

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

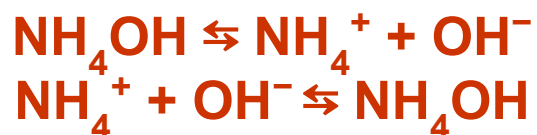
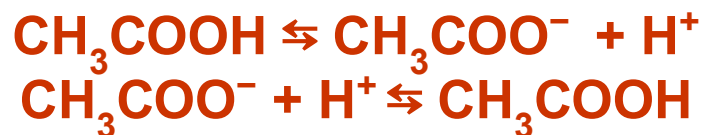
ХИМИЯ РАСТВОРОВ

(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.

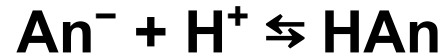
Кислотно-основные буферные растворы представляют собой слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием (например, уксусная кислота CH_3COOH и ацетат натрия CH_3COONa) или слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой (например, гидроксид аммония NH_4OH и хлорид аммония NH_4Cl). 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.

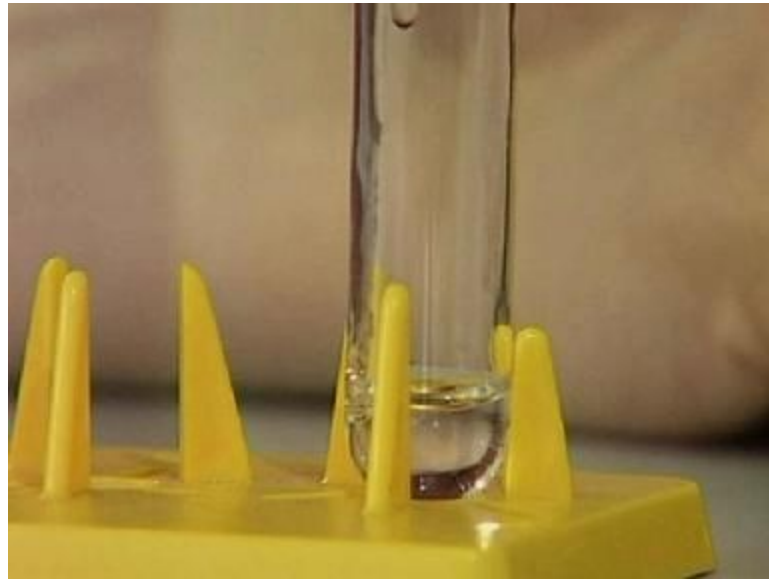
В лабораторной практике буферные растворы используют в тех случаях, когда та или иная реакция могут быть проведены лишь при постоянном значении рН (например, изучение кинетики ферментативных реакций, электрофоретическое разделение белковых смесей и др.) и в качестве стандартов при определении рН различных 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 – Na_2CO_3 , NaHCO_3 ; Na_2HPO_3 , NaH_2PO_3 и др.

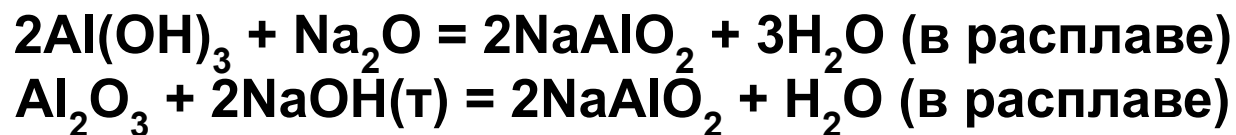
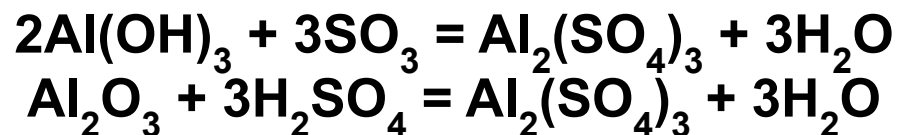


рН-метр для определения кислотности молока

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

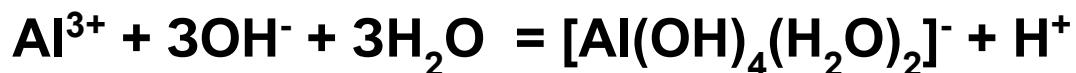


В одних реакциях $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Al_2O_3 проявляют свойства основных гидроксидов и оксидов, т. е. они подобно щелочам реагируют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соли, в которых алюминий является катионом Al^{3+} . В других реакциях они выполняют функцию кислотных гидроксидов и оксидов, образуя соль, в которой ион Al^{3+} входит в состав аниона 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.



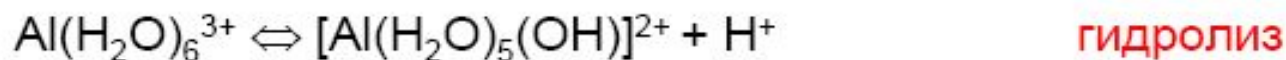
В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах обычно рассматривается как процесс образования гидроксо солей (гидроксо комплексов).

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

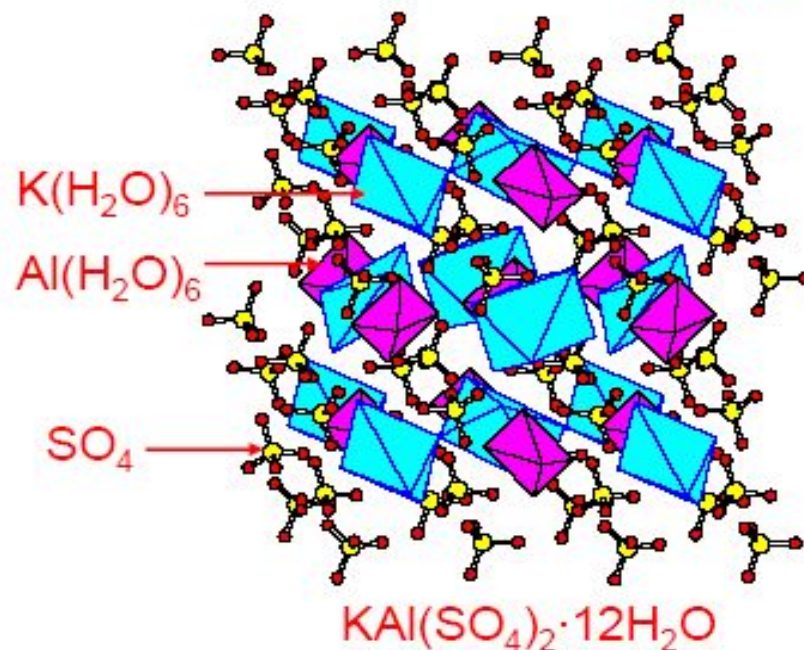
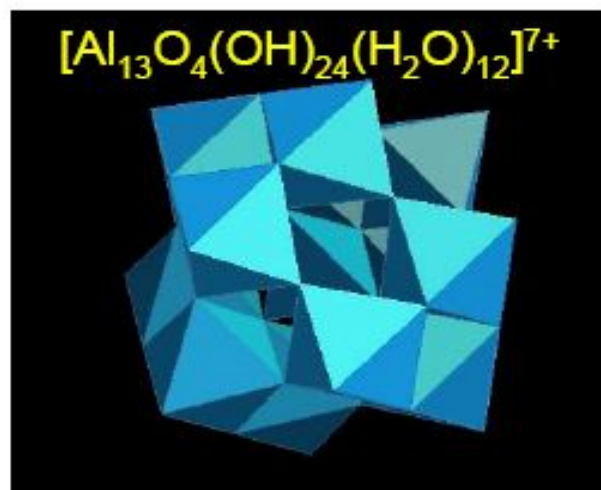


Объяснение проявления амфотерности у одних металлов и отсутствие ее у других следует искать в прочности химической связи в амфотерных гидроксидах.

Аквакомплексы Al

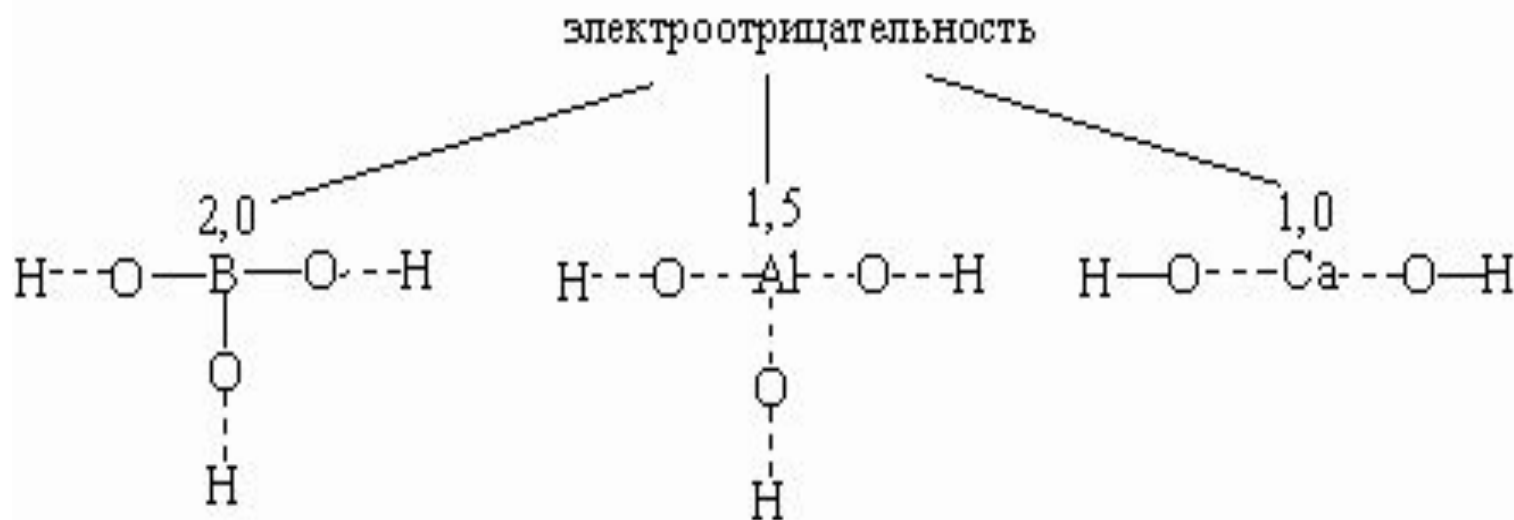


Также известны $[\text{Al}_3(\text{OH})_6]^{3+}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{3+}$, $[\text{Al}_8(\text{OH})_{22}]^{2+}$,
 $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{7+}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{35}]^{4+}$, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$



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)₃ 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 BO_3^{-3}



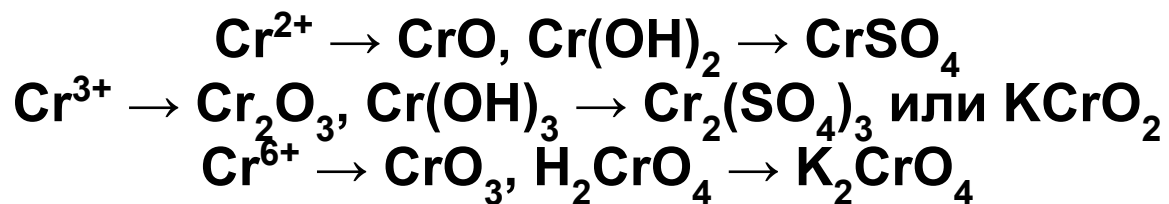
Кальций – наименее электроотрицательный из этих элементов, поэтому связь Ca–O имеет преимущественно ионный характер. Из-за низкой электроотрицательности кальция диссоциация протекает по типу основания



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 Cr^{3+} кислотные и основные свойства выражены примерно в равной степени, тогда как у Cr^{2+} наблюдается преобладание основных свойств, а у 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***

