

# Курс «Общая химия»

**Лектор: проф. Майстренко Валерий  
Николаевич**

**Башкирский государственный университет  
Кафедра неорганической химии**

**Тел.: 229-97-08; E-mail: V\_maystrenko@mail.ru**

# Лекция № 9

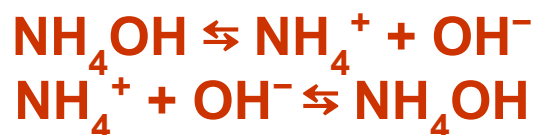
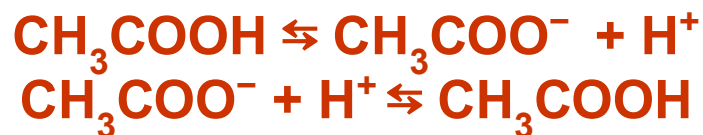
## ХИМИЯ РАСТВОРОВ

(Буферные растворы)



**Буферными** называют растворы, которые при изменении состава среды поддерживают постоянное значение какой-либо характеристики, например pH (кислотно-основной буферный раствор). Многие биологические жидкости (кровь и др.) являются буферными растворами.

**Кислотно-основные буферные растворы** представляют собой слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием (например, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) или слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой (например, гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). При разбавлении раствора или добавлении к нему некоторого количества кислоты или щелочи кислотно-основная пара способна быть донором либо акцептором ионов водорода, поддерживая величину pH на относительно постоянном уровне:





**Образцы коммерческих буферных растворов**

# рН кислотно-основных буферных систем



$$K_{\text{HAn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HAn}} \cdot [\text{HAn}]}{[\text{An}^-]}$$

$$\text{pH} = -\lg \frac{K_{\text{HAn}} \cdot [\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = -\lg \frac{K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{к-ты}} - \lg C_{\text{к-ты}} + \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ты}} - \lg C_{\text{к-ты}} + \lg C_{\text{соли}}$$



$$K_{\text{BOH}} = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{BOH}} \cdot [\text{BOH}]}{[\text{B}^+]}$$

$$\text{pOH} = -\lg \frac{K_{\text{BOH}} \cdot [\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = -\lg \frac{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pOH} = -\lg K_{\text{осн}} - \lg C_{\text{осн}} + \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} - \lg C_{\text{осн}} + \lg C_{\text{соли}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} + \lg C_{\text{осн}} - \lg C_{\text{соли}}$$

Буферные растворы сохраняют устойчивость буферных свойств в определенном интервале значений рН, то есть обладают определенной **буферной емкостью**. За единицу буферной емкости условно принимают емкость такого буферного раствора, для изменения рН которого на единицу требуется добавить 1 моль сильной кислоты или сильной щелочи к 1 л раствора. Буферная емкость находится в прямой зависимости от концентрации: чем концентрированнее буферный раствор, тем больше его буферная емкость. Разбавление буферного раствора уменьшает буферную емкость, тогда как его рН изменяется незначительно.

Тканевая жидкость, кровь, моча и другие биологические жидкости являются буферными растворами. Благодаря этому поддерживается относительное постоянство рН внутренней среды, обеспечивающее протекание метаболических процессов. Наиболее важной является **бикарбонатная система крови**. Концентрация в крови бикарбонатов служит одним из основных показателей кислотно-щелочного состояния организма. Этот показатель позволяет установить характер нарушения кислотно-щелочного равновесия при заболеваниях.

**В лабораторной практике** буферные растворы используют в тех случаях, когда та или иная реакция могут быть проведены лишь при постоянном значении рН (например, изучение кинетики ферментативных реакций, электрофоретическое разделение белковых смесей и др.) и в качестве стандартов при определении рН различных растворов, в т. ч. биологических жидкостей.

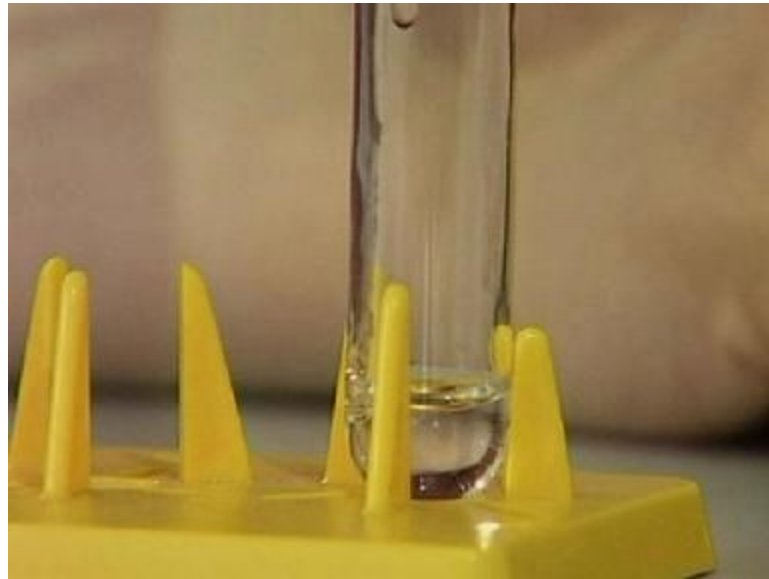
**Буферные растворы** готовят обычно растворением в воде взятых в соответствующих пропорциях слабых кислот и их солей, образованных щелочными металлами, частичной нейтрализацией слабой кислоты сильной щелочью или слабого основания сильной кислотой, растворением смеси солей многоосновных кислот –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  и др.



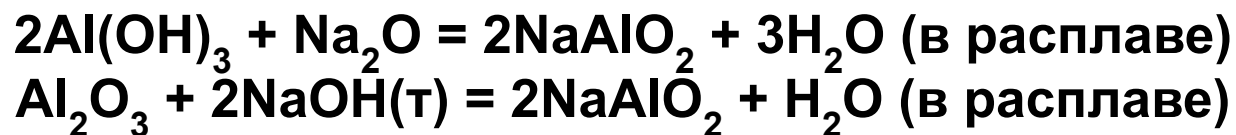
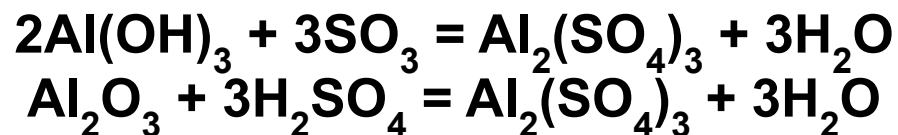
рН-метр для определения кислотности молока



# Амфотерные оксиды и гидроксиды



**Амфотерность** (двойственность свойств) гидроксидов и оксидов многих элементов проявляется в образовании ими двух типов солей. Например, для гидроксида и оксида алюминия

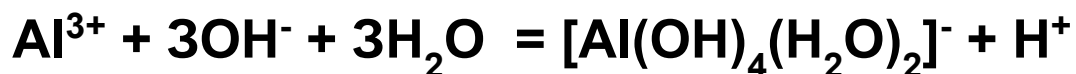


В одних реакциях  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявляют свойства основных гидроксидов и оксидов, т. е. они подобно щелочам реагируют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соли, в которых алюминий является катионом  $\text{Al}^{3+}$ . В других реакциях они выполняют функцию кислотных гидроксидов и оксидов, образуя соль, в которой ион  $\text{Al}^{3+}$  входит в состав аниона  $\text{AlO}_2^-$ . В этих соединениях алюминий проявляет свойства металла и неметалла. Подобные свойства имеют также Be, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, а также большинство элементов Б-групп - Cr, Mn, Fe, Zn, Cd и др.



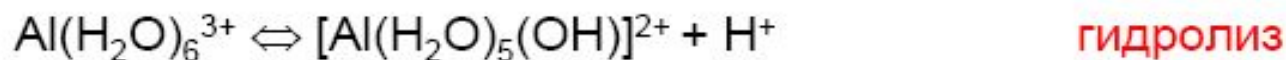
В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах обычно рассматривается как процесс образования гидроксо солей (гидроксо комплексов).

Экспериментально доказано существование гидроксо-комплексов многих металлов:  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  и др. Наиболее прочны гидроксо комплексы алюминия, а из них -  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Такой подход не меняет сделанных выше выводов: у амфотерного гидроксида, например у  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и ему подобных, в кислой среде равновесие смещается в сторону образования солей алюминия, в щелочной - в сторону образования гидроксо комплексов. Очевидно, в водном растворе существует равновесие, которое более точно описывается уравнением

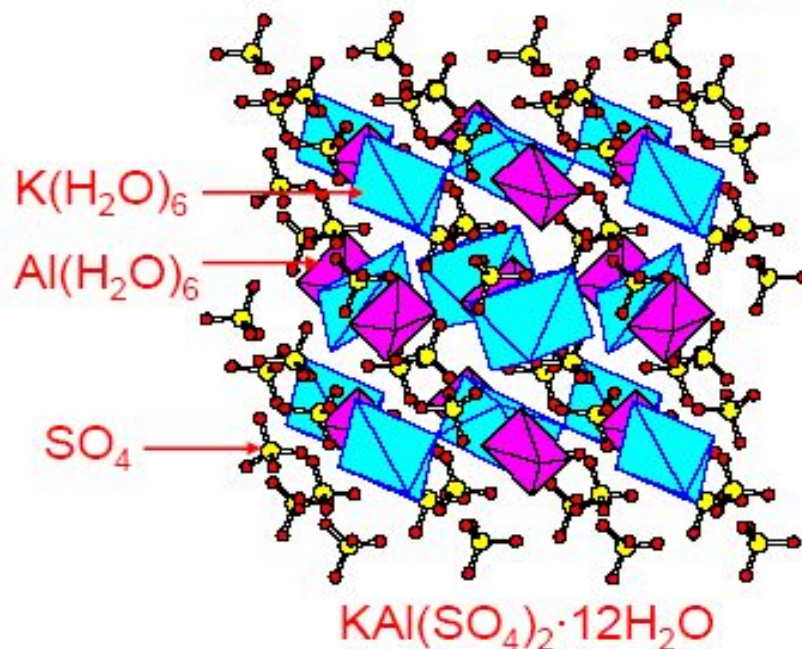
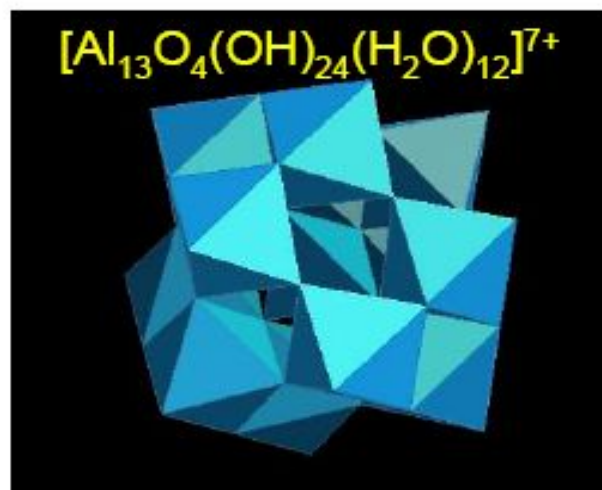


Объяснение проявления амфотерности у одних металлов и отсутствие ее у других следует искать в прочности химической связи в амфотерных гидроксидах.

# Аквакомплексы Al

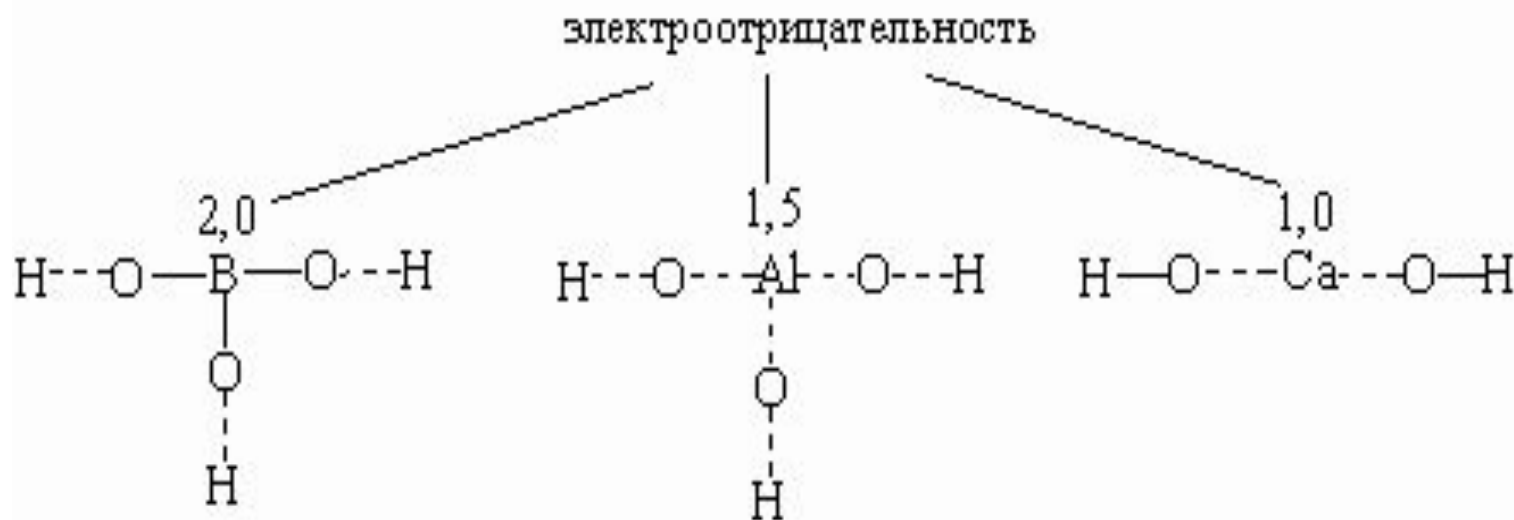


Также известны  $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$ ,  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{22}]^{2+}$ ,  
 $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$ ,  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{35}]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$



**Амфотерные свойства** проявляют те металлы, которые в Периодической таблице находятся наиболее близко к неметаллам. Неметаллы обладают большей электроотрицательностью (по сравнению с металлами), поэтому их связь с кислородом носит ковалентный характер и отличается прочностью. Связи между металлами и кислородом, как правило, ионные (из-за низкой электроотрицательности металлов). Такие связи менее прочны, чем ковалентные.

Рассмотрим структурные формулы трех разных соединений: гидроксида бора  $B(OH)_3$ , гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  и гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$ .



**Гидроксид В(ОН)<sub>3</sub>** имеет наиболее "ковалентную" связь В-О, поскольку бор по электроотрицательности ближе к кислороду, чем Al и Ca. Из-за высокой электроотрицательности бора электроны смещены к бору и диссоциация в растворе протекает по кислотному типу с образованием ионов  $\text{BO}_3^{-3}$



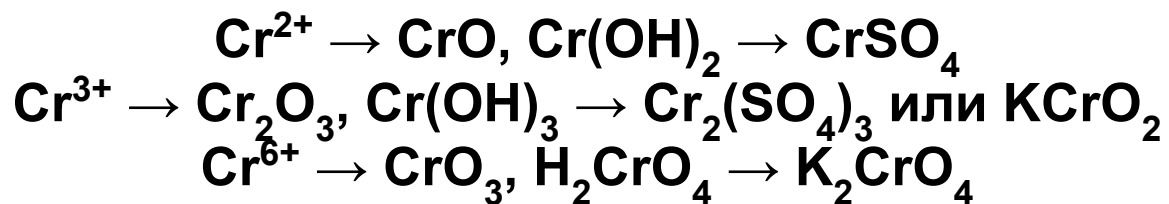
**Кальций** – наименее электроотрицательный из этих элементов, поэтому связь Ca–O имеет преимущественно ионный характер. Из-за низкой электроотрицательности кальция диссоциация протекает по типу основания



**Гидроксид алюминия**, в котором центральный атом имеет промежуточную электроотрицательность, может проявлять как свойства кислоты, так и основания – в зависимости от партнера в реакции нейтрализации.

Именно поэтому кислотные свойства гидроксидов Mn и Fe возрастают с увеличением степени окисления иона металла – возрастает прочность связи M-O:  $\text{Mn(OH)}_2 < \text{Mn(OH)}_3 < \text{MnO}_4^{-2} < \text{MnO}_4^-$ ;  $\text{Fe(OH)}_2 < \text{Fe(OH)}_3 < \text{Fe(OH)}_6$ .

Если амфотерный элемент имеет в соединениях несколько степеней окисления, то амфотерные свойства наиболее ярко проявляются для промежуточной степени окисления. Например, у **хрома** известны три степени окисления: +2, +3 и +6. В случае  $\text{Cr}^{3+}$  кислотные и основные свойства выражены примерно в равной степени, тогда как у  $\text{Cr}^{2+}$  наблюдается преобладание основных свойств, а у  $\text{Cr}^{6+}$  - кислотных:



Для многих амфотерных гидроксидов **точные формулы не известны**, поскольку из водного раствора вместо гидроксидов выпадают гидратированные оксиды, например  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Наличие амфотерных соединений свидетельствует об отсутствии резких границ в классификации веществ (металлы — неметаллы, основания — кислоты и др.).



***Благодарю за  
внимание***

