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 **твердофазные 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).

$$3SiO_2 + 2Fe_3O_4 \leftrightarrow 3Fe_2SiO_4 + O_2$$

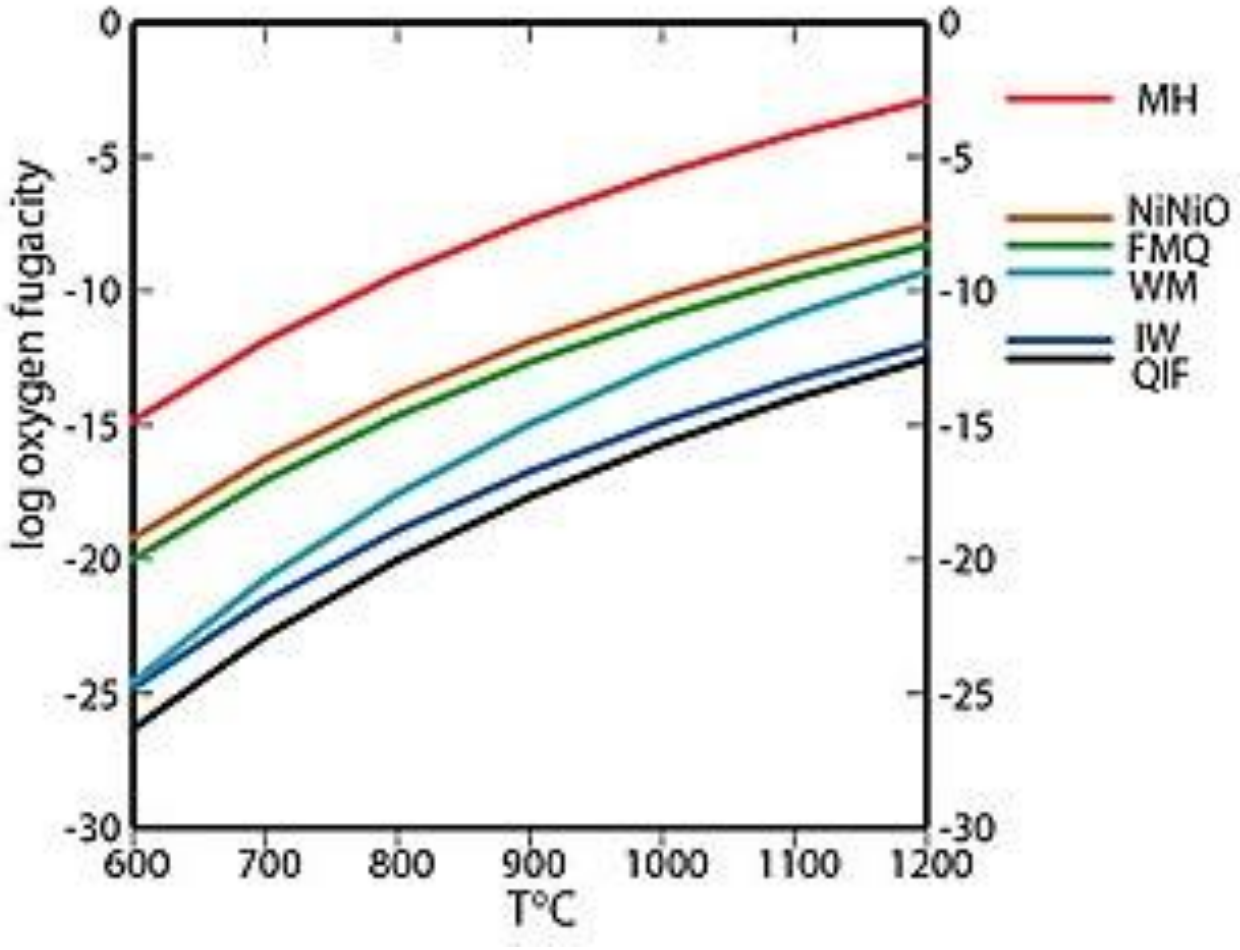
Уравнение закона действующих масс:

$$K = \frac{a^3_{Fe_3O_4} \cdot P_{O_2}}{a^3_{SiO_2} \cdot a^2_{Fe_3O_4}}$$

Поскольку активности твердых фаз постоянного состава по определению равны 1,

$$K = P_{O_2}$$

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_{O2}, 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 CH_3COOH и ацетата аммония CH_3COONH_4. Уксусная кислота относится к слабым кислотам, и диссоциирует неполностью, тогда как соль диссоциирует полностью.

Уравнение диссоциации: $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

$$K = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{m_{CH_3COO^-}}{m_{CH_3COOH}} \cdot \frac{\gamma_{CH_3COO^-}}{\gamma_{CH_3COOH}} \cdot a_{H^+}$$

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, таки растворенные вещества. Примером такой системы может служить кварц-мусковит-полевошпатовый буфер для контроля pH, обратимый в гидротермальных условиях:

$$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 6SiO_2 + K^+ \leftrightarrow 3KAlSi_3O_8 + H^+$$

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

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:

$$pH = pK_a + lg\left[\frac{\text{соль}}{\text{кислота}}\right]$$

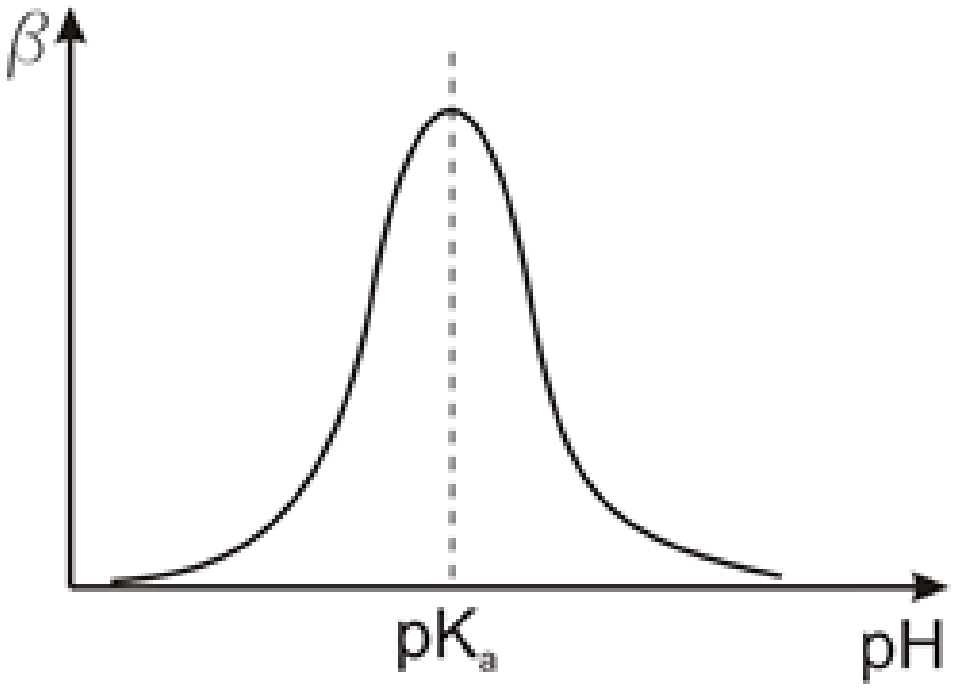
где K_a – константа диссоциации слабой кислоты.

Способность буферного раствора сохранять pH приблизительно на постоянном уровне определяется буферной емкостью β:

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

где pH_1 – pH среды до воздействия, pH_2 – после воздействия, Δm – расход внешнего воздействующего вещества. В дифференциальной форме:

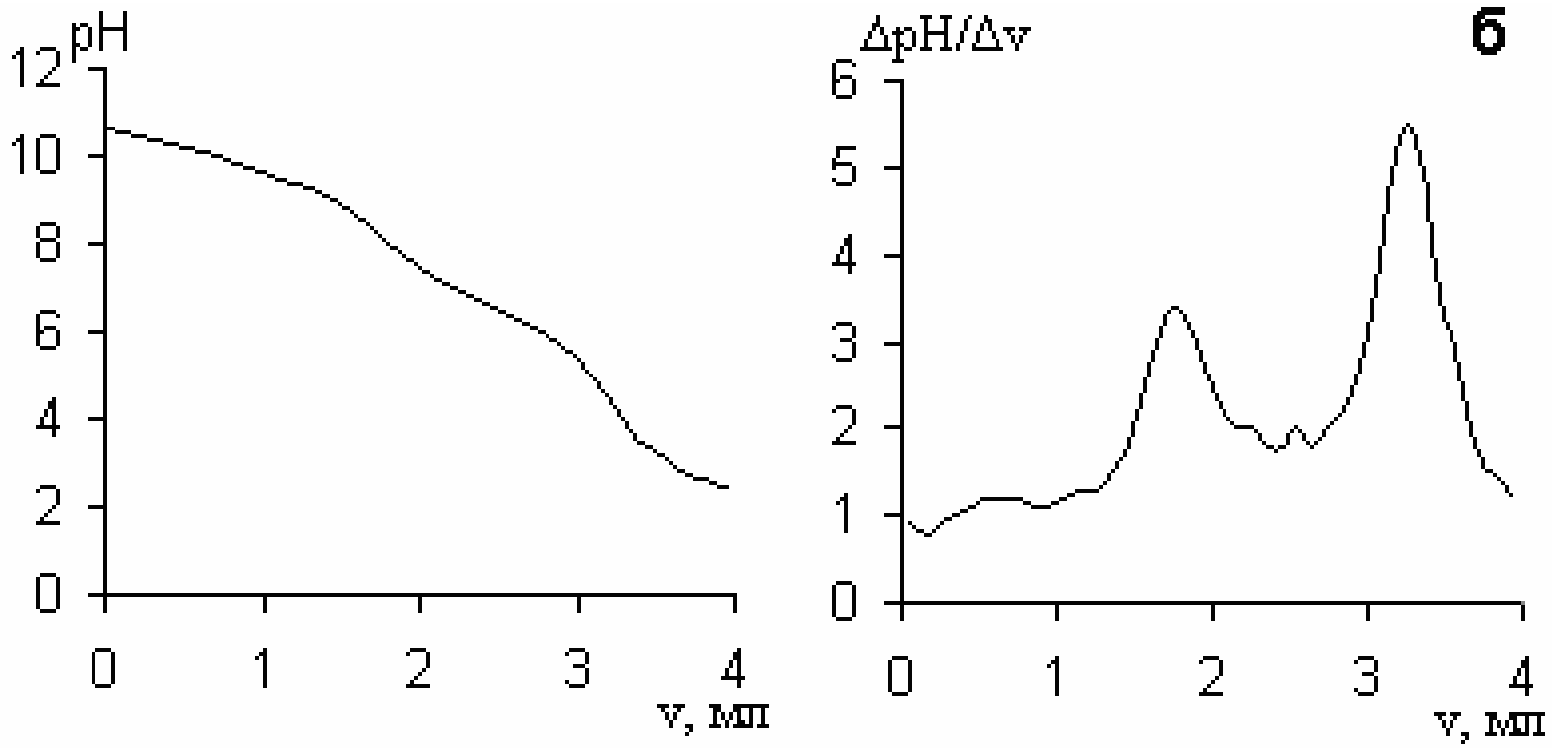
$$\beta = \frac{dm}{dpH}$$



- 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±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.



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 <u>независимыми</u> переменными, они сами являются производными от специфики состава среды миграции – «потенциал-задающих» реакций.

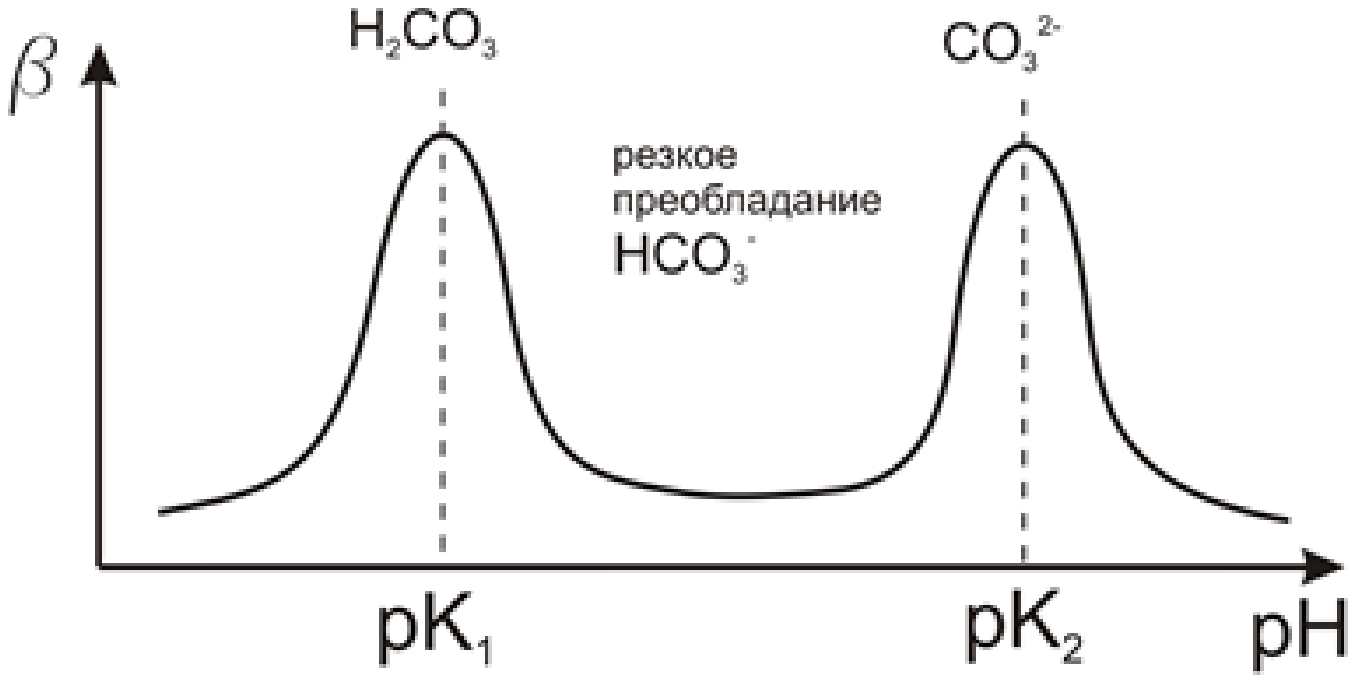
$$CO_2$$

$$\updownarrow$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$

$$\updownarrow + Ca^{2+}$$

$$CaCO_3$$



Буферная емкость двухосновной угольной кислоты имеет два максимума.

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

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.

Проблема «потенциал-задающих реакций».

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, соответствуют определению - что является внешними факторами миграции. При этом pH 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 pH исследования показали, что в большинстве природных объектов pH определяется состоянием ***карбонатной системы***.

Для Eh до сих пор ясность отсутствует, в первую очередь, для восстановленных сред. Показано, что восстановление $SO_4^{=}$ до H_2S не может определять Eh среды, поскольку эта реакция необратима (условие установления равновесного потенциала на инертном электроде).