

## Занятие №2

### «ПРОТОЛИТИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ»

#### Вопросы к занятию.

1. Закон действующих масс. Константа равновесия.
2. Протолитическая теория кислот и оснований. Константа кислотности и основности.
3. Автопротолиз воды. Водородный показатель.
4. Расчет pH для сильных и слабых кислот и оснований.
5. Протолитическое равновесие в буферных растворах. Классификация буферных растворов.
6. Механизм действия буферного раствора.
7. Расчет pH в буферных растворах.
8. Буферная емкость.
9. Лабораторный практикум. Анализ смеси катионов I - III аналитических групп.
10. Решение задач.
11. Тестовые задания для самостоятельного решения.

#### *§1. Закон действующих масс. Константа равновесия.*

Закон действующих масс (ЗДМ) является одним из основных законов, количественно характеризующих химические процессы. В химическом анализе значительное количество реакций протекают в растворах и являются равновесными процессами, поэтому важно знать и понимать влияние изменения концентраций реагирующих веществ и других факторов на направленность этих процессов.

**Закон действующих масс** - скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для одностадийной гомогенной реакции типа  $A+B \rightarrow \text{продукты реакции}$  этот закон выражается уравнением:

$$v = k c_A c_B,$$

где  $v$  - скорость реакции;  $c_A$  и  $c_B$  - концентрации веществ  $A$  и  $B$ , моль/л;  $k$  - коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*.

Физический смысл константы скорости реакции  $k$  следует из уравнения закона действующих масс:  $k$  численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или их произведение равно единице. Константа скорости реакции зависит от температуры, от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Количественной характеристикой химического равновесия является *константа равновесия*, которая может быть выражена через равновесные концентрации  $C_i$  и парциальные давления  $P_i$ . Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_c = \frac{c_1^{\nu'_1} c_2^{\nu'_2} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} \qquad K_p = \frac{P_1^{\nu'_1} P_2^{\nu'_2} \dots}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2} \dots}$$

Уравнение является математическим выражением закона действующих масс, который формулируется следующим образом: *для обратимой реакции при постоянных внешних условиях в состоянии равновесия отношение произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная.*

Полученное уравнение справедливо только для идеальных растворов, к которым близки разбавленные растворы слабых электролитов. Для реальных растворов необходимо учитывать активность ионов, т.е. активную концентрацию «а», которая равна:  $a = f \cdot C$ , где  $f$  – коэффициент активности, а  $C$  – концентрация растворов. В этом случае концентрационная константа равновесия будет иметь вид:

$$K_c = \frac{[Q]^q \cdot [D]^d \cdot f_Q^q \cdot f_D^d}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b}$$

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

## §2. Протолитическая теория кислот и оснований. Константа кислотности и основности.

Датский физико-химик Иоханнес Бренстед и английский химик Томас Лоури практически одновременно предложили протолитическую теорию кислот и оснований, согласно которой :

**Кислота** — донор катионов водорода:

Кислоты могут быть:

- а) молекулярными  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$
- б) катионными  $NH_4^+ \rightarrow H^+ + NH_3$
- в) анионными  $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$

**Основание** — акцептор катионов водорода.

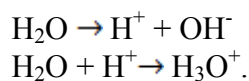
Основания делятся на

- а) молекулярные  $H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$
- б) анионные  $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$
- в) катионные  $AlOH^{2+} + H^+ \rightarrow Al^{3+} + H_2O$

Амфотерные вещества (амфолиты) — это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:



и нейтральными:



Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары:

кислота  $\rightarrow$  сопряженное основание + протон

основание + протон  $\rightarrow$  сопряженная кислота

## §3. Автопротолиз воды. Водородный показатель.

Вода является слабым электролитом; она слабо диссоциирует по уравнению



При 25 °С в 1 л воды распадается на ионы  $10^{-7}$  моль  $H_2O$ . Концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  (в моль/л) будет равна

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

Чистая вода имеет нейтральную реакцию. При добавлении в нее кислоты концентрация ионов  $H^+$  увеличивается, т.е.  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л; концентрация ионов  $OH^-$  уменьшается, т.е.  $[OH^-] < 10^{-7}$  моль/л. При добавлении щелочи концентрация ионов  $OH^-$  увеличивается, т.е.  $[OH^-] > 10^{-7}$  моль/л; следовательно,  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л. На практике, для

выражения кислотности или щелочности раствора вместо концентрации  $[H^+]$  используют ее отрицательный десятичный логарифм, который называют водородным показателем pH:

$$pH = -\lg[H^+]$$

В нейтральной воде  $pH=7$ . Для растворов с кислой реакцией  $pH<7$ . Для растворов со щелочной реакцией  $pH>7$ .

Если учесть, что свойства растворов зависят от активностей находящихся в них ионов, то следует приведенное выражение записать в виде:

$$pH = \lg a_{H^+}$$

В разбавленных растворах значения концентрации и активности совпадают и только при высокой минерализации могут быть значительные расхождения.

В настоящее время pH считается характеристикой активности ионов водорода. Поэтому, иногда в символ pH вводят нижний индекс "a":  $pH_a$  или  $p_aH$ . Обычно, это делается, когда необходимо явно подчеркнуть отличие определения водородного показателя через концентрацию или активность.

Для константы автопротолиза воды, также можно использовать показатель  $pK_w = -\lg K_w$ , в этом случае для уравнения ионного произведения воды, после логарифмирования и преобразования мы получим следующее:

$$pK_w = pH + pOH = 14, \text{ а } pH = 14 - pOH$$

#### §4. Расчет pH и pOH для сильных и слабых кислот и оснований.

Сильные кислоты и сильные основания в растворах диссоциируют на 100% и поэтому:

а) при концентрации сильной кислоты

$$C_{H^+} = C_{\text{кислоты}} \text{ или } C_{HA}, \text{ и } pH = -\lg C_{HA},$$

в тоже время  $-\lg C_{HA} = p C_{HA}$ , тогда  $pH = p C_{HA}$

$$pOH = 14 - pH \text{ или } pOH = 14 - p C_{HA}$$

б) при концентрации сильного основания

$$C_{OH^-} = C_{\text{основ.}} = C_B, \text{ } pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg C_B,$$

отсюда  $-\lg C_B = p C_B$ , а  $pH = 14 - p C_B$

В растворах слабых кислот и оснований степень диссоциации меньше 10%, поэтому необходимо учитывать степень диссоциации, т.е.

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C_{HA}, \text{ } C_{OH^-} = \alpha \cdot C_B, \text{ } \alpha = \sqrt{K_d \cdot C_{эл}}$$

Подставляя значения для  $\alpha$ , получим для кислоты:

$$C_{H^+} = \sqrt{K_d \cdot C_{эл}} = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = 0,5(pK_{HA} - pC_{HA}) \quad pOH = pK_w - 0,5$$

для основания:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_B \cdot C_B}$$

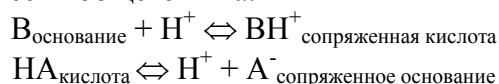
$$pOH = -\lg C_{OH^-} = \frac{1}{2} (pK_B - pC_B)$$

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} p C_B$$

#### §5. Протолитическое равновесие в буферных растворах.

*Буферными* называют растворы, pH которых практически не изменяется от добавления к ним небольших количеств сильной кислоты или щелочи, а также при разведении. Простейший буферный раствор – это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты  $CH_3COOH$  и ацетата натрия  $CH_3COONa$ ), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония  $NH_4OH$  с хлоридом аммония  $NH_4Cl$ ).

С точки зрения протонной теории буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:



**Сопряженные кислотно-основные пары В /ВН<sup>+</sup> и А<sup>-</sup> /НА называют буферными системами.**

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство рН биологических жидкостей, тканей и органов – кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

### **Классификация кислотно-основных буферных систем.**

Буферные системы могут быть четырех типов:

#### 1. Слабая кислота и ее анион А<sup>-</sup>/НА:

*ацетатная буферная система* CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>/CH<sub>3</sub>COOH в растворе CH<sub>3</sub>COONa и CH<sub>3</sub>COOH, область действия рН 3,8 – 5,8.

*Водород-карбонатная система* HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в растворе NaHCO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, область её действия – рН 5,4 – 7,4.

#### 2. Слабое основание и его катион В/ВН<sup>+</sup>:

*аммиачная буферная система* NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в растворе NH<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>Cl, область ее действия – рН 8,2 – 10,2.

#### 3. Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

*карбонатная буферная система* CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaHCO<sub>3</sub>, область ее действия рН 9,3 – 11,3.

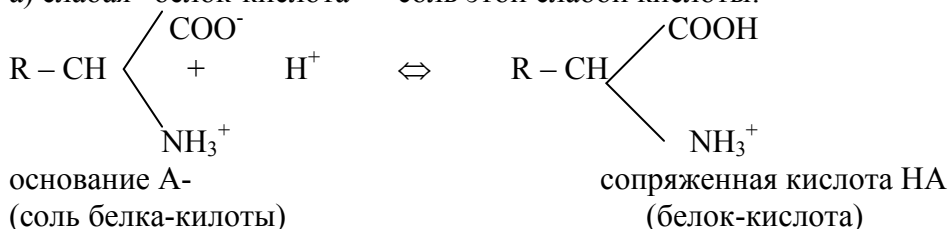
*фосфатная буферная система* HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> в растворе Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, область ее действия рН 6,2 – 8,2.

Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, т. к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> является слабой кислотой.

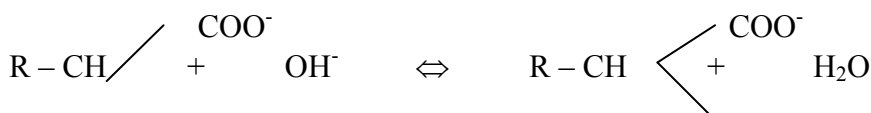
#### 4. Ионы и молекулы амфолитов.

К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изoeлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из ИЭС в форму “белок-кислота” или соответственно в форму “белок-основание”. При этом образуется смесь двух форм белка: (R – макромолекулярный остаток белка)

а) слабая “белок-кислота” + соль этой слабой кислоты:



б) слабое “белок-основание” + соль этого слабого основания:



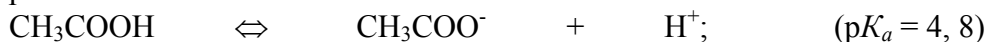
$\text{NH}_3^+$   
 кислота  $\text{BH}^+$   
 (соль белка-основания)

$\text{NH}_2$   
 сопряженное основание В  
 (белок-основание)

Таким образом, и этот тип буферных систем может быть отнесен соответственно к буферным системам 1-го и 2-го типов.

## §6. Механизм буферного действия

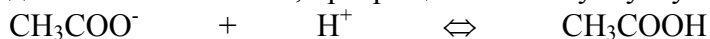
Механизм буферного действия можно понять на примере *ацетатной* буферной системы  $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ , в основе действия которой лежит кислотно-основное равновесие:



Главный источник ацетат-ионов – сильный электролит  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :



При добавлении сильной кислоты сопряженное основание  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  связывает добавочные ионы  $\text{H}^+$ , превращаясь в слабую уксусную кислоту:



(кислотно-основное равновесие смещается влево, по Ле Шателье)

Уменьшение концентрации анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  точно уравнивается повышением концентрации молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В результате происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительно изменяется pH.

При добавлении щелочи протоны уксусной кислоты (резервная кислотность) высвобождаются и нейтрализуются добавочные ионы  $\text{OH}^-$ , связывая их в молекулы воды:



(кислотно-основное равновесие смещается вправо, по Ле Шателье)

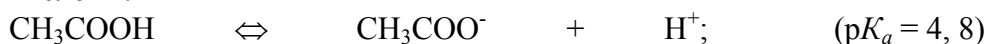
В этом случае также происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительное изменение pH. Уменьшение концентрации слабой кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  точно уравнивается повышением концентрации анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

**Буферное действие раствора обусловлено смещением кислотно-основного равновесия за счет связывания добавляемых в раствор ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в результате реакции этих ионов и компонентов буферной системы с образованием малодиссоциированных продуктов.**

## §7. Расчет pH в буферных растворах.

В основе **расчета pH** буферных систем лежит *закон действующих масс* для кислотно-основного равновесия.

Для **буферной системы 1-го типа**, например, ацетатной, концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в растворе легко вычислит, исходя из константы кислотно-основного равновесия уксусной кислоты:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что концентрация водород-ионов равна

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

В присутствии второго компонента буферного раствора – сильного электролита  $\text{CH}_3\text{COONa}$  кислотно-основное равновесие уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сдвинуто влево

(принцип Ле Шателье). Поэтому концентрация недиссоциированных молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  практически равна концентрации кислоты, а концентрация ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  - концентрации соли. В таком случае уравнение (2) принимает следующий вид:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{(кислота)}}}{c_{\text{(соль)}}} \quad (3)$$

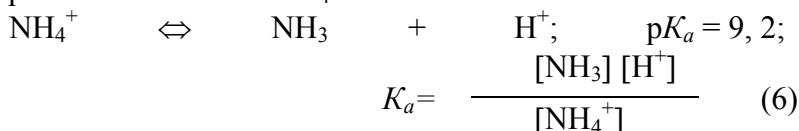
где  $c_{\text{(кислота)}}$  и  $c_{\text{(соль)}}$  - равновесные концентрации кислоты и соли. Отсюда получают уравнение Гендерсона–Гассельбаха для буферных систем 1-го типа:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{(соль)}}}{c_{\text{(кислота)}}} \quad (4)$$

В общем случае уравнение Гендерсона–Гассельбаха для буферных систем 1-го типа:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{сопряженное основание}]}{[\text{кислота}]} \quad (5)$$

**Для буферной системы 2-го типа**, например, аммиачной, концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в растворе можно рассчитать, исходя из константы кислотно-основного равновесия сопряженной кислоты  $\text{NH}_4^+$ :



Отсюда получают уравнение Гендерсона–Гассельбаха для буферных систем 2-го типа:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{(основание)}}}{c_{\text{(соль)}}} \quad (7)$$

Уравнение (7) для буферных систем 2-го типа можно представить и в следующем виде:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_e - \lg \frac{c_{\text{(соль)}}}{c_{\text{(основание)}}} \quad (8)$$

Значения pH буферных растворов других типов также можно рассчитать по уравнениям буферного действия (4), (7), (8).

Например, для **фосфатной буферной системы  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$** , относящейся к 3-му типу, pH можно рассчитать по уравнению (4):

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

где  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  – отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени  $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  - слабая кислота);

$c(\text{HPO}_4^{2-})$  и  $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  - соответственно концентрации соли и кислоты.

Уравнение Гендерсона–Гассельбаха позволяет сформулировать ряд важных выводов:

1. pH буферных растворов зависит от отрицательного действия логарифма константы диссоциации слабой кислоты  $\text{p}K_a$  или основания  $\text{p}K_e$  и от отношения концентраций компонентов КО-пары, но практически не зависит от разбавления раствора водой.

Следует отметить, что постоянство pH хорошо выполняется при малых концентрациях буферных растворов. При концентрациях компонентов выше 0,1 моль/л необходимо учитывать коэффициенты активности ионов системы.

2. Значение  $\text{p}K_a$  любой кислоты и  $\text{p}K_e$  любого основания можно вычислить по измеренному pH раствора, если известны молярные концентрации компонентов.

Кроме того, уравнение Гендерсона–Гассельбаха позволяет рассчитать pH буферного раствора, если известны значения  $\text{p}K_a$  и молярные концентрации компонентов.

3. Уравнение Гендерсона–Гассельбаха можно использовать и для того, чтобы узнать, в каком соотношении нужно взять компоненты буферной смеси, чтобы приготовить раствор с заданным значением pH.

### §8.Буферная емкость.

Способность буферного раствора сохранять pH по мере прибавления сильной кислоты или приблизительно на постоянном уровне далеко небеспредельна и ограничена величиной так называемой **буферной емкости В**. За единицу буферной емкости обычно принимают емкость такого буферного раствора, для изменения pH которого на единицу требуется введение сильной кислоты или щелочи в количестве 1 моль эквивалента на 1л раствора. Т. е. это величина, характеризующая способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении сильных кислот или сильных оснований.

$$B = \frac{N}{|pH_2 - pH_1|}$$

Буферная емкость, как следует из ее определения, зависит от ряда факторов:

Чем больше количества компонентов кислотно-основной пары основание/сопряженная кислота в растворе, тем выше буферная емкость этого раствора (следствие закона эквивалентов).

Буферная емкость зависит от соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно, и от pH буферного раствора.