

У растворов имеется ряд свойств, называемые **коллигативными**, которые **не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от количества частиц**. Для бесконечно разбавленных растворов, состояние которых близко к состоянию идеальных, такими свойствами является осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, скорость диффузии. Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов служит одним из наиболее распространенных способов, определения молярной массы растворенного вещества, а так же его степени диссоциации или показателя ассоциации.

Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Французский физико-химик Ф.М.Рауль первым провел измерения, которые позволили сформулировать законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя.

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, например воду, то в этой системе будет протекать два процесса: испарение молекул воды с поверхности жидкости и обратный процесс – конденсация молекул из газовой фазы на поверхности жидкости. Через некоторое время в системе установится динамическое равновесие ($\Delta G = 0$), т.е. такое состояние системы, когда число частиц, испаряющихся с поверхности жидкости за единицу времени, равно числу частиц, переходящих в жидкость из газовой среды.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным. Давление такого пара p^0 называют давлением или упругостью насыщенного пара чистого растворителя. При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя – величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя.

При повышении температуры давление насыщенного пара над растворителем возрастает в соответствии с принципом Ле Шателье, так как растворение – процесс эндотермический ($\Delta H_{\text{исп.}} > 0$).

Давление насыщенного пара над растворителем нелетучего вещества должно стать меньше, чем над чистым растворителем: чем концентрированнее раствор, тем ниже давление пара растворителя над раствором. Рауль сформулировал закон:

Давление пара раствора, содержащего нелетучее вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:

$$p = K_p \cdot x(X_1)$$

где: p – давление пара над раствором, Па;

K_p – константа Рауля, Па;

$x(X_1)$ – молярная доля растворителя x_1 ,

равная $\frac{n(X_1)}{n(X_1)+n(X_2)}$, где: $n(X_1)$ – количество вещества растворителя, моль;

$n(X_2)$ – количество растворенного вещества, моль.

При $x(X_1) = 1$ коэффициент пропорциональности K_p численно равен давлению чистого пара растворителя p^0 и равенство принимает вид:

$$p = p^0 \cdot x(X_1)$$

С другой стороны, $x(X_1) = 1 - x(X_2)$, где: $x(X_2)$ – молярная доля растворенного вещества X_2 .

Из этого следует, что

$$\boxed{\frac{p^0 - p}{p^0} = x(X_2)},$$

где: p^0 – давление пара над растворителем, Па;

p – давление пара растворителя над раствором не летучего вещества, Па;

$p^0 - p$ – абсолютное понижение давления пара над раствором, Па;

$\frac{p^0 - p}{p^0}$ – относительное понижение давления пара над раствором, Па;

Данное уравнение отражает другую, более часто применяемую формулировку закона Рауля:

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего электролита равно молярной доле растворенного вещества.

Для растворов электролитов необходимо учитывать изотонический коэффициент Вант-Гофа (i), т.е.:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \cdot x(X_2)$$

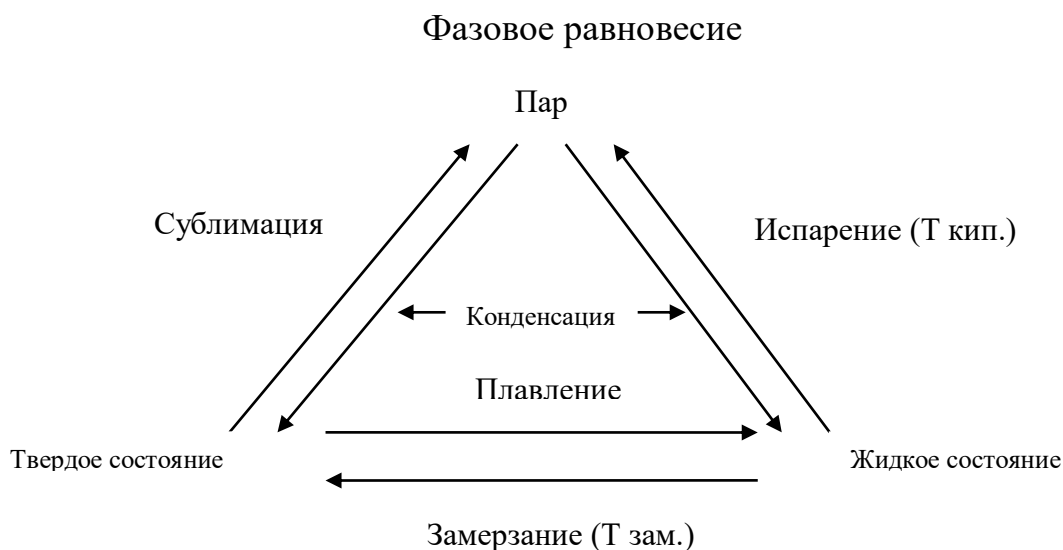
Закон Рауля точно соблюдается только для идеальных растворов и приближенно для разбавленных реальных растворов: чем разбавленней раствор, тем больше он приближается к идеальному.

Прямыми следствиями понижения давления пара над раствором является изменение температуры замерзания и кипения растворов.

Температура кристаллизации и температура кипения раствора

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех разных агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают взаимные обратимые превращения: плавление и замерзание, испарение и конденсацию, сублимацию и конденсацию (рисунок 1).

Рисунок 1



Положение этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния – парообразное и

твердое – характеризуется соответственно температурами кипения и замерзания.

Кипение представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в пар, причем пузырьки пара образуются во всем объеме жидкости.

Температурой кипения жидкости называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором равно внешней.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и газообразной фазами (скорость испарения равна скорости обратного процесса – конденсации) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление не меняется, то кипение ее в открытом сосуде происходит при постоянной температуре до тех пор, пока полностью не исчезнет жидкая фаза. Температура, при которой данная жидкость кипит в условиях давления 101,3 кПа, называют **нормальной температурой кипения**.

Замерзание (затвердевание) представляет собой фазовый переход, при котором происходит превращение жидкости в твердое вещество, частицы которого (кристаллы) образуются во всем объеме жидкости.

Температурой замерзания (кристаллизации) называют ту температуру, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно давлению насыщенного пара над выпадающими из нее кристаллами твердой фазы.

При этой температуре и соответствующем ей давлении насыщенного пара устанавливается равновесие между жидкой и твердой фазами (скорость кристаллизации равна скорости плавления) и обе эти фазы могут существовать в течение длительного времени. Если жидкость – индивидуальное вещество и внешнее давление остается постоянным, то при ее охлаждении температура будет оставаться постоянной, соответствующей температуре замерзания, до тех пор, пока не произойдет полное затвердевание.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил:

повышение температуры кипения ΔT_E и понижение температуры замерзания ΔT_C разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_E = E \cdot b(X),$$

$$\Delta T_C = K \cdot b(X),$$

где: $b(X)$ – моляльная концентрация, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$;

E и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Физический смысл констант E и K становится ясен, если принять $b(X) = 1 \text{ моль/кг}$. Тогда $E = \Delta T_E$, а $K = \Delta T_C$. иначе говоря, эбуллиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора, а константа криоскопическая – понижению температуры замерзания одномоляльного раствора.

Эбуллиоскопические и криоскопические константы зависят только от природы растворителя, и не зависят от природы растворенного вещества (идеальные растворы) (таблица 1.1).

Таблица 1.1

Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы,
температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей

Растворитель	E	t_k °C	K	t_z °C
1. Анилин $C_6H_5NH_2$	3,22	184,4	5,87	-5,96
2. Ацетон CH_3COCH_3	1,48	56,6	2,4	-94,6
3. Бензол C_6H_6	2,57	80,100	5,12	5,533
4. Вода H_2O	0,516	100,00	1,85	0,01
5. Этиловый спирт C_2H_5OH	1,23	78,39	-	-114,15

Если растворение вещества в некотором растворителе связано с диссоциацией или ассоциацией молекул этого вещества, то эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, температуры кипения и замерзания для некоторых растворителей в формулы для расчета повышения температуры

кипения и понижения точки замерзания должен быть введён в качестве сомножителя изотонический коэффициент Вант-Гоффа, i :

$$\Delta T_k = i \cdot E \cdot b(x)$$

$$\Delta T_z = i \cdot K \cdot b(x)$$

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиоскопического и криоскопического методов определения молярных масс веществ (эбулиометрии и криометрии).

Молярные массы (кг/моль) растворённых веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{E \cdot m_{\text{р.в.}}}{\Delta T_k \cdot m_{\text{р-ля}}} \text{ и } M = \frac{K \cdot m_{\text{р.в.}}}{\Delta T_z \cdot m_{\text{р-ля}}};$$

$m_{\text{р.в.}}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г;

ΔT_z – понижение температуры замерзания и ΔT_k – повышение температуры кипения (определённые экспериментально), К;

E и K – эбулиометрическая и криоскопическая константы, $\text{кг} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$;

Методы эбулиоскопии и криометрии широко используются при физико-химическом изучении биологических объектов.

Осмос и осмотическое давление

Осмосом называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

В результате осмоса объем раствора в цилиндре увеличивается, и уровень жидкости постепенно повышается. При этом создается препятствующее осмосу дополнительное гидростатическое давление $P_{\text{гидр.}}$ столба жидкости высотой h . При некоторой высоте $h_{\text{max.}}$ гидростатическое давление достигает такого значения, при котором осмос прекратится, т.е. наступит осмотическое равновесие.

Дополнительное гидростатическое давление столба жидкости можно рассчитать по формуле:

$$P_{\text{гидр}} = \rho \cdot g \cdot h$$

где: $P_{\text{гидр}}$ – гидростатическое давление (дополнительное), н/м²;

h – высота столба жидкости, м;

ρ – плотность жидкости, кг/м³;

g – ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с².

Гидростатическое давление столба жидкости при осмотическом определяет осмотическое давление раствора.

Осмотическим давлением называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.

Вант-Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчёта осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$\pi = c(x) \cdot R \cdot T,$$

где: π – осмотическое давление, кПа;

$c(x)$ – молярная концентрация, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T – абсолютная температура, К.

Данное выражение аналогично уравнению Клапейрона – Менделеева для идеальных газов: $pV=nRT$, однако эти уравнения описывают разные процессы.

Таким образом, закон Вант-Гоффа показывает зависимость осмотического давления от концентрации и температуры.

Для электролитов необходимо учитывать, что в данных растворах происходит электролитическая диссоциация. Если учесть, что из N_0 молекул растворённого вещества образуется N_1 дочерних частиц, то в уравнение закона Вант-Гоффа для расчёта осмотического давления придётся ввести дополнительный множитель называемый **изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа**, который равен $i = 1 + \alpha \cdot (n - 1)$, где n – число ионов

(положительных и отрицательных), образующихся при диссоциации одного моля электролита; α – степень диссоциации – отношение числа отдельных частиц (нормальных молекул, ионов, ассоциированных или более простых дочерних молекул) N_i к общему числу молекул растворенного вещества N_0 в

объёме раствора: $\alpha = \frac{N_i}{N_0}$.

Таким образом, для расчета осмотического давления растворов электролитов пользуются следующим уравнением:

$$\pi = iCRT$$

Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах

Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (тургор), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определённой формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются **изотоническими**.

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является **гипертоническим** по отношению ко второму, а второй – **гипотоническим** по отношению к первому.

При помещении клеток в изотонический раствор клетки сохраняют свой размер и нормально функционируют (рисунок 4а).

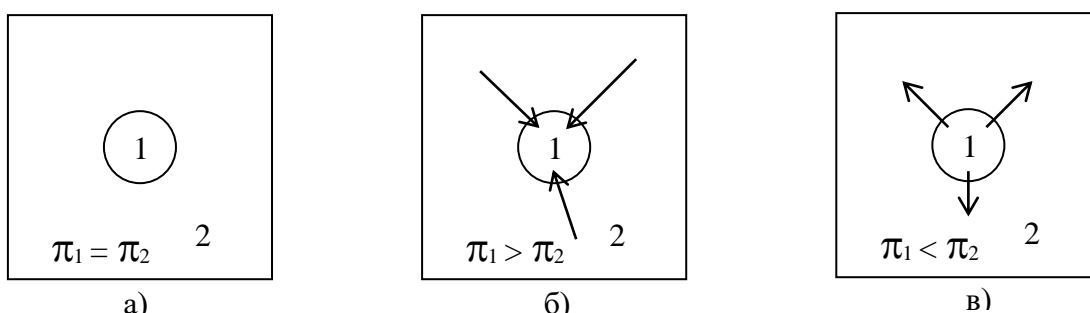
При помещении клеток в гипертонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют лизисом (рисунок 4б). В случае эритроцитов этот процесс называют гемолизом. Кровь с клеточным

содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется “лаковой кровью”.

При помещении в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание - называется плазмолизом (рисунок 4в).

Рисунок 4

Изменения, происходящие с клеткой в растворах с различной концентрацией



Осмотическое давление биологических жидкостей у разных живых организмов неодинаково. Так осмотическое давление крови человека при 310K (37°C) составляет 780 кПа (7,7 атм.). Такое же давление создаёт и 0,9 %-ный водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен с кровью (физиологический раствор). Однако в крови кроме ионов Na^+ и Cl^- имеются и другие ионы, а также ВМС и форменные элементы. Поэтому в медицинских целях более правильно использовать растворы, содержащие те же компоненты и в том же количестве, что и входят в состав крови. Эти растворы применяются в качестве кровезаменителей в хирургии.

Диффузия

Диффузией в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии.

А.Фик, изучая диффузионные процессы, установил закон:

Скорость диффузии вещества пропорциональна площади поверхности, через которую переносится вещество, и градиенту концентрации этого вещества.

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS \frac{\Delta C}{\Delta x},$$

где: $\Delta n/\Delta t$ – скорость диффузии, моль/с;

S – площадь поверхности, м²;

$\Delta C/\Delta x$ – градиент концентрации, моль/м²;

D – коэффициент пропорциональности, м²/с, называемый коэффициентом диффузии вещества.

А.Энштейн и независимо от него М.Смолуховский вывели следующее уравнение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta N},$$

где: R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(мольК);

T – абсолютная температура, К;

N_A – постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль;

D – коэффициент диффузии, м²/с (таблица 1.2);

η – вязкость среды, Нс/м².

Таблица 1.2

Коэффициенты диффузии D некоторых веществ при 298К в воде.

Вещество	М, г/моль	$D \cdot 10^9$, м ² /с
Этанол	46	1,10
Глюкоза	180	0,57
Сахароза	342	0,46
Гемоглобин	68 000	0,069

Процесс диффузии находят широкое применение в медицине. Так, например, метод диализа, основанный на избирательной диффузии низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану вдоль градиента концентрации, используется в клинической практике при создании аппаратов “искусственная почка”. Частицы ВМС не проходят через полупроницаемую мембрану. Поэтому биологические жидкости, например плазму крови, можно методом диализа очистить от вредных низкомолекулярных веществ – “шлаков” (мочевины, мочевой кислоты, билирубина, аминов, избытка ионов K^+ и т.д.), накапливающихся при различных заболеваниях.

При очистке кровь больного, отведенная из вены, поступает в специальные камеры с полупроницаемыми мембранами, через которые НМС могут диффундировать и удаляться из плазмы.

Кислотно-основное равновесие — относительное постоянство соотношения кислота-основание внутренней среды живого организма. Также называют *кислотно-щелочное равновесие, кислотно-щелочной баланс, равновесие кислот и оснований*. Является составной частью гомеостаза. Количественно характеризуется либо концентрацией водородных ионов (протонов) в молях на 1 л, либо водородным показателем pH.

Основные показатели КОР.

- В норме pH крови равно 7,4. смещение pH в сторону увеличения называется **алкалозом**, а в сторону уменьшения – **ацидозом**. Различают респираторный и метаболический ацидоз и алкалоз.
- **Парциальное давление CO_2** в норме составляет 40 мм рт.ст. Снижение этого показателя наблюдается при дыхательном алкалозе и метаболическом ацидозе. Повышение давления CO_2 отмечается при дыхательном ацидозе и метаболическом алкалозе.
- **Щелочной резерв крови.** Это количество мл CO_2 , находящегося в крови, в расчете на 100 мл сыворотки крови. Норма – 55 %. Уменьшение резервной

щелочности свидетельствует об уменьшении содержания бикарбонатов в организме, а увеличение её – об увеличении их.

Возможные причины и типы нарушения КОР организма. Нарушение кислотно-основного состояния возникает в результате нарушения транспорта CO_2 в организме или при изменении его концентрации во вдыхаемом воздухе. В зависимости от механизма развития расстройств кислотно-основного состояния выделяют дыхательный и метаболический ацидозы и алкалозы.

Метаболический ацидоз характеризуется нарушением метаболизма, которое приводит к некомпенсированному или частично компенсированному падению рН крови.

Метаболический ацидоз наступает в следствие:

- а) избыточного введения или образования стойких кислот (поступление кетокислот при голодании и диабете,
- б) повышенное образование молочной кислоты при шоке,
- в) задержка фосфатов, сульфатов, анионов органических кислот в результате снижения величины клубочковой фильтрации в почках,
- г) избыточной потери гидрокарбонат-иона в результате поноса, колита, язвы кишечника.

Процессы компенсации связаны с нейтрализацией ионов водорода гидрокарбонат-ионом и усилением лёгочной вентиляции.

Метаболический алкалоз характеризуется нарушением метаболизма, которое приводит к некомпенсируемому или частично компенсируемому увеличению рН крови.

Метаболический алкалоз наступает вследствие:

- а) потери водородных ионов (высокая кишечная непроходимость, неукротимая рвота и др.);
- б) увеличение концентрации гидрокарбоната (потеря воды, избыточное введение гидрокарбонат-ионов при метаболическом ацидозе, введение солей органических кислот – молочной, уксусной, лимонной, метаболизирующих с поглощением ионов водорода и др.),

в) избыток выведения ионов калия при повышенной секреции минералокортикоидов

Компенсации этого явления достигают снижения лёгочной вентиляции (задержка CO_2), удалением гидрокарбонат-иона почками.

Дыхательный ацидоз – это некомпенсированное или частично компенсированное снижение рН в результате гиповентиляции из-за:

а) заболевания лёгких или дыхательных путей (пневмония, отёк лёгких, инородные тела в верхних дыхательных путях и т.д.); б) повреждения (заболевания) дыхательной мускулатуры в) угнетении дыхательного центра лекарственными средствами или наркотиками – опиатами, барбитуратами и т.п.

Дыхательный алкалоз – это некомпенсированное или частично компенсированное повышение рН в результате гипервентиляции из-за лихорадочного состояния или истерии. Процессы компенсации осуществляются буферными системами, повышенным выведением гидрокарбонат-иона почками.

Буферные растворы - это растворы, рН которых практически не меняется при разведении, а также при добавлении небольших количеств кислот или щелочей. В лабораторной практике очень часто приходится работать с растворами, которые должны иметь определенную величину рН. Для этого и готовят буферные растворы.

При добавлении к воде небольших количеств кислоты или щелочи происходит изменение концентрации ионов водорода и, следовательно, рН раствора. Если эти же количества кислоты или щелочи прибавить не к воде, а к смеси водных растворов слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли, то $[\text{H}^+]$, а следовательно, и рН раствора практически не изменится.

Свойство этих растворов сохранять неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей, называется буферным действием.

Буферные растворы находятся в водах мирового океана, почвенных растворах и живых организмах. Они выполняют функции регуляторов, поддерживающих

активную реакцию среды при определенном значении, необходимом для успешного протекания реакций обмена веществ.

Действие буферных растворов основано на том, что отдельные компоненты буферных смесей связывают ионы H^+ или OH^- вводимых в них кислот или оснований, образуя при этом слабый электролит.

При добавлении к буферным растворам небольших количеств кислоты или щелочи и при разбавлении их pH практически не изменяется. Однако это справедливо только при добавлении кислот и щелочей в определенных пределах; если их прибавить много, то буферные свойства исчезают, так как будет превышена буферная емкость раствора.

Таким образом, можно сделать выводы:

- * буферный раствор обладает определенной буферной емкостью;
- * максимальную буферную емкость имеют растворы, которые содержат равные концентрации слабой кислоты и ее соли или слабого основания и его соли;
- * буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов буферной смеси.

Классификация буферных растворов

Различают естественные и искусственные буферные растворы. Естественным буферным раствором является кровь, содержащая гидрокарбонатную, фосфатную, белковую, гемоглобиновую и кислотную буферные системы. Искусственным буферным раствором может быть ацетатный буфер, состоящий из CH_3COOH .

Буферные растворы могут иметь кислую реакцию среды ($pH < 7$) или щелочную ($pH > 7$).

I. Слабая кислота и ее анион HA/A^-			
Название	Состав	Протолитическое равновесие	Зона буферного действия
Ацетатная	CH_3COOH и CH_3COONa	$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$	$pH = 3,8 - 5,8$
Гидрокарбонатная	H_2CO_3 и $NaHCO_3$	$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$	$pH = 5,4 - 7,4$
Фосфатная	NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	$pH = 6,2 - 8,2$
Гемоглобиновая	Hb и Kb	$Hb \rightleftharpoons Hb^- + H^+$	$pH = 7,2 - 9,2$
Оксигемоглобиновая	HbO_2 и KbO_2	$HbO_2 \rightleftharpoons HbO_2^- + H^+$	$pH = 6,0 - 8,0$
II. Слабое основание и его катион B/BH^+			
Аммонийная	$NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4Cl	$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$	$pH = 8,2 - 10,2$

Механизм действия буферных растворов

Разберемся, на чем основаны свойства буферных растворов, на примере буферной смеси уксусной кислоты и ацетата натрия.

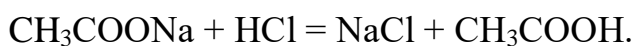
1) Разбавление водой

Уксусная кислота -- кислота слабая, кроме того, ее диссоциация еще уменьшается благодаря присутствию ацетата натрия (влияние одноименного иона). буферный раствор гидроксид тетраборат

Предположим, что рассматриваемый раствор разбавляют водой в 10 или в 20 раз. Казалось бы, вследствие сильного уменьшения концентрации уксусной кислоты концентрация ионов H^+ должна уменьшиться, но этого не происходит, потому что с разбавлением увеличивается степень диссоциации уксусной кислоты, так как уменьшается концентрация ацетата натрия, подавляющего диссоциацию уксусной кислоты этого раствора. Следовательно, при разбавлении водой pH практически не изменится.

2) Прибавление сильной кислоты

При добавлении к буферной смеси небольшого количества сильной кислоты, например, соляной, происходит реакция:

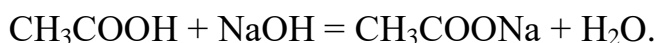


Ионы H^+ , поступающие в раствор, будут связываться в молекулы уксусной кислоты с малой степенью диссоциации. Таким образом, концентрация ионов H^+ почти не увеличится и pH раствора практически не изменится

Если такое же количество кислоты прибавить в чистую воду, все ионы H^+ останутся в растворе, концентрация ионов водорода увеличится во много раз и pH раствора заметно изменится. А водород, как известно - Самый распространенный химический элемент.

3) Прибавление небольшого количества щелочи

Прибавленная в буферную смесь щелочь вступает в реакцию с уксусной кислотой:



Ионы OH^- связываются ионами H^+ уксусной кислоты в недиссоциированные молекулы воды. Однако убыль этих ионов пополняется в результате диссоциации молекул уксусной кислоты. Таким образом, pH раствора после прибавления щелочи практически не изменится.

Если же прибавить щелочь в чистую воду, все ионы OH^- останутся в растворе. Концентрация ионов OH^- резко возрастет, концентрация ионов H^+ соответственно уменьшится и pH раствора изменится заметно.

Аналогичные явления наблюдаются при добавлении небольших количеств кислот и щелочей к другим буферным смесям.

Существует два способа приготовления буферных растворов:

- 1) путем смешения водных растворов сопряжённых кислоты и основания.
- 2) путем частичной нейтрализации слабой кислоты – щёлочью или слабого основания – сильной кислотой.

Второй способ широко используется в лабораторной практике при приготовлении буферных смесей с использованием pH – метра, когда нейтрализацию ведут до заданного значения pH, величину которого контролируют по прибору.

pH буферных растворов

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



$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

отсюда:

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HA}) \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

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

В таком случае можно записать:

$$[H^+] = K_a(\text{кислоты}) \cdot \frac{C(\text{кислоты})}{C(\text{соли})}, \quad (3)$$

где $C(\text{кислоты})$ и $C(\text{соли})$ – молярные концентрации кислоты и соли.

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

$$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{кислоты})}. \quad (4)$$

Так, pH фосфатной буферной системы состава NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 можно рассчитать по уравнению:

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-) + \lg \frac{C(Na_2HPO_4)}{C(NaH_2PO_4)},$$

где $pK_a(H_2PO_4^-)$ – показатель константы диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени.

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

$$pH = pK_a + \lg \frac{n(\text{соли})}{n(\text{кислоты})} = pK_a + \lg \frac{C_0(\text{соли}) \cdot V_0(\text{соли})}{C_0(\text{кислоты}) \cdot V_0(\text{кислоты})}, \quad (5)$$

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

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

$pOH = pK_b + \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{основания})},$	(6)
$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b - \lg \frac{C(\text{соли})}{C(\text{основания})},$	(6с)

где pK_b – показатель константы диссоциации основания.

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

$pH = pK_a + \lg \frac{C(\text{сопряженного основания})}{C(\text{кислоты})},$	(7)
---	-----

и называется уравнением Гендерсона-Гассельбаха.

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 уменьшилась на порядок), то область (зона) буферного действия отличается от pK_a на 1 единицу:

$$pH = pK_a \pm 1 \quad (\text{для буферных систем I типа}),$$

$$pH = 14 - (pK_b \pm 1) \quad (\text{для буферных систем II типа}).$$

Амфолиты могут иметь несколько зон буферного действия, каждая из которых отвечает соответствующей константе K_{a_n} :

$$pH = pK_{a_n} \pm 1.$$

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

Буферная емкость

Прибавлять кислоту или щелочь, существенно не меняя pH буферного раствора, можно лишь в относительно небольших количествах, так как способность буферных растворов сохранять постоянство pH ограничена.

Величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении кислот и щелочей, называется **буферной емкостью (В)**. Различают буферную емкость по кислоте (V_K) и по щелочи ($V_{щ}$).

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

На практике буферную емкость определяют титрованием. Для этого определенный объем буферного раствора титруют сильной кислотой или щелочью 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 емкости (V_K или $V_{щ}$):

$V_K = \frac{C(\frac{1}{z} \text{к-ты}) \cdot V(\text{к-ты})}{ pH - pH_0 \cdot V(\text{буфера})};$	(8)
$V_{щ} = \frac{C(\frac{1}{z} \text{щел}) \cdot V(\text{щел})}{ pH - pH_0 \cdot V(\text{буфера})};$	(9)

где $C(\frac{1}{z} \text{к-ты})$, $C(\frac{1}{z} \text{щел})$ - молярные концентрации эквивалента кислоты и щелочи (моль/л);

$V(\text{к-ты})$, $V(\text{щел})$ - объемы добавленных растворов кислоты или щелочи (л; мл);

$V(\text{буфера})$ - объем буферного раствора (л; мл);

pH_0 и pH - значения рН буферного раствора до и после титрования кислотой или щелочью (изменение рН берется по абсолютной величине).

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

Принципы колориметрического определения рН

Буферный метод заключается в следующем: готовят ряд стандартных буферных растворов с постепенно возрастающими значениями рН и добавляют

к каждому из них несколько капель соответствующего индикатора. Используя несколько индикаторов с различными точками перехода окраски, получают цветную шкалу стандартных растворов. Затем такое же число капель индикатора добавляют к исследуемому раствору и сравнивают, например в компараторе, его окраску с окраской стандартных растворов. Совпадение окраски растворов свидетельствует о совпадении и рН исследуемого раствора с рН стандарта.

Поскольку буферная шкала обычно готовится с несколькими индикаторами (например, в диапазоне рН от 4,2 до 8,4 берут три индикатора: метиловый красный, бромтимоловый синий и феноловый красный), то для правильного выбора индикатора сначала грубо определяют рН исследуемого раствора с помощью так называемого *универсального индикатора*, который представляет собой смесь индикаторов с зонами перехода, последовательно охватывающими широкую область рН от кислых до щелочных значений.

Добавляя к исследуемому раствору несколько капель универсального индикатора, по цветной шкале производят грубое определение значения рН. Зная примерный рН, выбирают такой индикатор, который имеет точку перехода в этой области рН. Окрасив исследуемый раствор этим индикатором, сравнивают его окраску с окраской буферной шкалы сравнения, по которой и определяют более точное значение рН.