

# Тема 5. Буферные системы

Буферные системы – такие, в которых за счет внутренних процессов в системе компенсируется воздействие внешних факторов.

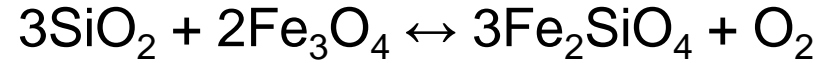
Важное ограничивающее свойство – в буферной системе реакции должны быть обратимы.

В геохимических исследованиях буферные системы подразделяются на **твёрдофазные буферы** и **буферные растворы**.

Характер процессов и результат буферирования в них различен.

**Твердофазные буферы** – буферный эффект достигается за счет химической реакции между фазами постоянного состава.

Пример: буфер кварц – фаялит – магнетит (QFM).



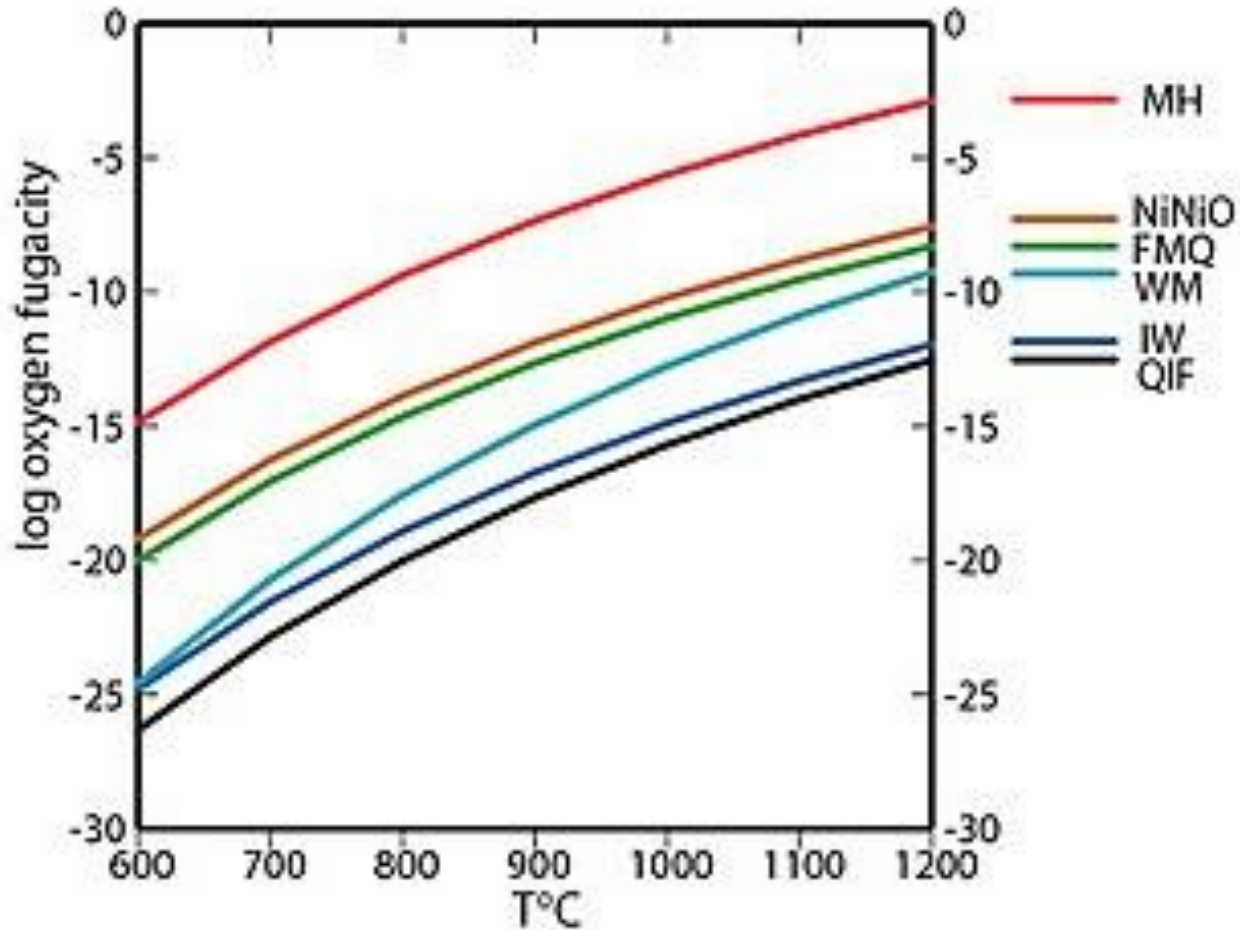
Уравнение закона действующих масс:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^3 \cdot P_{\text{O}_2}}{a_{\text{SiO}_2}^3 \cdot a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^2}$$

Поскольку активности твердых фаз постоянного состава по определению равны 1,

$$K = P_{\text{O}_2}$$

До тех пор, пока одна из фаз буферной ассоциации не исчезнет, система будет поглощать или выделять кислород, поддерживая постоянные его парциальное давление. В эксперименте буферная система QFM обратима при высоких температурах (>500°C), в природе за счет бóльшего времени геологических процессов область работы буфера несколько шире.



В современной петрологии разработана целая серия буферных систем, позволяющих создавать условия от очень восстановительных (QIF: кварц-железо-фаялит, до окислительных MH – магнетит-гематит).

Величины  $f_{O_2}$ , создаваемые этими минеральными буферами, зависят от температуры (рис. – Frost, 1990).

Введение в буферную ассоциацию сульфидов (пирита и/или пирротина) позволяет контролировать также летучесть серы  $f_S$ .

Если в систему добавить воду (**буфер QFMW**) – за счет диссоциации воды система будет поддерживать также постоянство  $P_{H_2}$ .

При повышенных температурах водород способен диффундировать через твердые металлические мембраны. В экспериментальной геохимии это позволяет использовать прием разделения в пространстве изучаемого вещества и буфера, чтобы исключить побочные реакции. Например, в автоклав помещается навеска буферной системы и платиновая ампула с изучаемым веществом. При нагреве водород диффундирует через стенки ампулы, и внутри нее создается давление водорода, равное среде вне ампулы (буфер QFMW). После выдержки опыта автоклав резко охлаждается («закаливается»), при этом диффузия водорода останавливается.

**Буферные растворы.** Буферные растворы в аналитической химии и экспериментальной геохимии чаще всего используют для поддержания постоянства pH. Обычно это смеси слабой кислоты и соли с общим анионом, или слабого основания и соли с общим катионом. К числу первых относится ацетатно-аммонийный буфер – смесь растворов уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Уксусная кислота относится к слабым кислотам, и диссоциирует неполностью, тогда как соль диссоциирует полностью.

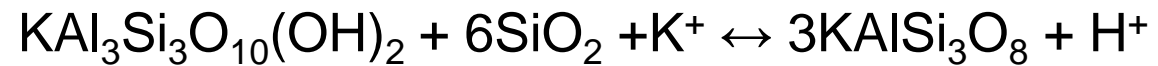
Уравнение диссоциации:  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{m_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot a_{\text{H}^+}$$

При добавлении в буферный раствор кислоты реакция будет смещаться влево, и добавка – нейтрализоваться, при добавлении щелочи реакция сместится вправо, и добавки также будет нейтрализоваться.

В отличие от твердофазной системы, в которой активности индивидуальных фаз строго постоянны, в буферном растворе при его работе отношение концентраций будет меняться из-за расходования на поддержание pH.

**Комбинированные буферы.** Буферная система может включать как твердые фазы, так и растворенные вещества. Примером такой системы может служить кварц-мусковит-полевошпатовый буфер для контроля pH, обратимый в гидротермальных условиях:



$$K = \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{K}^+}}$$

В отличие от твердофазной системы, в которой активности индивидуальных фаз и буферируемый интенсивный параметр строго постоянны, в комбинированной буферной системе буферируемый параметр зависит от активности компонента раствора, которая может меняться в ходе опыта. Это объединяет комбинированные системы с буферными растворами.

Величина pH, которую поддерживает данный буфер может быть приблизительно оценена по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

$$pH = pK_a + \lg \left[ \frac{\text{СОЛЬ}}{\text{КИСЛОТА}} \right]$$

где  $K_a$  – константа диссоциации слабой кислоты.

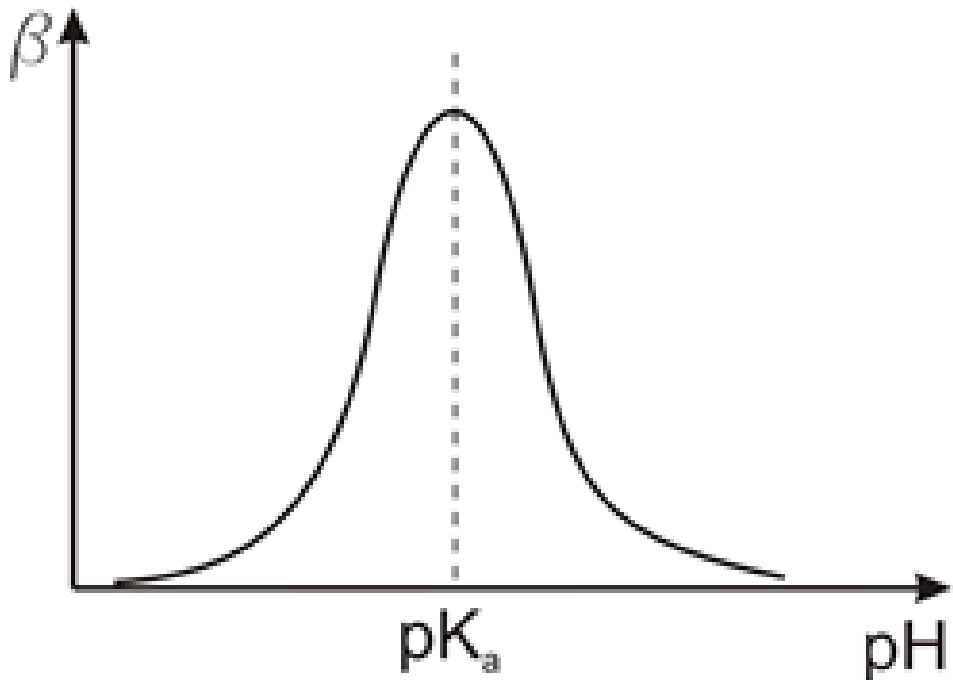


Способность буферного раствора сохранять pH приблизительно на постоянном уровне определяется буферной емкостью  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\Delta m}{pH_2 - pH_1}$$

где  $pH_1$  – pH среды до воздействия,  $pH_2$  – после воздействия,  $\Delta m$  – расход внешнего воздействующего вещества. В дифференциальной форме:

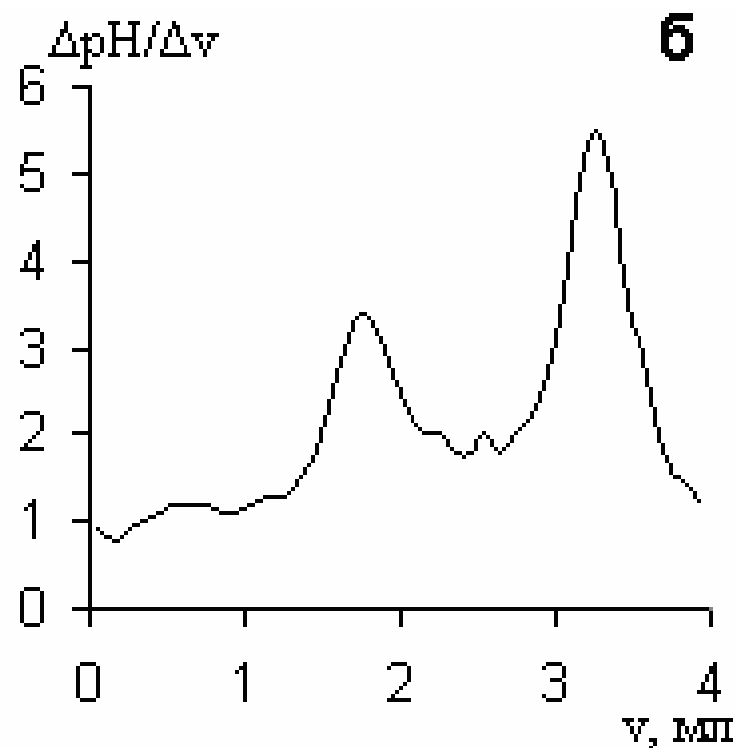
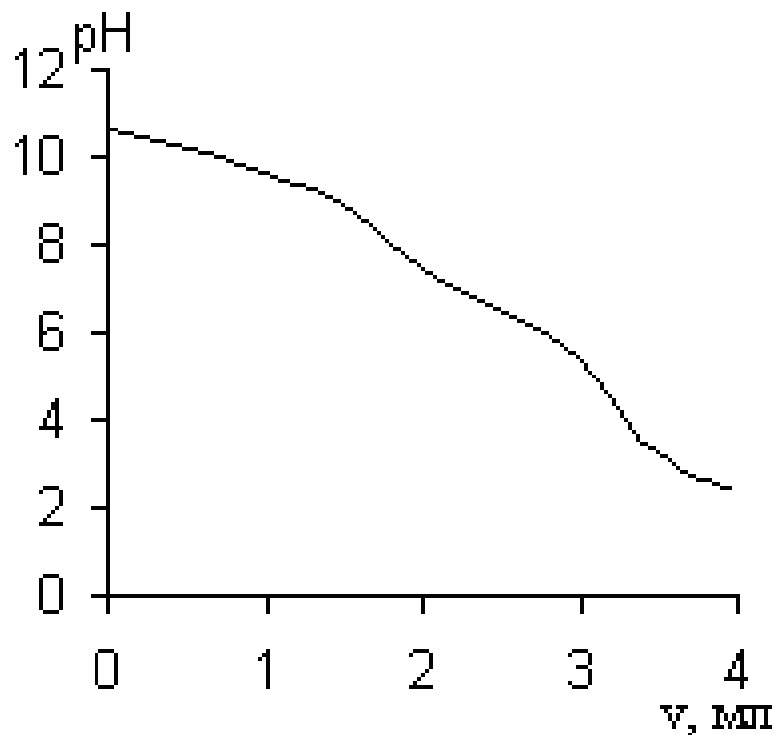
$$\beta = \frac{dm}{dpH}$$



- При  $pH = pK_a$  отношение [соль/кислота]=1. При таком соотношении концентраций pH раствора изменяется в наименьшей степени и буферная емкость максимальна (рисунок). Она уменьшается с отклонением от этого соотношения.
- Рабочий участок буферной системы, т. е. способность противодействовать изменению pH при добавлении кислот и щелочей, имеет протяженность приблизительно одну единицу pH с каждой стороны от точки  $pH = pK_a$ . Вне этого интервала буферная емкость быстро падает до 0. Интервал  $pH = pK_a \pm 1$  называется *зоной буферного действия*.

## Потенциометрическое титрование.

Интересные результаты получаются при исследовании природных органических веществ в воде методом потенциометрического титрования. На дифференциальной кривой титрования максимумы отвечают наибольшей буферной емкости растворенного органического вещества, то есть значениям  $pK_a$  функциональных групп, входящих в состав этого вещества.



## ***Проблема «потенциал-задающих реакций».***

В осадочной геохимии была длительная дискуссия – являются ли рН и Eh факторами геохимической миграции элементов? Результат этой дискуссии - рН и Eh, как показатели условий среды, соответствуют определению - что является внешними факторами миграции. При этом рН и Eh не являются независимыми переменными, они сами являются производными от специфики состава среды миграции – «потенциал-задающих» реакций.

Что работает в природе в качестве таких реакций?

Для рН исследования показали, что в большинстве природных объектов рН определяется состоянием ***карбонатной системы***.

Для Eh до сих пор ясность отсутствует, в первую очередь, для восстановленных сред. Показано, что восстановление  $\text{SO}_4^-$  до  $\text{H}_2\text{S}$  не может определять Eh среды, поскольку эта реакция необратима (условие установления равновесного потенциала на инертном электроде).

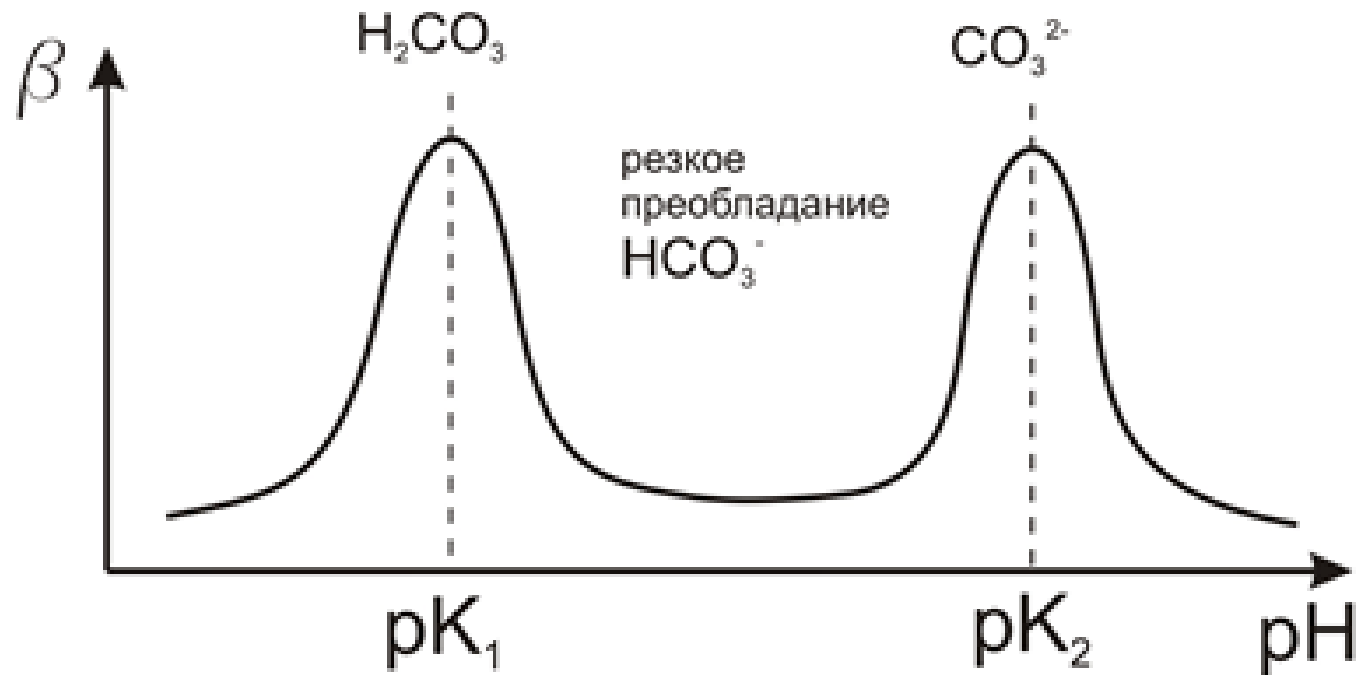
# Карбонатная система

# Реакции карбонатной системы

В осадочной геохимии была длительная дискуссия – являются ли pH и Eh факторами геохимической миграции элементов? Результат этой дискуссии - pH и Eh, как показатели условий среды, относятся к внешними факторами миграции.

При этом pH и Eh не являются независимыми переменными, они сами являются производными от специфики состава среды миграции – «потенциал-задающих» реакций.





Буферная емкость двухосновной угольной кислоты имеет два максимума.

Максимумы соответствуют равенству концентраций (но не активностей!) форм диссоциации угольной кислоты:  $H_2CO_3^0/HCO_3^-$  и  $HCO_3^- / CO_3^{2-}$ .

Поэтому положение максимумов на шкале pH отвечает не термодинамическим, а концентрационным константам диссоциации и зависит от минерализации воды.

В пресных водах это 6,3 и 10,2, в морской воде – 6,0 и 8,8, соответственно.

