

**Учреждение образования
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»**

Кафедра химии

ХИМИЯ

Теоретический раздел

Лекция

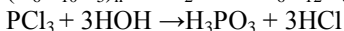
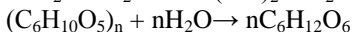
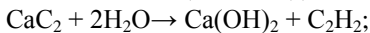
Гидролиз солей.

Буферные растворы: механизм их действия

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

1. Сущность гидролиза.

Гидролиз (гидролитическое разложение) – это реакция взаимодействия сложных веществ с водой.



При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{FeOH})^{2+} + \text{H}^+$; $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

При этом изменяется pH раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название гидролиз или, применительно к любому растворителю, сольволиз.

Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, с образованием слабого электролита в результате чего изменяется pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

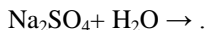
Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.

Гидролиз происходит лишь в тех случаях, когда ионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации соли – катион, анион, или оба вместе, – способны образовывать с ионами воды слабодиссоциирующие соединения, а это, в свою очередь, происходит тогда, когда катион – сильно поляризующий (катион слабого основания), а анион – легко поляризуется (анион слабой кислоты). При этом изменяется pH среды. Если же катион образует сильное основание, а анион – сильную кислоту, то они гидролизу не подвергаются. Таким образом, сильному гидролизу будут подвергаться сильно поляризующие катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} и др.) и сильно поляризуемые анионы (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- , CN^- , S^{2-} и др.). И наоборот, слабо поляризующие катионы (Na^+ , Ca^{2+}) и слабо поляризуемые анионы (SO_4^{2-} , NO_3^-) не гидролизуются. В то же время можно отметить, что сильно поляризующие катионы образуют слабые основания, а сильно поляризуемые анионы – слабые кис-

лоты. Поэтому можно сформулировать закономерности гидролиза разбавленных растворов солей следующим образом: Гидролизу подвергаются соли, образованные: а) сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 ; б) слабым основанием и сильной кислотой, например, NH_4Cl ; в) слабым основанием и слабой кислотой, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, например, NaCl .

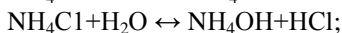
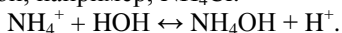
2. Типы гидролиза

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например, NaCl , гидролизу не подвергаются, так как их ионы не могут давать с ионами воды H^+ и OH^- слабых электролитов. Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты не протекает:



Уравнения гидролиза пишутся аналогично другим ионным уравнениям. Формулы малодиссоциирующих, малорастворимых, а также газообразных веществ пишутся в молекулярной форме, а формулы сильных электролитов – в виде составляющих их ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням.

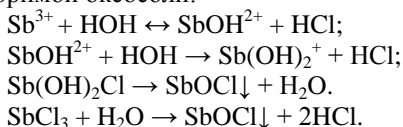
1. Катионный гидролиз. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой, например, NH_4Cl :



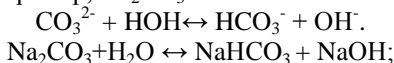
Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к гидролизу катиона слабого основания. В результате

этого концентрация ионов H^+ в растворе становится больше концентрации ионов OH^- , и раствор приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Обычно гидролиз соли, если он происходит по одному многозарядному иону – катиону или аниону – не идет дальше первой ступени, так как обычно степень гидролиза по второй ступени значительно меньше, чем по первой. Исключением являются соли, образующие трудно растворимые или сильно летучие промежуточные или конечные соединения. Например, в приведенном ниже примере гидролиз трехвалентного катиона идет до второй ступени вследствие образования малорастворимой оксосоли:

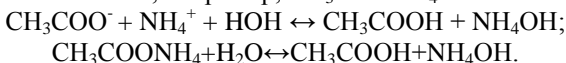


2. Анионный гидролиз. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2CO_3 :



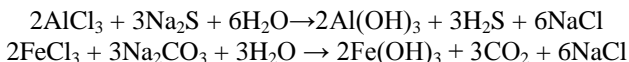
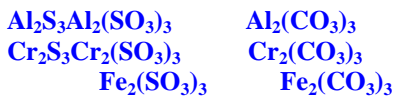
Гидролиз соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты. Поэтому в растворе соли Na_2CO_3 концентрация ионов OH^- становится больше концентрации ионов H^+ , и реакция этого раствора – щелочная ($\text{pH} > 7$).

3. Катионно-анионный гидролиз. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:

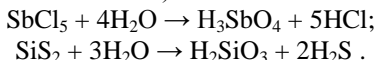


Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, сводится к гидролизу как катиона слабого основания, так и аниона слабой кислоты. Реакция раствора зависит от степени диссоциации (силы электролита) образовавшихся кислоты и основания. Гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты обычно проходит с образованием слабой кислоты и слабого основания; pH раствора при этом незначительно отличается от 7 и определяется относительной силой кислоты и основания. Для данной соли она будет близкой к нейтральной ($\text{pH} \approx 7$), так как степени диссоциации обоих слабых электролитов приблизительно равны.

4. Необратимый гидролиз идет до конца с образованием слабого электролита в виде осадка или газа. Соли в водном растворе не существуют.



Особый случай гидролиза – гидролиз галогенангидридов, тиоангидридов и других подобных ковалентных соединений, когда продуктом гидролиза электроположительного атома является гидроксид кислотного характера (то есть кислота):



В этих случаях гидролиз идет с образованием двух кислот, причем это происходит в молекулярном виде, так как ангидриды в водном растворе не диссоциируют на катион и анион. Во многих случаях необходимо предотвратить гидролиз. Эта задача решается как обычная задача смещения равновесия: необходимо добавлять в раствор сильную кислоту (при гидролизе по катиону) или щелочь (гидролиз по аниону).

3. Количественные характеристики гидролиза

Гидролиз, как и диссоциацию, можно охарактеризовать степенью h_r (доля гидролизованных единиц) и константой K_r . При этом K_r можно выразить через K_b и K_d слабой кислоты (Кд.к) или основания (Кд.осн). Например, для гидролиза аниона: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HA} + \text{OH}^-$

$$K_2 = \frac{K_b}{\text{Кд. кис.}}$$

для катиона:

$$K_2 = \frac{K_b}{\text{Кд. осн.}}$$

для соли слабого основания и слабой кислоты:

$$K_2 = \frac{K_b}{\text{Кд. кис.} \cdot \text{Кд. осн.}}$$

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы диссоциации (закон разбавления Оствальда). Между K_T и h_z существует такая же связь, как между K_d и α_d :

$$h_z = \sqrt{\frac{K_b}{C \cdot K_{осн}}}$$

С уменьшением концентрации в растворе соли гидролиз усиливается в соответствии с принципом Ле Шателье(рис.9.1.).

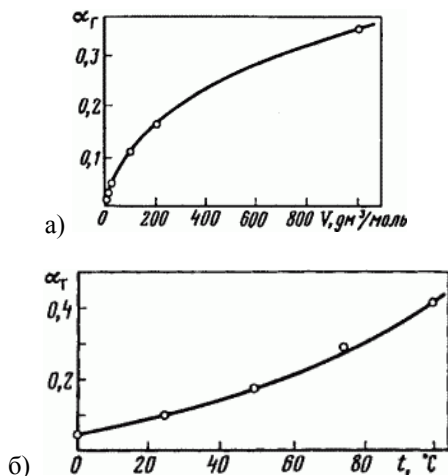


Рис. 9.1.Зависимость степени гидролиза карбоната натрия от разбавления при 20°C(а) и от температуры(б)

Т.к. при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с з.д.м. можно сместить равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим пользуются для усиления или подавления гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается с повышением температуры в большей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза – слабых кислот и оснований. Поэтому при нагревании степень гидролиза возрастает.

Так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом эндотермичен, поэтому нагревание в соответствии с принципом Ле Шателье вызывает усиление гидролиза.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

4. Равновесие в растворах электролитов

Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией.

Электролиты делятся на сильные и слабые. Способность к диссоциации электролита выражается степенью диссоциации α :

α = число диссоциированных молекул/общее число растворенных молекул.

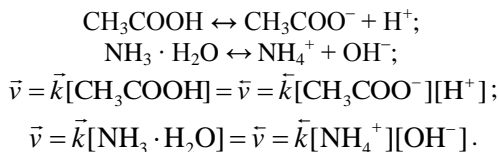
Величина α может быть выражена в долях единицы или процентах. Значением величины степени диссоциации характеризуется сила электролита. Чем больше значение α , тем более сильным является электролит. Электролит считается сильным, если значение α его в 0,1 н. растворе больше 30 %, средней силы – от 30 до 3 % и слабым, если α меньше 3 %. К сильным электролитам относятся кислоты HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 и другие; основания $NaOH$, KOH , $Ba(OH)_2$ и другие и почти все соли. Слабые электролиты – все органические кислоты и основания, кислоты H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , HCN и другие, большинство оснований ($NH_3 \cdot H_2O$, $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и др.).

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:

$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (молекулярное уравнение);
 $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (полное ионное уравнение);
 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (краткое ионное уравнение).

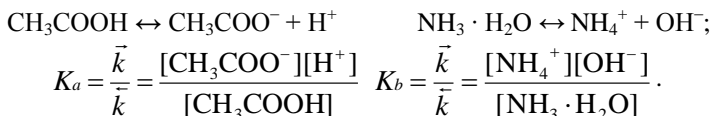
Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Электролитическая диссоциация слабых электролитов – процесс обратимый в связи с тем, что в их растворах одновременно имеются и недиссоциированные молекулы и ионы. Следовательно, в растворах слабых электролитов всегда имеет место химическое равновесие, выражающееся в равенстве скоростей реакции диссоциации и ассоциации:



Для характеристики силы слабого электролита можно пользоваться значениями $p K_a = -\lg K_a$. Скорости диссоциации и ассоциации в водных растворах очень велики, поэтому электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов устанавливается очень быстро ($\tau < 0,001$ с).

Используя закон действующих масс, электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов можно количественно выразить величиной *константы диссоциации*. В случае слабых кислот эта величина обозначается K_a (acid), в случае слабых оснований – K_b (base):



Значение константы диссоциации как константы истинного равновесия не зависит от концентрации слабого электролита в растворе, но зависит от следующих факторов:

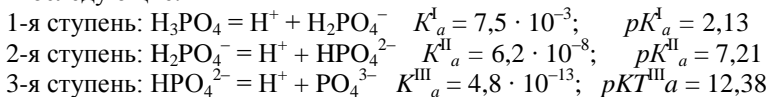
- природы вещества;
- природы растворителя (с увеличением ϵ константа диссоциации возрастает);
- температуры (при повышении температуры константа диссоциации увеличивается).

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Кислоты	K_a	pK_{sa}
Азотистая HNO_2	$4,00 \cdot 10^{-4}$	3,40
Уксусная CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76
Синильная HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Основания	K_b	pK_b
Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Метиламин CH_3NH_2	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,34
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37

Значения констант диссоциации слабых электролитов на много меньше единицы, поэтому вместо констант диссоциации принято использовать показатели этих величин pK_a или pK_b : $pK_a = -\lg K_a$ и $pK_b = -\lg K_b$. Чем меньше значение pK_a электролита (в этом случае значение его константы диссоциации больше), тем больше это вещество распадается на ионы и тем сильнее электролит.

Электролитическая диссоциация многоосновных кислот (H_3PO_4 , H_2CO_3) и многокислотных оснований ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) протекает ступенчато. При этом первая ступень протекает в значительно большей степени, чем последующие.



В соответствии со сказанным ступенчатая равновесная диссоциация всегда характеризуется значениями констант диссоциации, уменьшающимися в следующей последовательности:

$$K^I > K^{II} > K^{III} > \dots > K^n.$$

Если к водному раствору слабого электролита добавить сильный электролит, содержащий общий ион, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесная система будет уменьшать это воздействие, смещая равновесие в сторону недиссоциированной формы, т. е. понижать степень диссоциации. Так, при добавлении к водному раствору слабой кислоты, например уксусной, какой-либо сильной кислоты в системе создается избыток катионов H^+ , который способствует ассоциации ионов H^+ и CH_3COO^- и препятствует диссоциации CH_3COOH . Аналогичное действие вызовет добавление в систему соли ацетата натрия (вследствие создания избытка иона ацетата). Таким образом, добавление одноименного иона уменьшает степень диссоциации слабого электролита, но при этом значение его константы диссоциации сохраняется. При добавлении в равновесную систему противоиона,

т. е. иона, который прочно связывает один из ионов электролита в новое соединение, электролитическая диссоциация слабого электролита усилится, а концентрация его недиссоциированных молекул в растворе уменьшится. Для катиона H^+ противоионом является анион OH^- (и наоборот), так как при их взаимодействии образуется H_2O . Для анионов кислот противоионами являются катионы металлов, которые с этими анионами образуют малорастворимые соли. Влияние общего иона и противоиона на процесс электролитической диссоциации электролитов носит общий характер, и это можно использовать для любых обратимых систем.

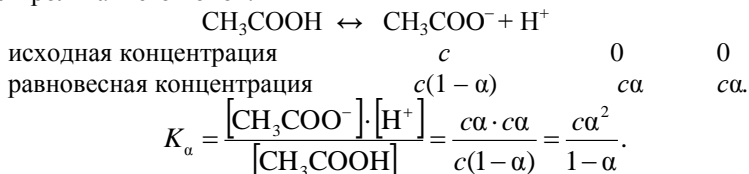
5. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации

В отличие от сильных электролитов, которые в растворе диссоциированы практически полностью, диссоциация молекул слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие: $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$.

Применяя закон действия масс, можно записать: $K = C_{K^+} \cdot C_{A^-} / C_{KA}$.

Константа равновесия K называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше K , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации.

Процесс электролитической диссоциации слабых электролитов характеризуется степенью диссоциации (α) и константой диссоциации (K_a или K_b), а также равновесными концентрациями неионизованного электролита и его ионов:



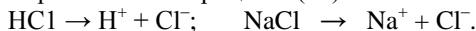
Полученное уравнение называется *законом разбавления Оствальда* (1888). Для растворов слабых электролитов при $\alpha < 0,01$, т. е. $(1-\alpha) \approx 1$, приведенное выше уравнение приобретает следующий вид:

$$K_a = c \cdot \alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{K_a / c}$$

Это соотношение показывает, что степень диссоциации слабого электролита при разбавлении раствора увеличивается обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

6. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора

В водных растворах сильные электролиты (например, HCl, NaCl, KOH) полностью диссоциированы, причем гидратированные ионы, образующиеся при их диссоциации, обычно не ассоциируются в молекулы. Поэтому в уравнении электролитической диссоциации сильных электролитов знак обратимости (\leftrightarrow) следует заменить знаком односторонней направленности процесса (\rightarrow):



Процесс электролитической диссоциации сильного электролита в отличие от диссоциации слабого электролита нельзя охарактеризовать константой диссоциации, так как этот процесс практически необратим, что приводит к зависимости значения константы диссоциации от концентрации раствора. Вследствие полной диссоциации число ионов в растворе сильных электролитов всегда значительно больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. В концентрированных растворах сильных электролитов ионы расположены близко друг к другу и поэтому сильно взаимодействуют между собой. Значительное межйонное взаимодействие приводит к тому, что ионы в растворах не вполне свободны, а их движение затруднено. Снижение подвижности ионов уменьшает степень их участия в процессах, протекающих в растворе, создавая эффект уменьшения их концентрации. Количественно влияние межйонного взаимодействия на поведение иона X_i в растворе сильного электролита характеризуется его активностью $a(X_i)$ и коэффициентом активности $\gamma(X_i)$.

Активность иона $a(X_i)$ – эффективная концентрация иона X_i , соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов.

Коэффициент активности иона $\gamma(X_i)$ показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита.

Активность иона связана с его молярной концентрацией следующим уравнением: $a(X_i) = \gamma(X_i) c(X_i)$.

В бесконечно разбавленных растворах ($c < 10^{-4}$ моль/дм³), где концентрации ионов малы и межйонное взаимодействие практически отсутствует, $\gamma(X_i) \approx 1$ и активности ионов очень близки их молярным концентрациям: $a(X_i) = c(X_i)$.

Значение коэффициента активности иона зависит от: 1) концентрации этого иона; 2) температуры; 3) концентрации других ионов.

1. При переходе от бесконечно разбавленных растворов, где $\gamma(X_i) \approx 1$, к более концентрированным $\gamma(X_i)$ вначале уменьшается ($\gamma(X_i) < 1$) из-за увеличения межйонного взаимодействия, а при концентрации раствора, близкой к 1 моль/дм³ и выше, значение $\gamma(X_i)$ начинает возрастать и может даже превысить 1, т. е. активность иона в растворе становится больше его истинной концентрации. Это объясняется тем, что в растворах с высокой концентрацией ионов не хватает воды для полной их гидратации, что резко увеличивает подвижность ионов, так как они конкурируют между собой за молекулы воды.

2. С повышением температуры $\gamma(X_i)$ увеличивается, так как возрастает подвижность иона не только за счет увеличения скорости движения всех частиц в растворе, но и в результате частичного разрушения гидратного слоя вокруг него.

3. На величину $\gamma(X_i)$ влияет общая концентрация всех ионов в растворе. В связи с этим Г. Льюис (1907) ввел понятие ионной силы раствора электролита.

Ионная сила раствора – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации (c_i) каждого иона на квадрат его заряда (z_i):

$$I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2 .$$

Определим взаимосвязь между ионной силой раствора электролита и его концентрацией в зависимости от числа и заряда ионов в молекуле электролита. Так, для электролита с однозарядными ионами, например NaCl ($c_+ = c_- = c_{\text{соли}}$)

$$I = 1/2 (c_+ \cdot 1^2 + c_- \cdot 1^2) = c_{\text{соли}} .$$

Для электролита, содержащего двух- и трехзарядные ионы, например

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (c_+ = 2c_{\text{соли}}, c_- = 3c_{\text{соли}}), I = 1/2 (c_+ \cdot 3^2 + c_- \cdot 2^2) = 15c_{\text{соли}} .$$

Следовательно, ионная сила раствора сильно возрастает при наличии в нем многозарядных ионов.

В очень разбавленных растворах зависимость между коэффициентом активности иона γ_i , зарядом этого иона z_i и ионной силой I описывается уравнением Дебая – Хюккеля:

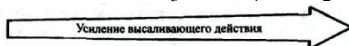
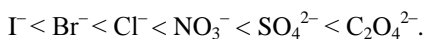
$$\lg \gamma_i = -1/2z_i^2\sqrt{I}.$$

Из этого соотношения следует, что с увеличением ионной силы раствора коэффициент активности данного иона уменьшается. На практике значения коэффициентов активности ионов в растворах данной концентрации берут из справочных таблиц.

В биологических системах широко распространены межйонные взаимодействия, которые сильно зависят от ионной силы растворов, что прежде всего сказывается на значениях констант диссоциации ионогенных групп биологических субстратов, так как они определяются активностями ионов, а не их концентрациями. Незначительное увеличение ионной силы раствора вызывает изменение степени ионизованности белков или нуклеиновых кислот, вследствие чего меняется их конформация, а следовательно, и биологические функции. Поэтому при использовании растворов электролитов в биологических экспериментах крайне необходимо, чтобы их ионная сила была равна ионной силе соответствующей биологической системы.

Таким образом, ионная сила биологических систем, обусловленная содержанием в них сильных электролитов, влияет не только на химическую активность ионов, но и на биологическую функцию белков и нуклеиновых кислот, содержащихся в этих системах, что имеет большое значение. При значительном увеличении ионной силы раствора в нем уменьшается количество свободной воды, не участвующей в гидратации ионов. Другими словами, уменьшается активность воды, участвующей в процессе гидратации растворенных частиц. Это обстоятельство чрезвычайно важно для биологических систем, так как оно приводит к дегидратации природных полиэлектролитов (белков и нуклеиновых кислот), в результате чего вначале изменяется их конформация, а затем происходит даже их высаливание, т. е. выделение белков и нуклеиновых кислот из этих растворов. Влияние ионной силы раствора на растворимость полиэлектролитов имеет большое значение при проведении биохимического эксперимента. Добавление к биологическим жидкостям солей позволяет не только выделить белки и нуклеиновые кислоты, но и фракционировать их по молекулярной массе. При постепенном увеличении ионной силы раствора из него вначале выделяются полиэлектролиты с большей молекулярной мас-

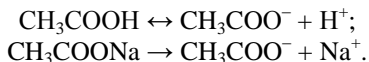
сой и меньшей гидрофильностью. Для выделения полиэлектролитов с меньшей молекулярной массой и с большей гидрофильностью требуется создать в растворе более высокую ионную силу. При выделении природных полимеров из биологических сред наибольшее высаливающее действие проявляют анионы солей, так как структура их гидратной оболочки ближе к структуре гидратной оболочки белков и нуклеиновых кислот, чем катионов. Чем больше заряд аниона и меньше его размер, тем сильнее он гидратируется и тем выше его дегидратирующая способность по отношению к полиэлектролитам. По высаливающему действию анионы могут быть расположены в следующий ряд:



На практике для выделения белков обычно используют сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

7. Буферные растворы

Растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются **буферными**. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$ или слабое основание и его соль, например, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту:



При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит (H_2O):



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Константа диссоциации кислоты

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ или } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_d}{[\text{H}^+]}.$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right).$$

Так как соль полностью диссоциирована, то $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$.

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е. $C_{\text{кислоты}}$:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = a_{\text{соли}}/a_{\text{кислоты}} = C_{\text{соли}}/C_{\text{кислоты}}$$

Соответственно $\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} + \lg(C_{\text{соли}}/C_{\text{кислоты}})$.

Рассчитаем pH рассмотренного раствора, в котором

$$C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

В этом случае $\text{pH} = \text{p}K_{\text{д}} = 4,75$.

Если в этот раствор добавить HCl концентрации 10^{-2} моль/дм³, то из-за реакции $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$ концентрация соли уменьшится на 10^{-2} моль/дм³, а концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} моль/дм³. Согласно уравнению pH раствора будет равен 4,63. Как видно, pH изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека pH меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется pH морской воды (pH = 8,0). При проведении многих технологических процессов pH среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение pH можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Ввиду особой важности гидролиза солей в регулировании биологических процессов следует четко отработать навыки написания уравнений гидролиза.

Способность буферного раствора сохранять pH не безгранична. Буфер имеет определенную буферную емкость. Буферная емкость – способность буферного раствора оказывать сопротивление действию кислот или щелочей, вводимых в раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации.

Пример. Если к (1) и (2) буферным растворам прилить одинаковые количества HCl равной концентрации и рН (1) изменится на 1, а рН (2) – на 2 единицы рН, то можно сказать, что у раствора (1) буферная емкость больше, чем у раствора (2).

Если буферная емкость будет исчерпана, то при прибавлении кислоты или основания рН буферного раствора резко изменится. Буфер перестает быть буфером. Практически допускается изменение рН раствора на ± 1 .

Число эквивалентов N кислоты или основания, необходимое для смещения рН одного литра буферного раствора на 1 единицу, называется буферной емкостью:

$$BE = N / (pH_1 - pH_0),$$

где pH_1 – рН буферного раствора после добавления кислоты или основания;

pH_0 – рН исходного раствора.

$$BE_{\text{по кислоте}} = \frac{n_3(H^+)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_3(H^+) = C_H(\text{к-ты}) \cdot V(\text{к-ты})(\text{л})$$

$$BE_{\text{по щелочи}} = \frac{n_3(OH^-)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_3(OH^-) = C_H(\text{осн.}) \cdot V(\text{осн.})(\text{л})$$

Буферная емкость раствора тем больше, чем больше концентрация компонентов буфера (кислоты и ее соли, основания и его соли). Буферное действие раствора прекращается, как только один из компонентов раствора будет израсходован примерно на 90 %. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0,1 М.

Использование буферных систем. Буферные растворы почвы предотвращают чрезмерное возрастание кислотности или щелочности, создавая и поддерживая тем самым условия для жизни растений.

Буферные системы служат для:

- создания среды с определенным значением рН в научных исследованиях и во многих технологических процессах производства;
- приготовления образцовых буферных растворов, по которым проводят настройку приборов для измерения активной кислотности;
- поддержания постоянства значений электрохимических потенциалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по неорганической химии / В. А. Алешин [и др.]. – М.: Издат. центр «Академия», 2004. – 384 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2006. – 743.
3. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Болдырев. – М.: Высшая школа, 1983.
4. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: учеб. пособие / В. В. Свиридов [и др.]. – Минск: Вышэйш. шк., 2003. – 96 с.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие для вузов / З. Е. Гольбрайх. – М.: ООО «Издательство Астрель», 2004. – 383 с.
6. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991.
7. Жарский, И. М. Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие / И. М. Жарский. – Минск: Аверсев, 2004. – 397 с.
8. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химии: учеб. пособие / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
9. Кононский, А. И. Физическая и коллоидная химия / А. И. Кононский. – Киев: Вища шк., 1992. – 432 с.
10. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учебник для вузов / Ю. А. Ершов [и др.]. – 6-е изд., стер. – М.: Высш. шк., 2007. – 560 с.
11. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.
12. Стась, Н. Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Н. Ф. Стась, А. А. Плакидкин, Е. М. Князева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.
13. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для вузов / Б. Д. Сумм. – М.: Академия, 2006. – 240 с.
14. Химия. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. Р. Цыганов [и др.]. – Минск : ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
15. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1988. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

Составители

Поддубная Ольга Владимировна
Ковалева Ирина Владимировна
Мохова Елена Владимировна