



ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Свойства растворов электролитов и неэлектролитов

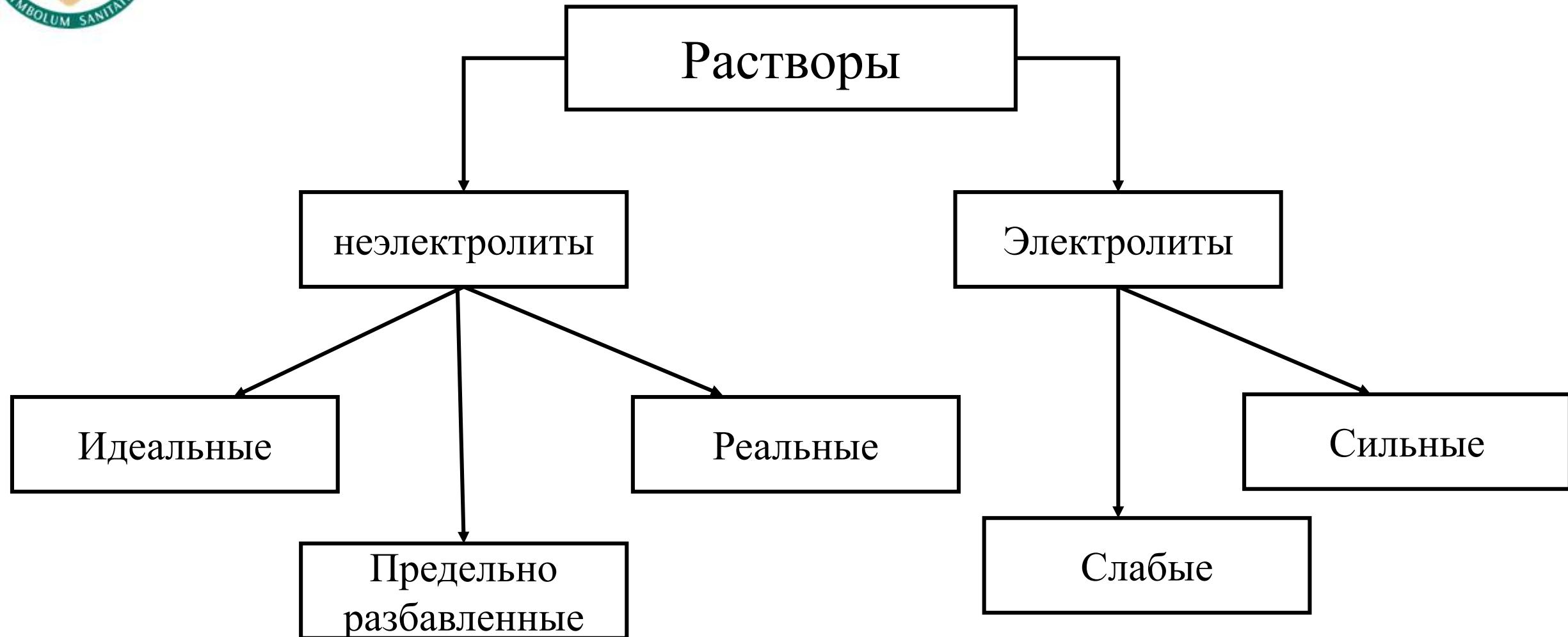
д.х.н., заведующий кафедрой химии Брель А.К.
к.х.н., доцент кафедры химии Будаева Ю.Н.
к.фарм.н., доцент кафедры химии Атапина Н.В.



Раствором называется однородная смесь, состоящая из двух или нескольких веществ, состав которой в определенных пределах может непрерывно изменяться.



В физической химии изучают следующие типы растворов:





Неэлектролитами являются растворы веществ, практически не диссоциирующие в воде на ионы (растворы сахарозы, глюкозы, мочевины).

Электролиты - растворы диссоциирующие на ионы (растворы солей, кислот, щелочей).

Идеальными называют растворы, образованные компонентами, у которых силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами равны.



Например, в растворе, состоящем из компонентов А и В

$$F_{A-A} = F_{B-B} = F_{A-B}$$

В таких растворах компоненты очень близки по своим физическим и химическим свойствам.

Например, растворы изотопов или оптических изомеров, смеси жирных углеводородов или расплавы близких по своей природе веществ (Fe-Ni, Cu-Ni, FeO- MnO).



Предельно разбавленные растворы - такие, в которых содержание растворенного вещества очень мало по сравнению с содержанием растворителя.

В них $F_{A-A} \neq F_{B-B} \neq F_{A-B}$, но т.к. растворителя (B) очень мало, то силы F_{B-B} и F_{A-B} можно не учитывать.

Поэтому в таком растворе значительно преобладают силы F_{A-A} , и такие растворы очень близки по свойствам идеальным растворам.



Термодинамические свойства идеальных и предельно разбавленных растворов.

Образование раствора из компонентов представляет собой самопроизвольный процесс. Такой процесс сопровождается убылью энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$

При образовании раствора происходит возрастание беспорядка в системе и возрастание энтропии, Т.е. $\Delta S > 0$.

Используя термодинамические уравнения, можно доказать, что при образовании идеального раствора не происходит изменения следующих функций $H, V, \Delta C_p, U$.



Таким образом, термодинамические характеристики образования идеального раствора следующие: $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta V = 0$, $\Delta C_p(C_v) = 0$.

Химический потенциал компонента в идеальном растворе определяется по формуле:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln X_i$$

где

X_i - мольная доля компонента в растворе,

μ_i^0 - химический потенциал чистого компонента



Коллигативные свойства идеальных и предельно разбавленных растворов.

Свойства растворов, которые не зависят от природы растворенного вещества, а определяются числом частиц в растворе, называются *коллигативными свойствами*.

К коллигативным свойствам относятся:

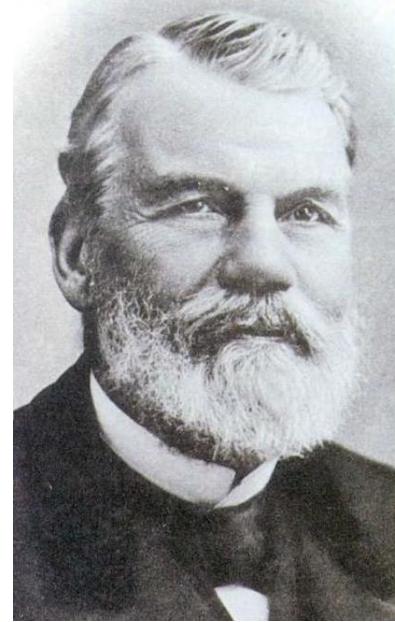
1. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором (закон Рауля).
2. Повышение осмотического давления (закон Вант-Гоффа).
3. Повышение температуры кипения раствора.
4. Понижение температуры замерзания раствора.



Закон Рауля

При постоянной температуре парциальное давление компонента в газовой фазе пропорционально его концентрации в растворе.

$$P_i = P_i^0 X_i$$



Франсуа Мари
Рауль

Где

P_i^0 - давление пара растворителя над чистым растворителем.

P_i - давление пара растворителя над раствором

X_i - мольная доля растворителя.



Закон Рауля может быть записан в другой форме:

$$X_2 = \frac{(p_i^0 - p_i)}{p_i^0}$$

он показывает, что относительное понижение давление пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества (X_2).

Обе формы закона указывают на то, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, а определяется концентрацией растворенного вещества.



Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, а пар обладает свойствами идеального газа, то закон Рауля будет справедлив как для растворителя, так и для растворенного вещества:

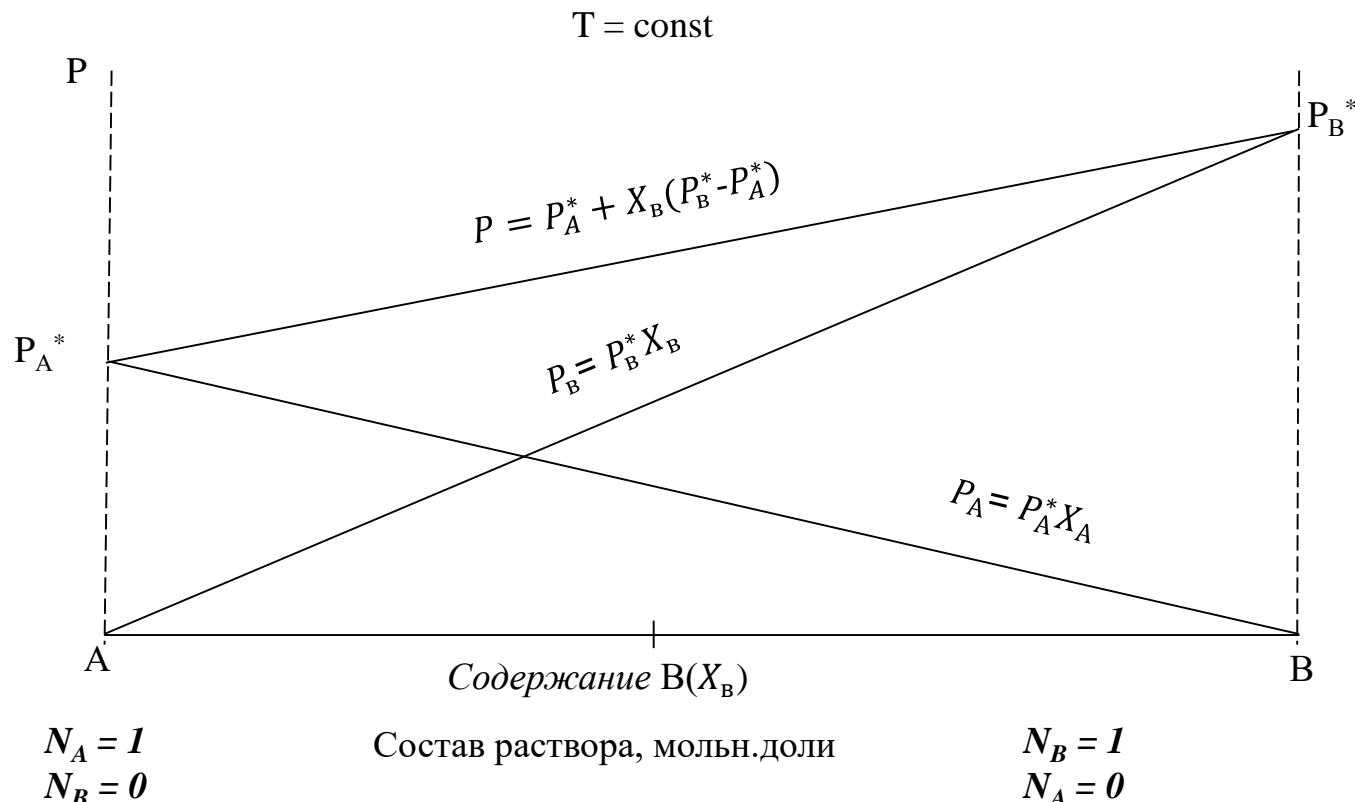
$$P_1 = P_1^0 \times X_1$$

$$P_2 = P_2^0 \times X_2$$

Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений пара отдельных компонентов:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2 = P_1^0 X_1 + P_2^0 (1 - X) = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) X_2$$

Из уравнений следует, что парциальное давление пара растворителя и растворенного вещества, а также общее давление пара над идеальным раствором при постоянной температуре, линейно зависят от состава раствора.





Из изложенного следуют выводы:

1. Если растворы являются идеальными, то они подчиняются закону Рауля.
2. Если в результате исследования свойств растворов установлено, что зависимость общего и парциального давлений от состава раствора носит линейный характер, то такие растворы являются идеальными и подчиняются закону Рауля.



Второй закон Рауля

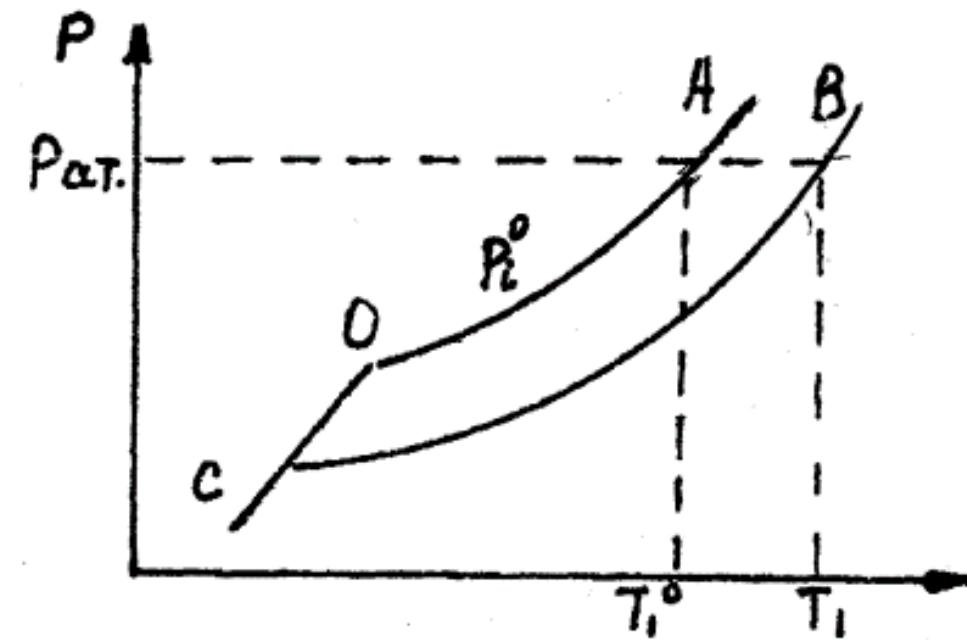


Повышение температуры кипения растворов

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению.

Жидкость кипит при температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению (в обычных условиях $P = 101,3$ кПа).

Кривая ОА характеризует зависимость давления пара растворителя над чистым растворителем от температуры; СВ - зависимость давления пара растворителя над разбавленным раствором от температуры.





Из закона Рауля следует, что давление пара над идеальным раствором нелетучего вещества меньше, чем над чистым растворителем при той же температуре.

Температура кипения идеального раствора T_1 будет поэтому выше температуры кипения чистого растворителя T_1^0 .

Разность $\Delta T_k = T_1 - T_1^0$, характеризует повышение температуры кипения раствора.

$$\Delta T_k = Em \quad (1)$$

где m – моляльность раствора (моль/кг);

E – эбулиоскопическая константа, постоянная для определенного растворителя.



Е - эбулиоскопическая константа, она численно равна повышению температуры кипения раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества в 1000г растворителя. Е можно рассчитать по формуле:

$$E = \frac{R(T_k)^2 M}{1000 \Delta H_{исп}}$$

где R - универсальная газовая постоянная, 8,314 кДж/моль;
Тк - температура кипения чистого растворителя, К;
М - молярная масса растворителя г/моль;
 $\Delta H_{исп}$ - энталпия испарения растворителя.



Величина Е зависит только от свойств растворителя, для многих растворителей она приведена в справочниках.

Уравнение (1) используют для определения молекулярной массы растворенного вещества,

$$M = q_2 * \frac{1000}{q_1 \times m} = E \times q_2 \times \frac{1000}{(q_1 \times \Delta T_K)}$$

где q_1 и q_2 – массы растворителя и растворенного вещества соответственно; m – моляльная концентрация раствора.

Метод определения молекулярных масс называется *эбулиоскопическим*



Эбулиоскопия – метод исследования, основанный на измерениях температур кипения растворов





Понижение температуры замерзания растворов

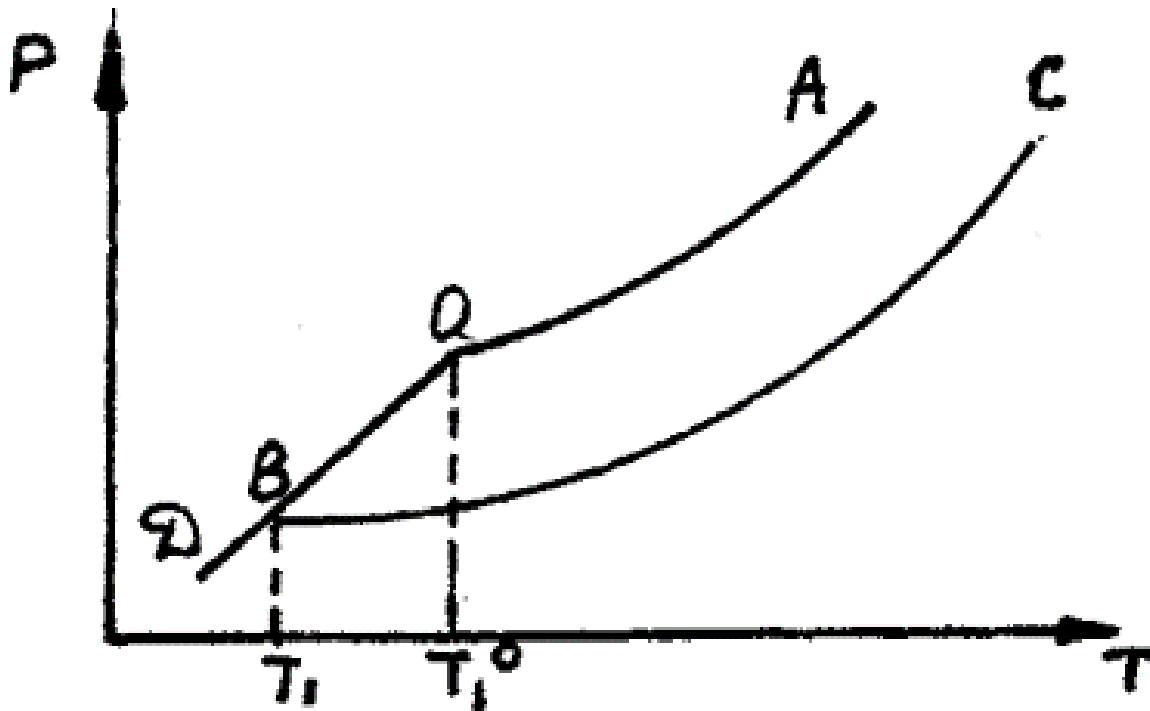
Температурой замерзания жидкости является такая температура, при которой давление насыщенного пара над кристаллами льда и над жидкостью, одинаково.

Жидкость начинает затвердевать, когда давление пара над твердым растворителем и жидкостью будут одинаковы.



Кривая ОА характеризует зависимость давления насыщенного пара от температуры чистого растворителя;

ВС - зависимость давления насыщенного пара чистого растворителя над разбавленным раствором от температуры;



ДО - температурная зависимость давления насыщенного пара растворителя над твердым растворителем.



Давление пара над раствором в соответствии с законом Рауля будет меньше, чем над чистым растворителем, и температура замерзания раствора понизится.

$$\Delta T_3 = T_1^0 - T_1$$

где ΔT_3 - понижение температуры замерзания раствора;
 T_1^0 - температура замерзания чистого растворителя;
 T_1 - температура замерзания раствора.



Понижение температуры замерзания раствора пропорционально моляльной концентрации.

$$\Delta T_3 = Km \quad (2)$$

К - криоскопическая константа, она показывает моляльное понижение температуры замерзания раствора, является индивидуальной характеристикой растворителя, для многих растворителей приведена в справочниках.



Рассчитать К можно по формуле:

$$K = \frac{R(T_3)^2 M}{1000 \Delta H_3}$$

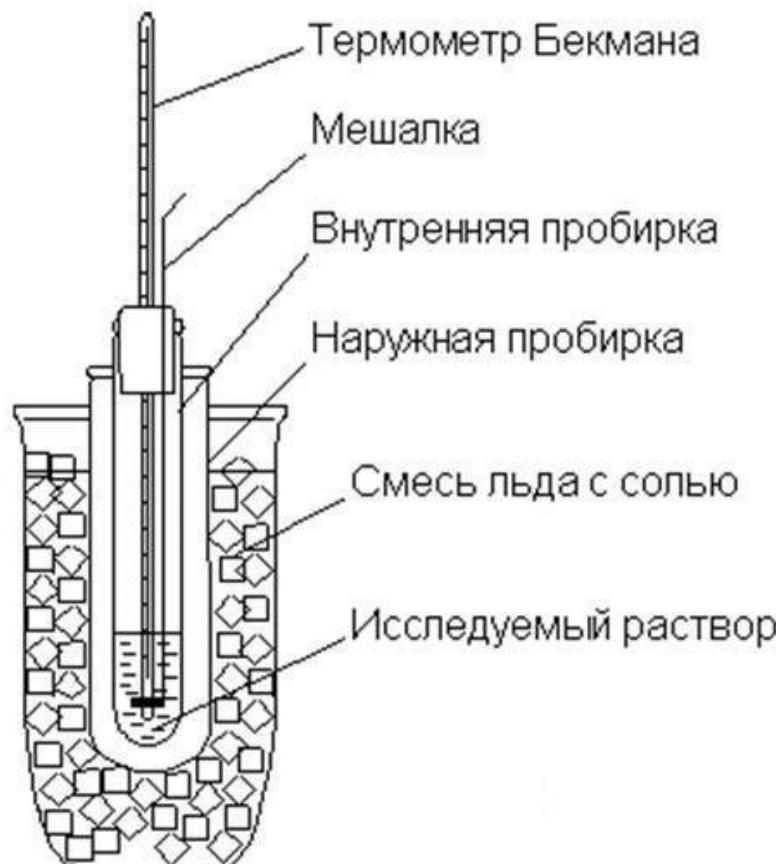


Уравнение (2) используется в криоскопическом методе для нахождения молярной массы растворенного вещества.

$$M_2 = q_2 * \frac{1000}{q_1 \times m} = K \times q_2 \times \frac{1000}{(q_1 \times \Delta T_3)}$$

где q_1 и q_2 – массы растворителя и растворенного вещества соответственно;
 m – молярная концентрация раствора.

Криометрия – метод исследования, основанный на измерении температур кристаллизации растворов исследуемого вещества в подходящих растворителях



Прибор для криометрических измерений



Осмос. Закон Ванта - Гоффа



Оsmосом называется процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией.

Давление, которое нужно приложить в процессе осмоса к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя, называется **осмотическим давлением.**



Вант — Гофф предложил уравнение для вычисления осмотического давления, называемое *законом Вант -Гоффа*.

$$\pi_{\text{осм}} = C_m \cdot R \cdot T$$

где $C_m = n_B / V_{\text{р-па}}$ (молярная концентрация растворенного вещества, моль/л)
 $R = 8,31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ (универсальная газовая постоянная)

T – температура по Кельвину ($T = 273 + t^\circ\text{C}$)

$\pi_{\text{осм}}$ – измеряется в кПа



Колигативные свойства растворов электролитов.



Разбавленным растворам слабых электролитов присущи все основные свойства растворов неэлектролитов. Однако в растворах электролитов происходит диссоциация молекул на ионы, в результате чего в растворах оказывается большее число активных частиц, чем в эквимолярных растворах неэлектролитов. Поэтому нарушается прямая пропорциональность между молярной концентрацией раствора и понижением давления пара, осмотическим давлением и т.п.



Чтобы законы, применяемые для неэлектролитов, можно было и спользовать и для растворов электролитов, Вайт-Гофф ввел поправку - изотонический коэффициент - i (коэффициент Ванг-Гоффа). Этот коэффициент показывает, во сколько раз возрастает концентрация ионов за счет диссоциации электролита. Увеличение числа частиц в растворах электролитов приводит к изменению давления пара над раствором, осмотического давления, $\Delta T_{кип}$ и $\Delta T_{зам}$.

$$i = \frac{C_{эл}}{C_{неэл}} = \frac{\Delta P_{эл}}{\Delta P_{неэл}} = \frac{\pi_{эл}}{\pi_{неэл}} = \frac{\Delta T_{з.эл}}{\Delta T_{з.неэл}} = \frac{\Delta T_{к.эл}}{\Delta T_{к.неэл}}$$



Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита уравнением:

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

где n - количество ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита



Таким образом, используя изотонический коэффициент, для разбавленных растворов слабых электролитов можно применять закономерности, выведенные для растворов неэлектролитов:

$$P = iP_1^0 \times X_A$$

$$\pi_{\text{осм}} = i C_B \cdot R \cdot T$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E m_B$$

$$\Delta T_3 = i K m_B$$

где А- растворитель; В - растворенное вещество.

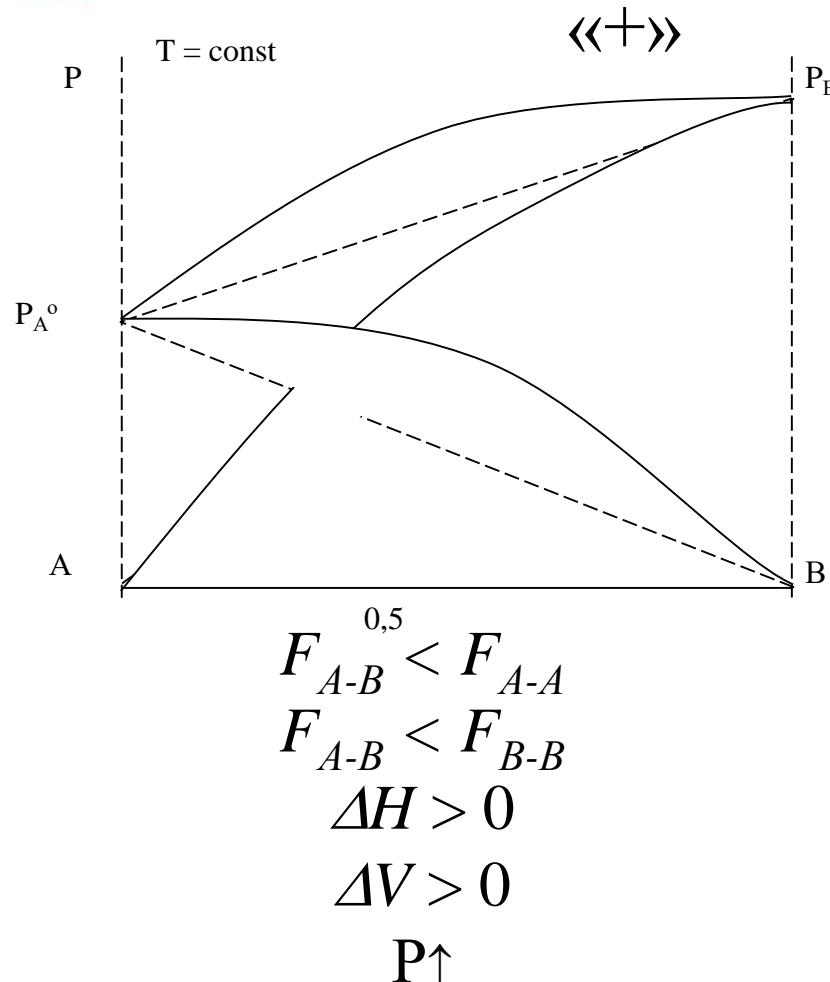


Реальные растворы.

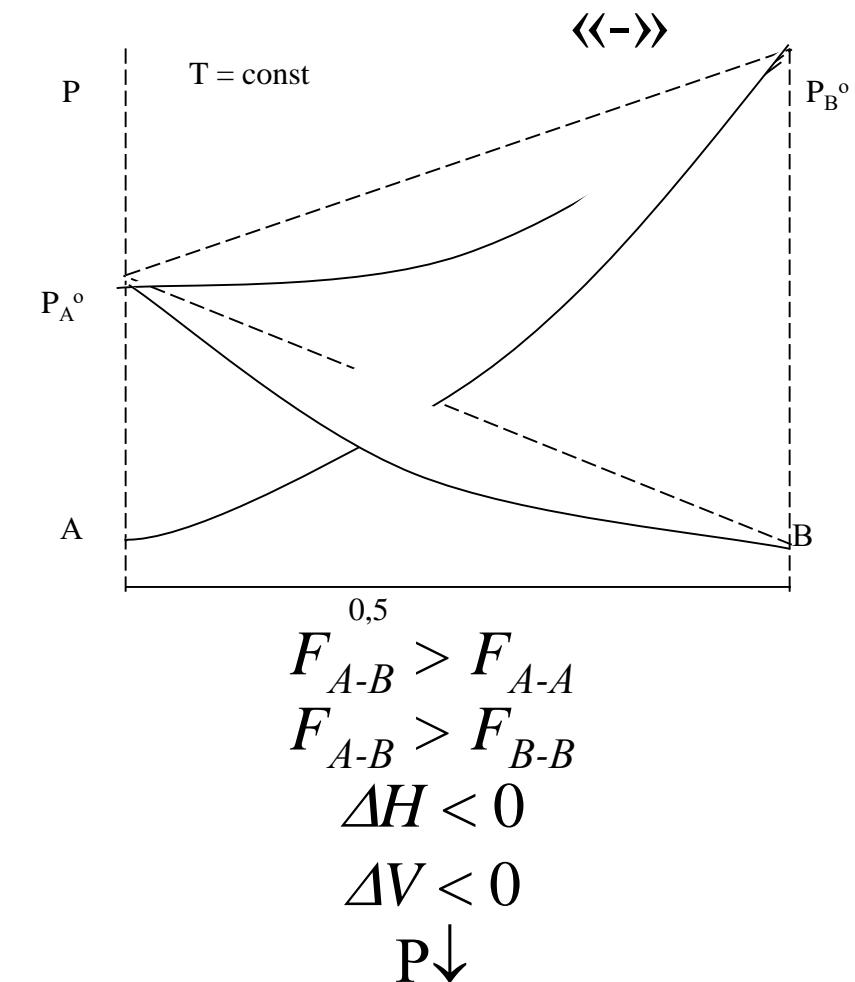


На практике чаще встречаются растворы, свойства которых не подчиняются закону Рауля. Парциальные давления этих растворов больше или меньше давлений паров идеальных растворов.

Реальные растворы



«+» образование раствора затруднено



«-» образование раствора облегчено



На рисунках представлены зависимость давления пара от состава для двух реальных растворов. Прямые линии соответствуют общему давлению пара, которое наблюдалось бы, если бы растворы были идеальными.

Отклонение от закона Рауля на первом рисунке называется *положительным*, на втором - *отрицательным*.

Знак и величина отклонения зависят от природы растворителя и растворенного вещества.



Термодинамические свойства реальных растворов: $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta H \neq 0$, $\Delta U \neq 0$, $\Delta V \neq 0$, $\Delta C \neq 0$.

Растворы с положительным отклонением образуются чаще с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и уменьшением объема ($\Delta V < 0$), с отрицательным - наоборот.



Основные причины отклонения свойств реальных растворов от идеальных:

1. Изменение сил взаимодействия между молекулами или образовании раствора.

Если силы взаимодействия между однородными молекулами компонентов больше сил взаимодействия между разнородными молекулами в растворе ($F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$), то образование такого раствора будет сопровождаться положительным отклонением от закона Рауля.

Если силы взаимодействия между однородными молекулами меньше сил взаимодействия между разнородными $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$, то образование раствора из данных компонентов будет сопровождаться отрицательным отклонением.



2. Изменение среднего размера частиц компонентов раствора.

Многие жидкости представляют собой совокупность не отдельных молекул, а более крупных частиц - ассоциатов, состоящих из разного числа молекул.

Так, частицы уксусной кислоты, представляют собой димеры $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$, частицы плавиковой кислоты состоят из шести молекул $(\text{HF})_6$ частицы воды содержат большое число молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$. Образованию таких ассоциатов способствуют водородные связи. При образовании раствора ассоциаты могут разрушаться или возникать, что приводит к изменению размеров частиц.



Если при образовании раствора происходит уменьшение размеров частиц за счет разрушения ассоциатов, то процесс сопровождается положительным отклонением от закона Рауля, и наоборот.



Факторы, вызывающие положительные и отрицательные отклонения, могут действовать в растворе одновременно, поэтому наблюдаемые отклонения часто являются результатом наложения противоположных по знаку отклонений. Отсюда вытекает, что отсутствие отклонения от закона Рауля или равенство нулю теплоты смешения при образовании раствора не являются признаками того, что данные компоненты и при смешении образуют идеальные растворы.



Химический потенциал реального раствора определяется по формуле:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln \alpha_i$$

где α_i - активность компонента в растворе;

μ_i^0 - стандартный химический потенциал компонента ($\alpha_i=1$).

$$\alpha_i = \gamma X_i$$

где X_i - мольная доля компонента в растворе;

γ - коэффициент активности, который учитывает отклонение свойств реального раствора от свойств этого раствора в идеальном состоянии.



Растворы электролитов.



Электролитами называются вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на ионы - заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию.



Процесс распада растворенного вещества в растворе на ионы называется *электролитической диссоциацией*.

Степень распада молекул на ионы называется *степенью диссоциации* (α), которая равна отношению количества молекул, распавшихся на ионы к общему количеству молекул этого вещества в растворе.

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n}$$



По величине степени диссоциации электролиты подразделяют на слабые и сильные.

К сильным электролитам относятся вещества, которые в растворах полностью распадаются на ионы ($\alpha = 1$), это многие минеральные кислоты (HNO_3 , HCl , HClO_4 , и др.), основания (NaOH , KOH и др.), большинство солей (NaCl , K_2SO_4 , CH_3COONa и др.).

К слабым электролитам относятся вещества, которые в растворах распадаются на ионы частично. В водных растворах слабыми электролитами являются некоторые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_3BO_3 и др.), основания (NH_3), некоторые соли (HgCl_2), большинство органических кислот (CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и др.), фенолы, амины.



Степень диссоциации электролита зависит от *природы растворителя, температуры, концентрации.*

К реакциям диссоциации слабых электролитов применим закон действующих масс. Константу равновесия реакции диссоциации называют *константой диссоциации*



$$K_c = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$



Константа диссоциации зависит от *природы растворителя* и *температуры*, но не зависит от концентрации электролита в растворе. Константу диссоциации можно выразить через степень диссоциации уравнением:

$$K_c = \frac{c \times \alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad (3)$$

Закон разведения Оствальда

При небольших значениях α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}}$$

Уравнение (3) применимо для разбавленных растворов. При значительном увеличении концентрации электролита (при $C > 0,2$ моль/л) число ионов в растворе увеличивается, сила взаимодействия их между собой и с растворителем возрастает, что вызывает изменение константы диссоциации. Поэтому для растворов средних и высоких концентраций применяется уравнение (3) в виде:

$$K_a = \frac{\alpha_{H^+} \times \alpha_{A^-}}{\alpha_{HA}}$$

Где α_{H^+} , α_{A^-} , α_{HA} активности кислоты, ионов водорода и кислотного остатка кислоты соответственно.



$$\alpha_i = \gamma_i \times C_i$$

где α_i - активность вещества или ионов, моль/л;

γ_i - молярный коэффициент активности (безразмерная величина)

C_i - концентрация вещества или иона, моль/л;

В разбавленных растворах $\gamma_i = 1$ и $\alpha = C$

Коэффициент активности зависит не только от концентрации, но и от зарядов ионов. Льюис и Рендал ввели понятие *ионная сила раствора*, которая учитывает влияние концентрации и зарядов ионов на термодинамические свойства растворов.



Ионная сила раствора - определяется как полусумма произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их зарядов.

$$I = 0,5 \times \sum m_i \times n_i^2$$



Правило постоянства ионной силы:

В разбавленных растворах коэффициент активности сильного электролита одинаков для всех растворов с одной и той же ионной силой независимо от природы электролитов.



Правило справедливо при концентрациях не более 0,02М.

Это правило приводит к важному следствию: если правило ионной силы применимо к электролиту в целом, то оно должно быть справедливым и для каждого из составляющих его ионов в отдельности.

Поэтому γ^+ и γ^- ионов данного электролита зависят только от ионной силы раствора и при одинаковом значении её сохраняют постоянное значение независимо от вида остальных электролитов, содержащихся в растворе.



Теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля.



При выводе основного уравнения теории были сделаны допущения:

1. Электролит в растворе диссоциирован полностью;
2. Ионная атмосфера - непрерывная среда;
3. Из всех видов взаимодействия учитывается только электростатическое взаимодействие ионов;
4. Диэлектрическая проницаемость раствора принимается равной диэлектрической проницаемости чистого растворителя;
5. Из всех свойств ионов учитывается только заряд.



Теория не учитывает: сольватацию ионов, особенности строения ионов, их поляризуемость и т.п., что существенно ограничивает ее применение.

На основе перечисленных допущений выведено уравнение, которое называют **пределальным законом Дебая**:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_K \times Z_A| \sqrt{I}$$

где А – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя;

Z_K и Z_A - заряды катионов и анионов;

I - ионная сила раствора,

γ_{\pm} - среднеионный коэффициент активности .



Для 1,1 валентного электролита $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_{-} \times \gamma_{+}}$

Для электролита распадающегося на n^+ и n^- ионов:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[n]{\gamma_{+}^{n^+} \times \gamma_{-}^{n^-}}$$

$$n = n_{+} + n_{-}$$

$$A = \frac{1,8245 \times 10^6 p_0^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon T^{\frac{3}{2}}}$$

где P_0 - плотность растворителя;

ε - диэлектрическая проницаемость среды (для $t = 25^{\circ}\text{C}$ - $\varepsilon (\text{H}_2\text{O}) = 78,5$;
 T - температура, К.



Если $Z_K = Z_A = 1$, то $I = m$, и

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,51 \times \sqrt{m}$$

Предельный закон Дебая справедлив только для сильно разбавленных растворов ($<0,01M$).



Практическое значение теории:

1. Из уравнения предельного закона можно найти γ , а по ней активность.
2. При проведении биохимических исследований, а также при проведении опытов на изолированных тканях необходимо учитывать ионную силу биологических жидкостей, уметь рассчитывать и готовить растворы электролитов с необходимым значением концентраций. Ионная сила большинства биологических жидкостей $I = 0,15$.



3. Уравнение Дебая позволило объяснить растворимость малорастворимых электролитов K_A в растворах электролитов, не имеющих одноименного иона с K_A и необразующих с ним комплексных соединений.



Теории кислот и оснований.



1. Теория электролитической диссоциации С.Аррениуса.

Кислотами являются вещества, содержащие водород и диссоциирующие на ион водорода и анион.

Основаниями - соединения, содержащие гидроксильные группы и дающие при диссоциации гидроксил - ион и катион.

Солью называют соединения, диссоциирующие с образованием катиона и аниона.



Сванте
Аррениус



Недостатки теории:

1. Не объясняет причину диссоциации электролитов на ионы;
2. Не учитывается роль растворителя при диссоциации;
3. Не для всех соединений подходит определение кислоты и основания. Например, многие органические соединения, в том числе лекарственные вещества (фенобарбитал, сульфадимезин и др.) при диссоциации не выделяют иона водорода, но проявляют кислотные свойства;



4. Не объясняет тот факт, что многие вещества, являясь нейтральными в воде, в ледяной уксусной кислоте проявляют основные свойства, в жидким аммиаке - кислотные;
5. Теория неприменима для объяснения поведения растворов сильных электролитов.



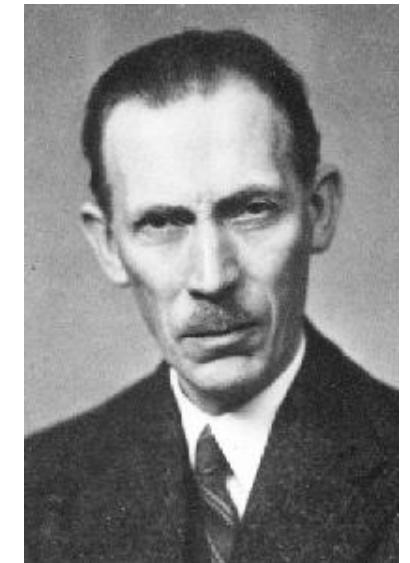
2. Протонная теория. Бренстеда и Лоури.

Кислота - всякая частица (молекула или ион), отдающая протон,

Основание - частица (молекула или ион), присоединяющая протон.



Т.М.Лоури



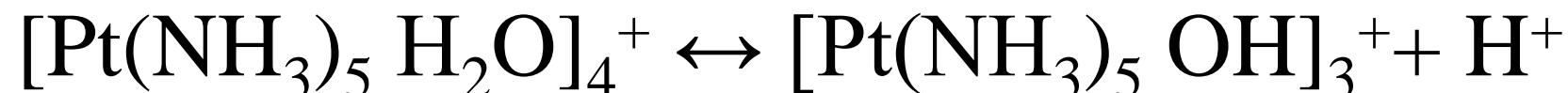
Й.Н.Брёнстед
69



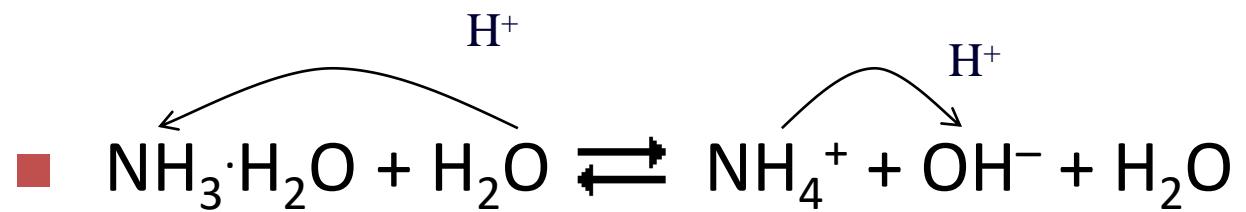
По протонной теории кислоты разделяются на три типа:

1. нейтральные кислоты: $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
2. анионные кислоты, представляющие собой отрицательные ионы: $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
3. катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы: $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

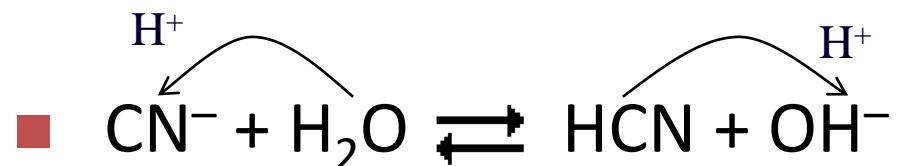
К числу кислот относят многие комплексы:



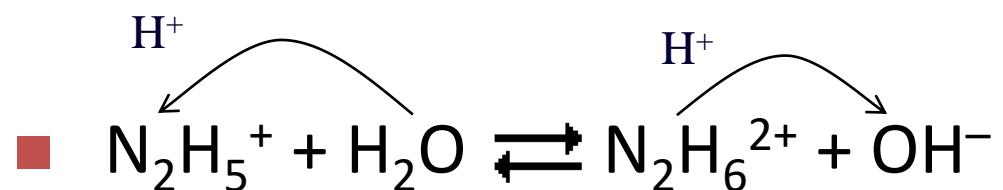
□ 1. нейтральные:



□ 2. анионные:



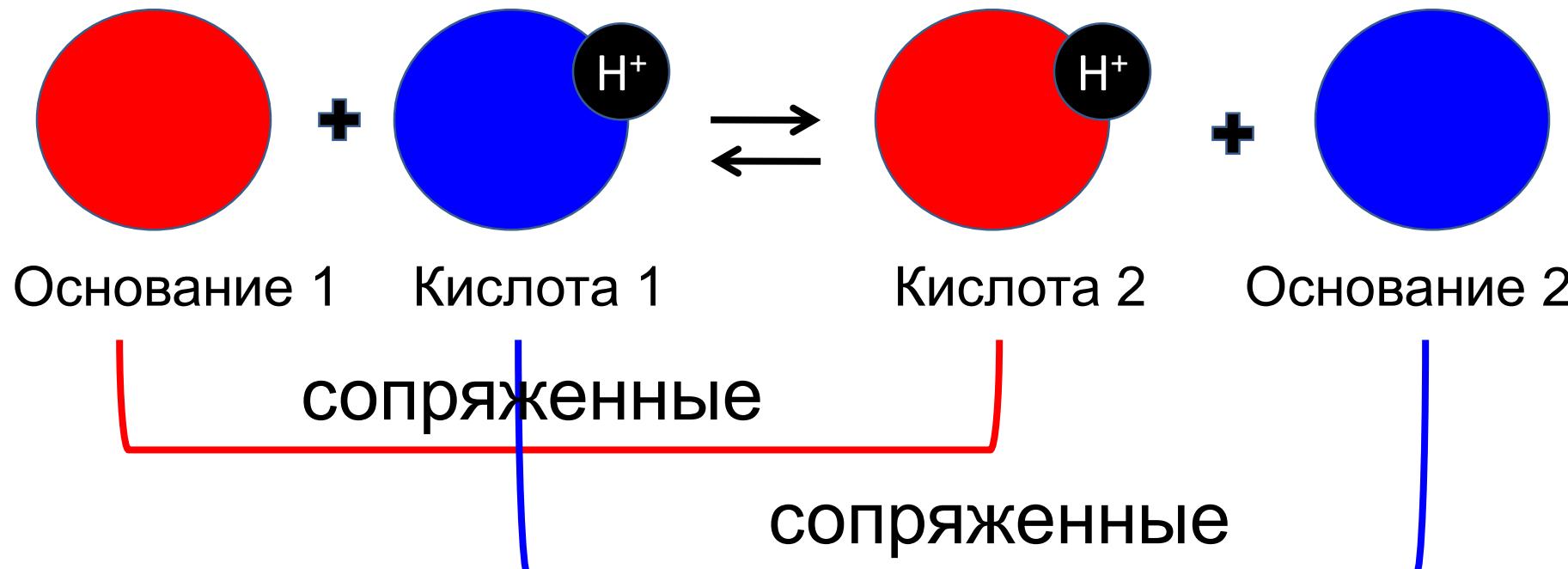
□ 3. катионные:



Анионы многоосновных кислот являются амфотерными.



Любая реакция отщепления протона выражается схемой:

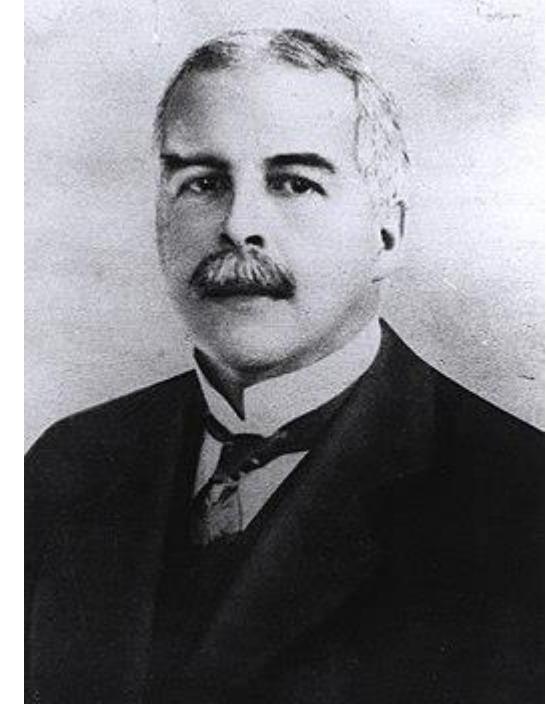




3. Электронная теория.

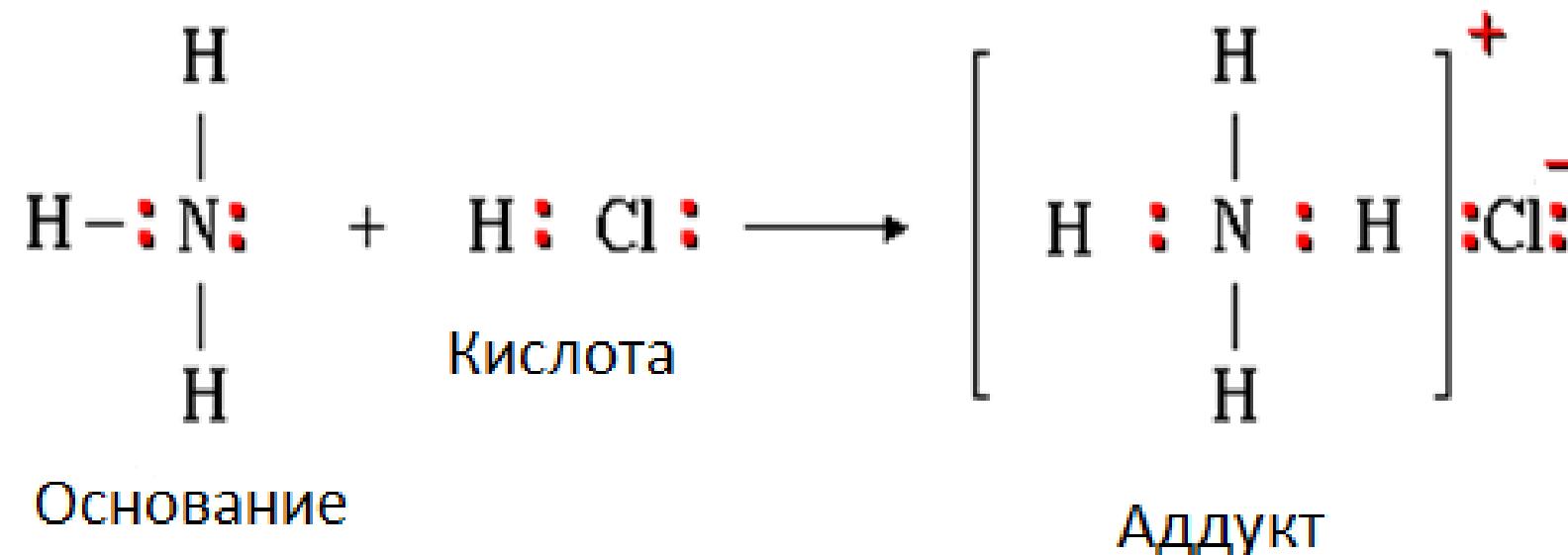
Основание — это соединение, поставляющее электронные пары для образования химической связи (донор электронных пар).

Кислота — вещество, принимающее электронные пары (акцептор электронных пар).



Г.Н.Льюис

Кислотно-основное взаимодействие заключается в образовании донорно-акцепторной связи. В результате взаимодействия кислоты с основанием образуются солеподобные вещества, называемые *аддуктами*.





Буферные системы.



Системы, которые поддерживают определенное значение характеристики среды (рН, концентрации, окислительно-восстановительного потенциала и др.), называются *буферными*.



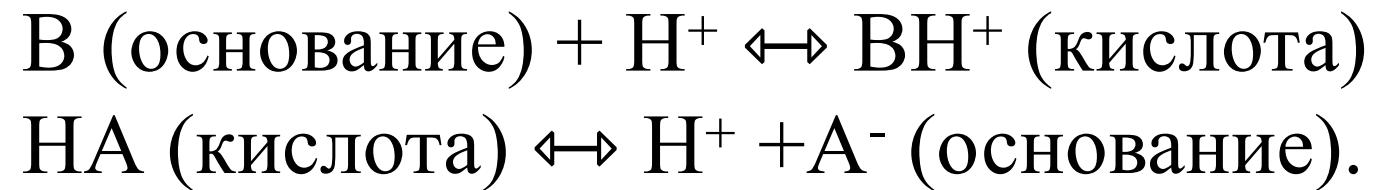
Буферные системы подразделяют:

1. кислотно-основные;
2. концентрационные;
3. окислительно-восстановительные.

Кислотно-основными буферными растворами называются такие, pH которых сохраняется при разбавлении приблизительно постоянными кислоты или основания.



С позиции протонной теории - буферное действие растворов объясняется наличием кислотно-основного равновесия.



Сопряженные кислотно-основные пары B/BH^+ и A^-/HA называют *буферными системами*.



Классификация кислотно-основных буферных систем:

ТИП	Примеры систем	pH
Слабая кислота и её анион A^-/HA	Ацетатная CH_3COO^-/CH_3COOH	3,8 -5,8
Слабое основание и его катион B/BH^-	Аммиачная NH_3/NH_4^+	8,2-10,2
Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей	Карбонатная CO_3^{2-}/HCO_3^-	9,3-11,3
Ионы и молекулы амфолитов	Белковые Белок кислота/белок соль	4,9-6,3



Например, ацетатная буферная система $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$:

Уксусная кислота – слабый электролит, частично диссоциирующий на ионы:



Ацетат натрия – сильный электролит, полностью распадающийся на ионы:



При добавлении сильной кислоты (например, HCl) сопряженное основание CH_3COO^- связывает ионы H^+ в молекулы слабой кислоты:





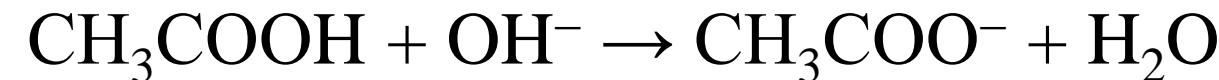
При этом кислотно-основное равновесие смещается влево по принципу Ле-Шагедье.

Уменьшение концентрации анионов CH_3COO^- точно уравновешивается повышением концентрации молекул CH_3COOH .

В результате происходит небольшое изменение соотношений концентрации слабой кислоты и её соли, а следовательно, и незначительно изменяется pH .



При добавлении сильной щелочи (например, KOH) усиливается диссоциация уксусной кислоты, поскольку выделяющиеся в раствор ионы H^+ реагируют с ионами OH^- , образуя воду:



При этом кислотно-основное равновесие смещается вправо.

В этом случае так же происходит небольшое изменение соотношений концентрации слабой кислоты и её соли, а следовательно, и незначительное изменение pH.

Уменьшение концентрации слабой кислоты CH_3COOH точно уравновешивается повышением концентрации анионов CH_3COO^- .



Для расчета pH буферных систем применяют уравнение Гендерсона - Гассельбаха:

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

где

$$pK_a = -\lg K_a,$$

K_a - константа диссоциации кислоты.



Для систем 1-го типа уравнение можно записать в виде:

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

Для систем 2-го типа:

$$\text{pH} = pK_a + \lg \frac{C(\text{основания})}{C(\text{соль})}$$

или

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

где

$$pK_b = -\lg K_b,$$

K_b - константа диссоциации основания



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

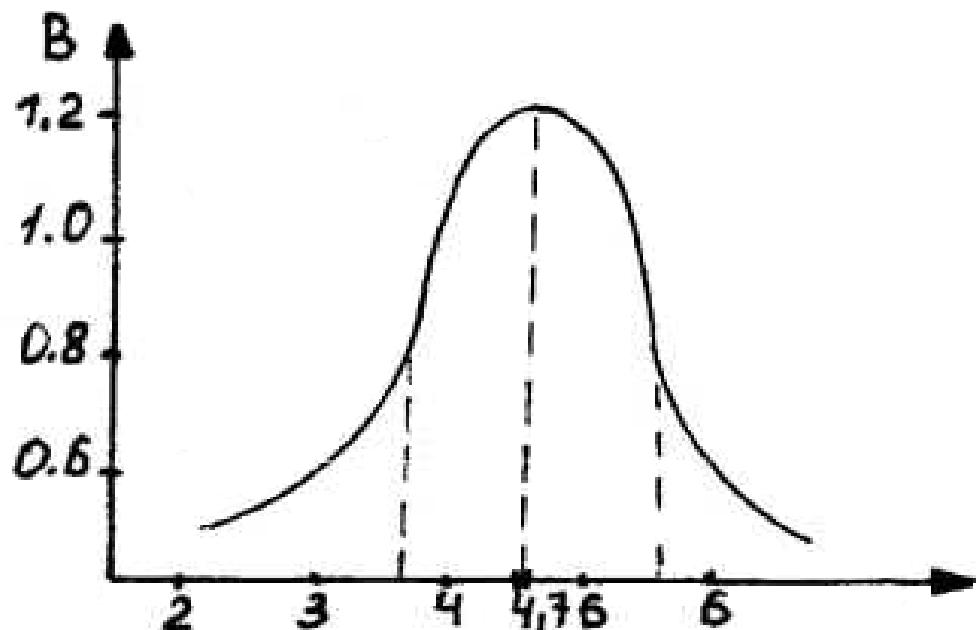
Буферная емкость (В) измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или ммоль эквивалента), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет pH на единицу.

$$B_k = \frac{C \left(\frac{1}{z} \text{к-ты} \right) \cdot V(\text{к-ты})}{|pH - pH_0| \cdot V(\text{буфера})};$$

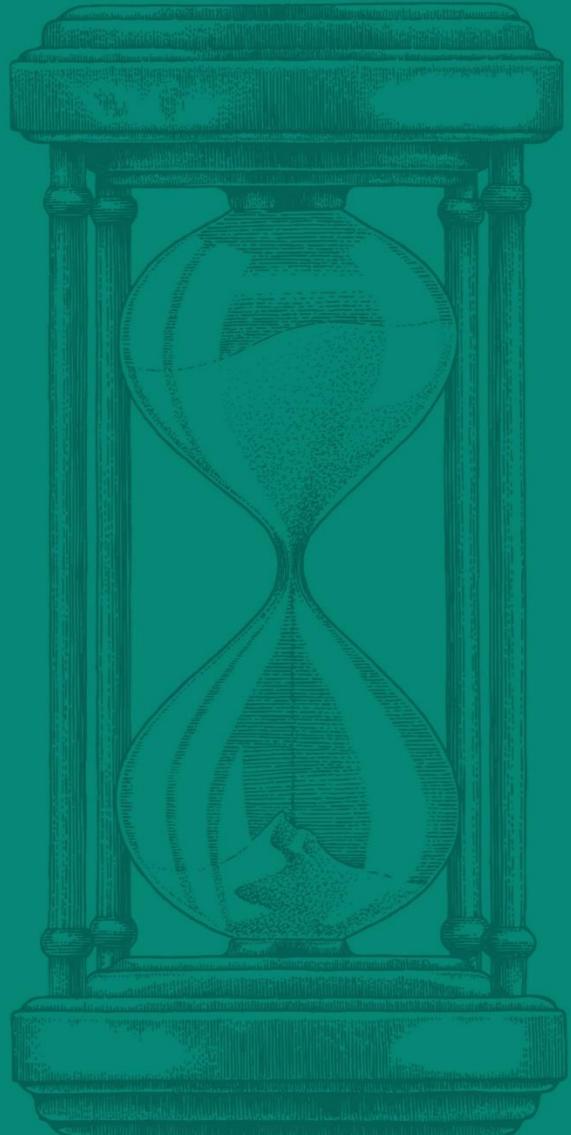
$$B_{щ} = \frac{C \left(\frac{1}{z} \text{щел} \right) \cdot V(\text{щел})}{|pH - pH_0| \cdot V(\text{буфера})},$$

Буферная емкость зависит от следующих факторов:

1. От природы буферной смеси;
2. От концентрации компонентов: чем больше количество компонентов кислотно-основной пары в растворе, тем выше буферная емкость этого раствора.
3. От соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно от pH буфера.



Интервал $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$ называется зоной буферного действия, в которой буфер способен противостоять изменению pH при добавлении кислот и щелочей.



Благодарю
за внимание!