить і за катіоном, і за аніоном:



Необоротний гідроліз також може спостерігатися і при змішуванні розчинів солей, які належать до протилежних типів:





Кількісною мірою гідролізу, крім константи гідролізу, може бути й інша характеристика – ступінь гідролізу h .

Ступінь гідролізу h – це відношення концентрації гідролізованої солі до її загальної концентрації

$$h = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_{\text{заг}}}.$$

На відміну від $K_{\text{гидр}}$, яка не залежить від концентрації і за даної температури є сталою величиною для певної солі, ступінь гідролізу залежить від концентрації розчину: h тим більший, чим менша концентрація солі. На величину h впливає температура: при її зростанні гідроліз посилюється і відповідно збільшується ступінь гідролізу. Крім того, ступінь гідролізу залежить від природи солі: чим слабкішою є кислота, аніон якої утворює сіль, тим повніше відбувається гідроліз; чим слабкішою є основа, катіон якої утворює сіль, тим більше значення h .

Для дуже розведених розчинів солей виконується залежність, аналогічна рівнянню Оствальда, яка пов'язує ступінь гідролізу з концентрацією і константою гідролізу:

$$K_{\text{гидр}} = Ch^2 \quad \text{і} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{C}}.$$

3.5. Буферні зони

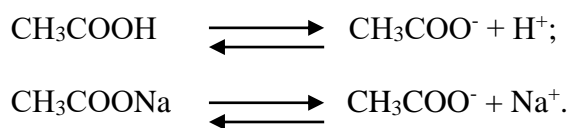
Буферними розчинами називаються розчини, рН яких практично не змінюється від додавання невеликої кількості сильних кислот або лугів, а також при розведенні. Буферні розчини за складом бувають в основному двох видів: кислотні – суміш слабкої кислоти (донор протонів) і солі, що має з цією кислотою спільний аніон (акцептор протонів), та основні – суміш слабкої основи (акцептор протонів) та солі, що має з цією основою спільні катіони (донор протонів). До кислотних буферних розчинів належать системи: ацетатна ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), гідрофосфатна ($\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$), гідрокарбонатна ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), а також гемоглобіну ($\text{Hhb} + \text{Khb}$) та оксигемоглобіну ($\text{HhbO}_2 + \text{KhbO}_2$).

Прикладом основного буферного розчину є амонійна буферна система $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

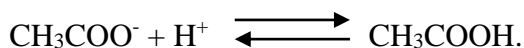
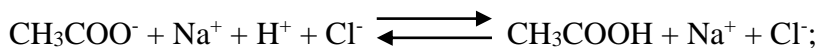
Білкові буферні системи залежно від складу амінокислот, що містяться у білку, можуть бути як кислотними, так і основними.

Кожна буферна система характеризується певною концентрацією іонів H^+ , тобто рН, яку прагне зберегти при додаванні кислот або лугів.

Розглянемо механізм буферної дії на прикладі ацетатного буфера (рН = 4,76):

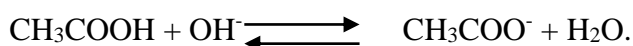
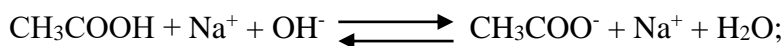


При додаванні сильної кислоти HCl відбувається взаємодія з ацетатом натрію:



З рівняння видно, що сильна кислота замінюється еквівалентною кількістю слабкої кислоти CH_3COOH і концентрація іонів водню H^+ в буферні збільшується незначно. Так, при додаванні 0,05 моль/л HCl до ацетатного буфера рН зменшилась до 4,28 (на 0,48) і концентрація іонів H^+ збільшилась в 3 рази. Якщо таку саму кількість HCl додати до чистої води, тоді рН зменшиться з 7,0 до 1,3, а концентрація іонів H^+ збільшиться у 500000 разів.

При додаванні до ацетатного буфера розчину сильного лугу NaOH концентрації іонів H^+ і рН змінюються також незначно:



Внаслідок реакції сильний луг замінюється на еквівалентну кількість слабоосновної солі. У ході цієї реакції витрачається оцтова кислота, але значного зниження концентрації іонів H^+ не відбувається, оскільки замість іонів кислоти H^+ і CH_3COO^- , що прореагували, утворюються нові за рахунок потенційної кислотності. Кислотність буферного ацетатного розчину визначається концентрацією іонів водню, яку можна розрахувати, використовуючи вираз констант дисоціації кислоти

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ звідки}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (25)$$

або в загальному вигляді

$$[\text{H}^+] = K_{\text{дис}} \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]} \quad (26)$$

Якщо прологарифмувати цей вираз, тобто взяти негативний десятковий логарифм, то

$$\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{дис}} - \lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]},$$

$$-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}, \quad -\lg K_{\text{дис}} = \text{pKa},$$

$$-\lg \frac{[\text{кислота}]}{[\text{сіль}]} = \lg \frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]}.$$

$$\text{Звідси } \text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{[\text{сіль}]}{[\text{кислота}]} \quad (\text{рівняння Гендерсона-Гассельбаха}). \quad (28)$$

Отже, значення рН

кислотної буферної системи залежить від величини константи дисоціації слабкої основи (pKa) і від співвідношення концентрації солі і основи в розчині.

Аналогічний висновок можна зробити і для розрахунку рН основної буферної системи з урахуванням, що $pH + pOH = 14$ при 298 К:

$$pH = 14 - pK_{\phi} - \lg \frac{[\text{сіль}]}{[\text{основа}]} . \quad (29)$$

Таким чином, рН основного буферного розчину залежить тільки від величини константи дисоціації слабкої основи (pK_{ϕ}) і співвідношення концентрації солі і основи в розчині.

При розведенні буферного розчину водою концентрація іонів H^+ у розчині змінюється також незначно. Оскільки концентрації зменшуються, але змінюються однаково, і тому їх співвідношення не змінюється, то $K_{\text{дис}}$ слабого електроліту при розведенні не змінюється.

Так, при розведенні 0,1 н ацетатного буферного розчину в 100 разів його рН підвищується з 4,76 до 4,80, тобто на 0,04.

Однак забезпечення підтримання в певних межах значень рН буферними розчинами може відбуватися при додаванні до них тільки певної кількості кислот і лугів.

Здатність буферної системи зберігати рН на певному рівні обмежується так званою буферною ємністю. **Буферною ємністю (В)** називається число молів еквівалента сильної кислоти або лугу, яке необхідно додати до 1 літра буферного розчину, щоб змістити величину його рН на одиницю.

Буферна ємність визначається за належністю до кислоти або лугу ($V_{\text{кисл}}$ або $V_{\text{луг}}$) і розраховується за рівнянням

$$V_{\text{кисл}} = \frac{C_{(\text{е.к-ти})} V_{\text{к-ти}}}{pH \cdot V_{\text{буф.розчину}}} , \quad (30)$$

$$V_{\text{луг}} = \frac{C_{(\text{е.луг})} V_{\text{луг}}}{pH \cdot V_{\text{буф.розчину}}} , \quad (31)$$

де $C_{(\text{е.к-ти})}$ або $C_{(\text{е.луг})}$ – молярна концентрація еквівалента кислоти або лугу;

$V_{\text{к-ти}}$ або $V_{\text{луг}}$ - об'єм кислоти або лугу, мл;

pH – зрушення рН буферного розчину, яке викликане додаванням сильної кислоти або лугу;

$V_{\text{буф.розчину}}$ – викидний об'єм буферного розчину, мл.

Буферна ємність залежить від концентрації компонентів, які складають буферну систему, і від їх співвідношення. Чим вище концентрація компонентів, тим більша буферна ємність.

Буферні розчини відіграють важливу роль у природі та техніці. Наприклад, завдяки дії певних буферів у всіх фізіологічних системах організму людини рН змінюється неістотно, мало змінюється рН морської води (рН=8). При проведенні багатьох технологічних процесів рН середовища підтримують постійним за допомогою відповідних буферів