

# БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Буферные растворы – это растворы, сохраняющие практически постоянное значение рН при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания

## Типы буферных растворов:

1. *Слабая кислота и ее соль*

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  – ацетатный буфер

$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$  – формиатный буфер

2. *Слабое основание и его соль*

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  – аммиачный буфер

3. *Смесь растворов двух солей*

$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбонатный буфер

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  – фосфатный буфер

Роль к-ты      Роль соли

# Расчет рН буферных растворов

1. Слабая кислота и ее соль с сильным основанием  $\text{HA} + \text{BA}$



Диссоциация слабой кислоты подавляется за счет  $[\text{A}^-]$  соли, поэтому:

$$[\text{HA}] = C_{\text{к-ты}}$$

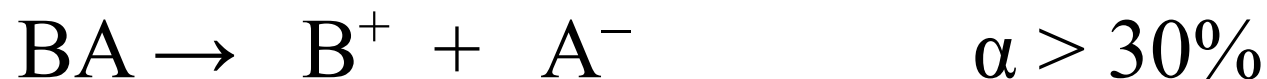
$$[\text{A}^-] = C_{\text{соли}}$$

$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}}$$

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

1. Слабое основание и его соль с сильной кислотой  $\text{BON} + \text{BA}$



Диссоциация слабого основания подавляется за счет  $[\text{B}^+]$  соли, поэтому:

$$[\text{BON}] = C_{\text{осн}} \quad [\text{B}^+] = C_{\text{соли}}$$

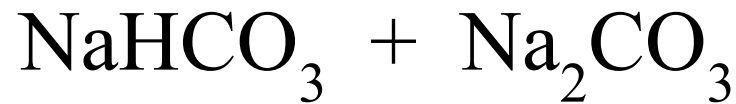
$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{C_{\text{соли}} \cdot [\text{OH}^-]}{C_{\text{осн}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{осн}} \cdot C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}}$$

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

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

### 3. Смесь растворов двух солей



$$\text{pH} = \text{pK}_{2 \text{ к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

рН буферных растворов зависит от природы

кислоты (основания) и не зависит от

разбавления, т.к.  $C_{\text{к-ты}}/C_{\text{соли}}$  при разбавлении

меняться не будет

К 25 мл 0,2 М раствора однозамещенного фосфата калия добавлено 15 мл 0,1 М раствора двузамещенного фосфата калия. Вычислите рН раствора.

Решение. 1 способ: расчет с учетом разведения



$$C_{\text{соли}} = \frac{15 \cdot 0,1}{40}$$

$$C_{\text{к-ты}} = \frac{25 \cdot 0,2}{40}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{2 \text{ К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}}$$

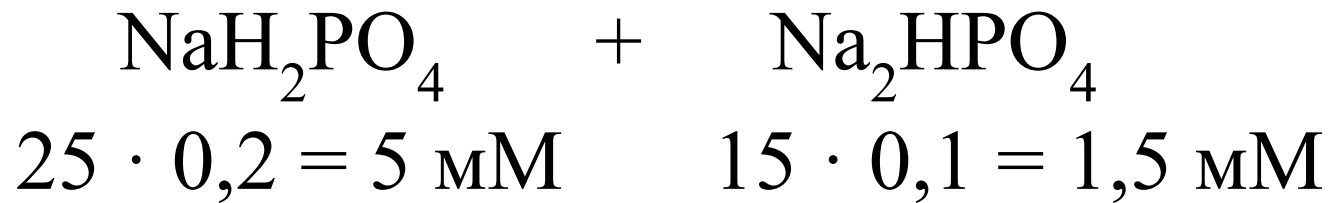
$$\text{pK}_{2 \text{ К-ТЫ}} = 7,2$$

$$\text{pH} = 7,2 + \lg \frac{15 \cdot 0,1}{40} \cdot \frac{40}{25 \cdot 0,2} = 6,68$$

2 способ: расчет через количество вещества

$$v \text{ (ммоль)} = C \cdot V(\text{мл})$$

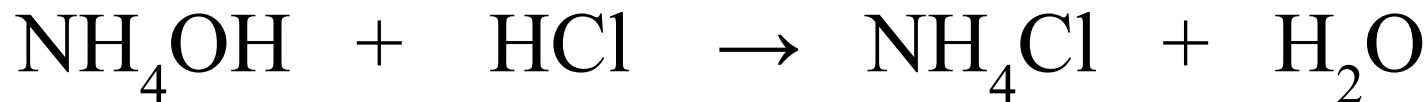
$$v \text{ (моль)} = C \cdot V(\text{л})$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{2 \text{ К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}}$$

$$\text{pH} = 7,2 + \lg \frac{15 \cdot 0,1}{25 \cdot 0,2} = 6,68$$

Смешали 10 мл 0,3 М раствора HCl и 20 мл 0,2 М раствора NH<sub>4</sub>OH. Вычислите pH полученного раствора.



$$\nu(\text{NH}_4\text{OH}) = 20 \cdot 0,2 = 4 \text{ мМ}$$

$$\nu(\text{HCl}) = 10 \cdot 0,3 = 3 \text{ мМ}$$

/Т.к. реагируют 1:1, в избытке остается аммиак/  
3 мМ HCl и 3 мМ NH<sub>4</sub>OH вступают в реакцию с образованием 3 мМ NH<sub>4</sub>Cl и остается 1 мМ NH<sub>4</sub>OH

В растворе слабое основание и его соль – буферный раствор

$$v(\text{NH}_4\text{OH}) = 4 - 3 = 1 \text{ mM}$$

$$v(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3 \text{ mM}$$

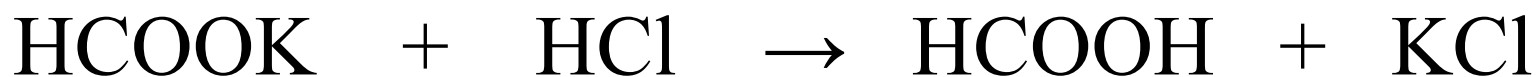
$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{осн}} - \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{осн}}}$$

Из таблицы  $\text{pK}_{\text{осн}} = 4,75$

$$\text{pH} = 14 - 4,75 - \lg \frac{3}{1} = 8,7$$

К 50 мл 0,1 М раствора формиата калия прилито 20 мл 0,05 М раствора HCl.

Вычислите pH раствора. ( $pK_{\text{к-ты}} = 3,75$ )



$$50 \cdot 0,1 = 5 \quad 20 \cdot 0,05 = 1 \quad 1$$

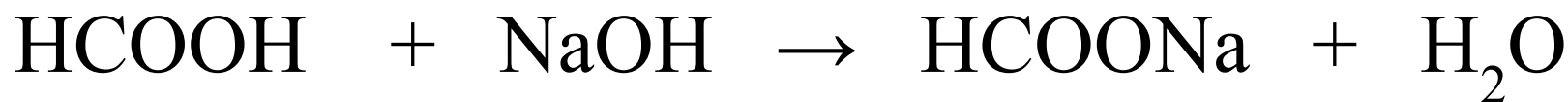
$$5 - 1 = 4$$

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

$$\text{pH} = 3,75 + \lg \frac{4}{1} = 4,35$$

К 30 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты прилито 20 мл 0,1 М раствора NaOH.

Вычислите pH раствора. ( $pK_{\text{к-ты}} = 3,75$ )



$$30 \cdot 0,2 = 6 \quad 20 \cdot 0,1 = 2 \quad 2$$

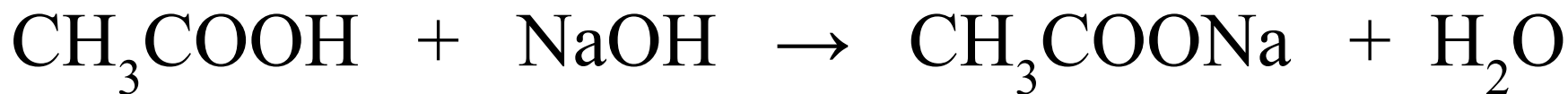
$$6 - 2 = 4$$

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

$$\text{pH} = 3,75 + \lg \frac{2}{4} = 3,45$$

Сколько мл 0,2 М раствора NaOH надо  
добавить к 20 мл 0,2 М раствора уксусной  
кислоты, чтобы получить буферный раствор с  
 $\text{pH} = 4,3$ ? ( $\text{pK}_{\text{к-ты}} = 4,75$ )

Обозначим  $V(\text{NaOH}) = x$



$$20 \cdot 0,2 = 4 \quad 0,2 \cdot x = 0,2x \quad 0,2x$$

$$4 - 0,2x$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

$$4,3 = 4,75 + \lg \frac{0,2x}{4 - 0,2x}$$

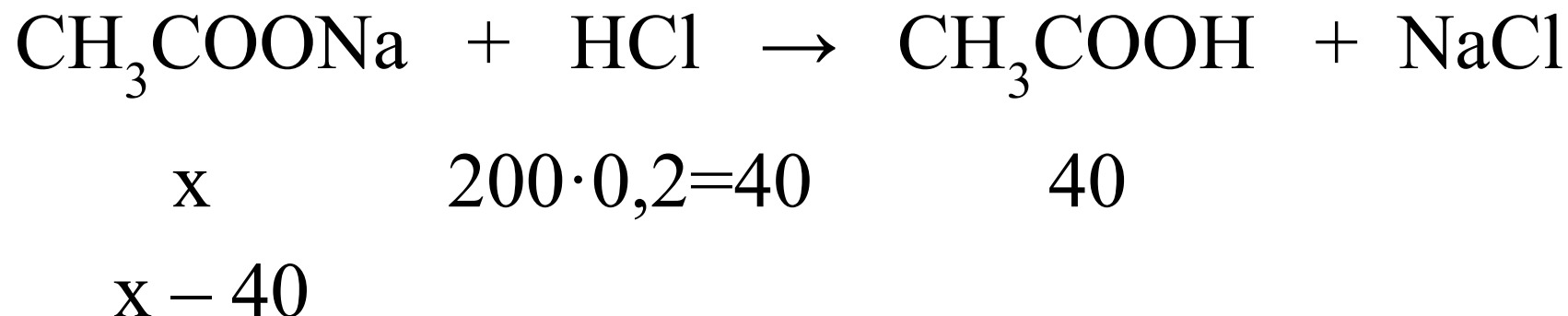
$$x = 5,3 \text{ (мл)}$$



Сколько г ацетата натрия надо добавить к 200 мл 0,2 М раствора HCl, чтобы получить буферный раствор с pH = 4,5?

Пусть  $V = \text{const}$

Обозначим  $\nu(\text{CH}_3\text{COONa}) = x$



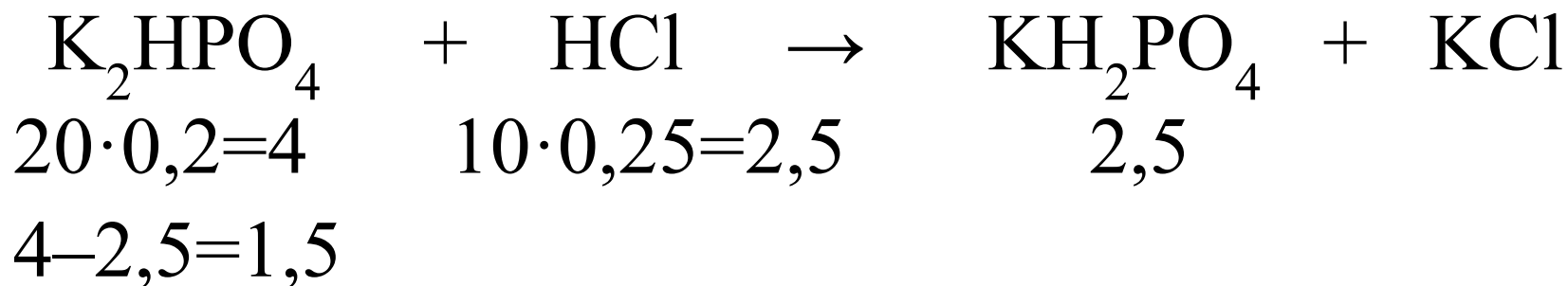
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

$$4,5 = 4,75 + \lg \frac{x - 40}{40}$$

$$x = 62,4 \text{ (mM)} = 62,4 \cdot 10^{-3} \text{ (M)}$$

$$m = \nu \cdot M = 62,4 \cdot 10^{-3} \cdot 82 = 5,12 \text{ (г)}$$

К 20 мл 0,2 М раствора  $K_2HPO_4$  добавлено 10 мл 0,25 М раствора  $HCl$ . Вычислите pH полученного раствора.



$$pH = pK_{2 \text{ К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}}$$

$$pH = 7,2 + \lg \frac{1,5}{2,5} = 6,99$$

## Буферная емкость

Буферная емкость – способность буферного раствора противодействовать изменению рН раствора при добавлении в него небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

Количественно буферная емкость определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которые необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Буферная емкость -  $\beta$

$$\beta = \frac{\Delta b}{\Delta \text{pH}}$$

$\Delta b$  – прирост концентрации сильной кислоты или сильного основания, вызвавший изменение  $\Delta \text{pH}$

## Расчетные формулы буферной емкости

1. Слабая кислота и ее соль с сильным основанием:

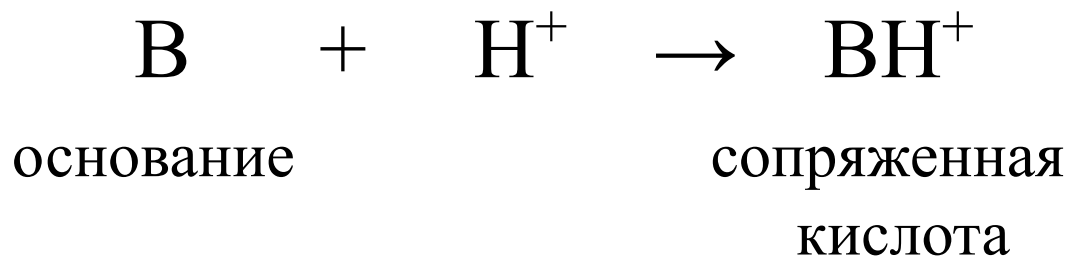
$$\beta = 2,3 \cdot [\text{H}^+] \frac{C_{\text{общ}} \cdot K_{\text{к-ты}}}{(K_{\text{к-ты}} + [\text{H}^+])^2}, \text{ где}$$

$C_{\text{общ}}$  – суммарная концентрация слабой кислоты и ее соли в растворе

$$C_{\text{общ}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

## 2. Слабое основание и его соль с сильной кислотой:

$$\beta = 2,3 \cdot [\text{H}^+] \frac{C_{\text{общ}} \cdot K_{\text{сопр.к-ты}}}{(K_{\text{сопр.к-ты}} + [\text{H}^+])^2}, \text{ где}$$



## Факторы, влияющие на буферную емкость:

1. Концентрация компонентов буферной смеси
2. Соотношение концентраций компонентов буферной смеси



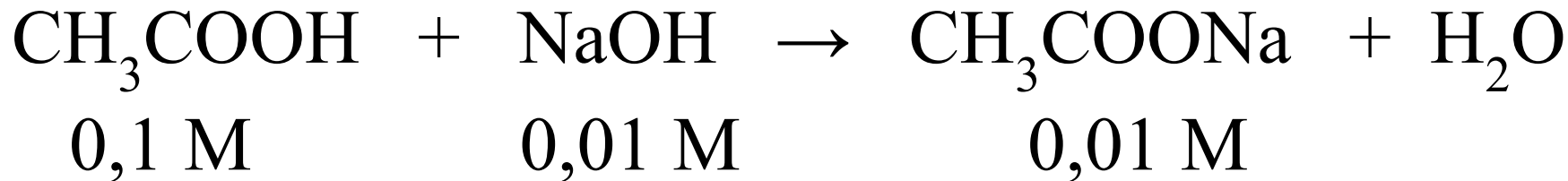
## Влияние исходной концентрации компонентов буферной смеси



1.  $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ моль/л}$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}} = 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75$$

Добавим 0,01 М NaOH

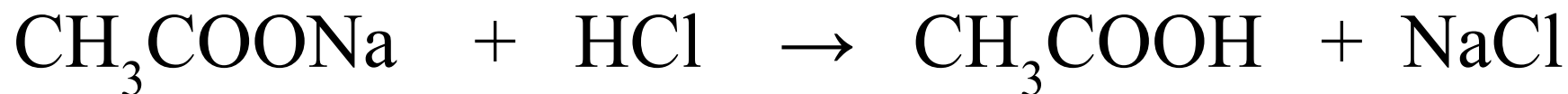


$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ (М)}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ (М)}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}} = 4,75 + \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,84$$

Добавим 0,01 М НСl



$$0,1 \text{ М} \quad 0,01 \text{ М} \quad 0,01 \text{ М}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 + 0,01 = 0,11 \text{ (М)}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 - 0,01 = 0,09 \text{ (М)}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}} = 4,75 + \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,66$$

Таким образом:

$$\text{pH}_{\text{исх}} = 4,75$$

$$+ 0,01 \text{ M NaOH} \quad \text{pH} = 4,84$$

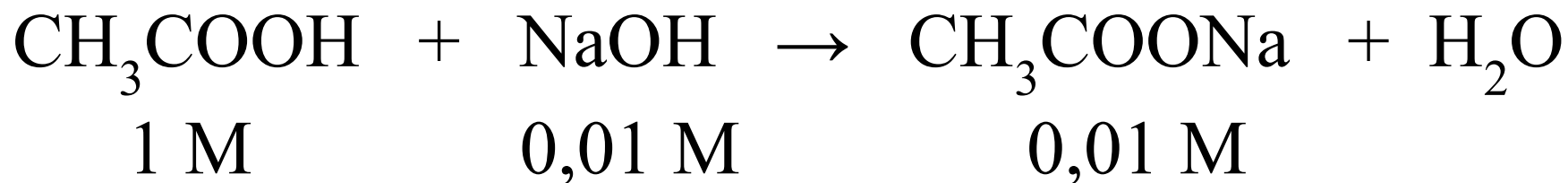
$$+ 0,01 \text{ M HCl} \quad \text{pH} = 4,66$$

рН изменяется в пределах 0,1

$$2. C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ты}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}} = 4,75 + \lg \frac{1}{1} = 4,75$$

Добавим 0,01 М NaOH

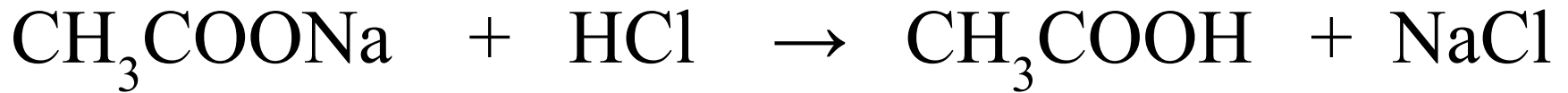


$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 - 0,01 = 0,99 \text{ (М)}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 + 0,01 = 1,01 \text{ (М)}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}} = 4,75 + \lg \frac{1,01}{0,99} = 4,76$$

Добавим 0,01 М НСl



1 М

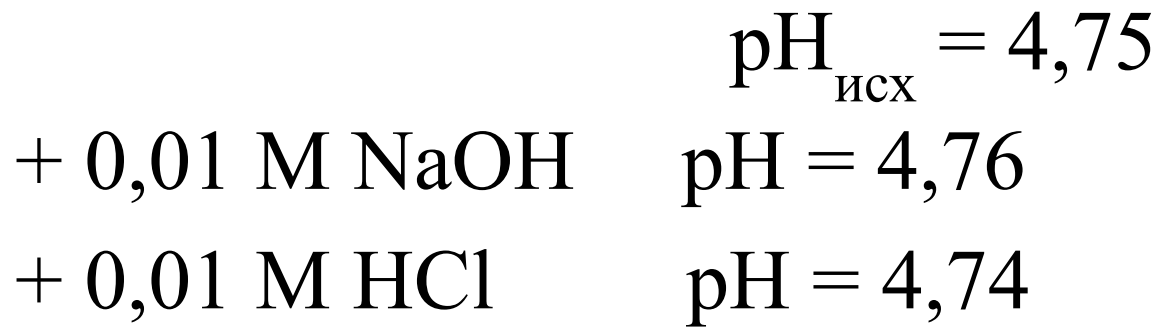
0,01 М

0,01 М

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 + 0,01 = 1,01 \text{ (М)}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = 1 - 0,01 = 0,99 \text{ (М)}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{К-ТЫ}} + \lg \frac{C_{\text{СОЛИ}}}{C_{\text{К-ТЫ}}} = 4,75 + \lg \frac{0,99}{1,01} = 4,74$$



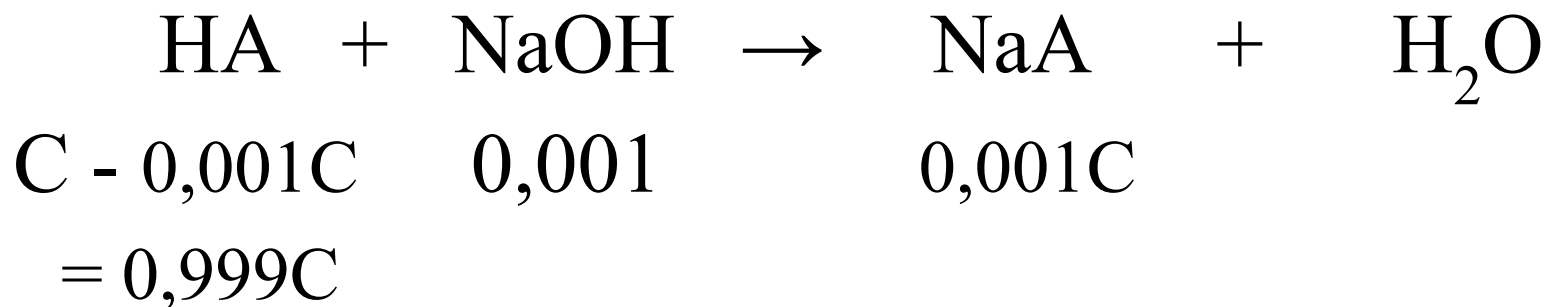
рН изменяется в пределах 0,01

Таким образом, чем больше концентрация компонентов буферной смеси, тем больше сопротивляющее действие буферного раствора



## Влияние соотношения концентраций компонентов буферной смеси

$$[\text{HA}] = C \text{ моль/л}$$



Доб-но щелочи моль/л	конц. к-ты [HA]	конц. соли [A <sup>-</sup> ]	$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	$\lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	pH	$\frac{\Delta b}{\Delta \text{pH}}$
0,001	0,999C	0,001C	$10^{-3}$	- 3	pK - 3	

Доб-но щелочи моль/л	конц. к-ты [НА]	конц. соли [А <sup>-</sup> ]	$\frac{[A^-]}{[НА]}$	$\lg \frac{[A^-]}{[НА]}$	pH	$\frac{\Delta b}{\Delta pH}$
0,001	0,999С	0,001С	$10^{-3}$	-3	pK-3	0,009С
0,01	0,99С	0,01С	$10^{-2}$	-2	pK-2	0,09С
0,1	0,9С	0,1С	$10^{-1}$	-1	pK-1	0,4С
0,5	0,5С	0,5С	1	0	pK	0,4С
0,9	0,1С	0,9С	$10^1$	1	pK+1	0,09С
0,99	0,01С	0,99С	$10^2$	2	pK+2	0,009С
0,999	0,001С	0,999С	$10^3$	3	pK+3	

Доб-но щелочи моль/л	конц. к-ты [НА]	конц. соли [А <sup>-</sup> ]	$\frac{[A^-]}{[НА]}$	$\lg \frac{[A^-]}{[НА]}$	pH	$\frac{\Delta b}{\Delta pH}$
0,001	0,999С	0,001С	$10^{-3}$	-3	pK-3	0,009С
0,01	0,99С	0,01С	$10^{-2}$	-2	pK-2	

$$\Delta b = |0,999С - 0,99С| = 0,009С$$

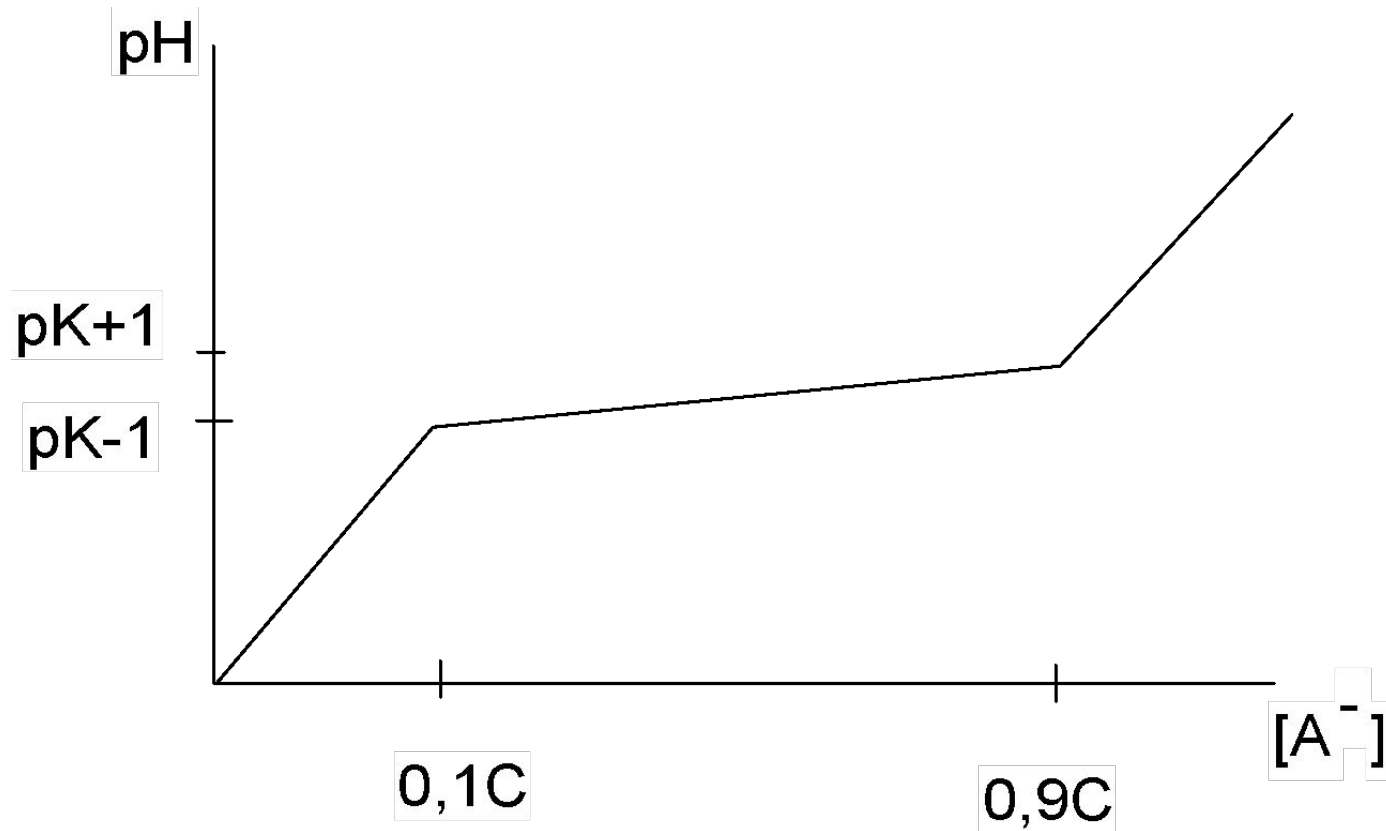
$$\Delta b = |0,001С - 0,01С| = 0,009С$$

$$\Delta pH = |(pK-3) - (pK-2)| = 1$$



Максимальная буферная емкость при  $[A^-] = [HA]$

Буферное действие раствора проявляется в определенном значении рН



Интервал достаточного буферного действия  $\Delta pH$   
 $= pK \pm 1$

$$pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$$

$$\Delta pH = 3,75—5,75$$

$$pK(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 7,2$$

$$\Delta pH = 6,2—8,2$$

$$pK(\text{HCOOH}) = 3,75$$

$$\Delta pH = 2,75—4,75$$

Если необходимо поддерживать  $pH=5$

$pH=7$

Вычислить буферную емкость раствора, состоящего из 1,14 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 0,205 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{pH}=4$ .

$$\beta = 2,3 \cdot [\text{H}^+] \frac{C_{\text{общ}} \cdot K_{\text{к-ты}}}{(K_{\text{к-ты}} + [\text{H}^+])^2}$$

$$C_{\text{общ}} = C_{\text{соли}} + C_{\text{к-ты}} = 1,14 + 0,205 = 1,345 \text{ (M)}$$

$$K_{\text{к-ты}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH}=4 \quad \Rightarrow \quad [\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\beta = 2,3 \cdot 10^{-4} \frac{1,345 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5}}{(1,74 \cdot 10^{-5} + 10^{-4})^2} = 0,39$$

Это значит, что для изменения рН на 1  
необходимо добавить 0,39 М сильной  
КИСЛОТЫ или ЩЕЛОЧИ



Буферный раствор, приготовленный из раствора аммиака и хлорида аммония, имеет  $\text{pH}=10$ . Вычислите буферную емкость этого раствора, если  $C_{\text{общ}} = 0,336 \text{ M}$ .

$$\text{p}K_{\text{осн}} = 4,75$$

$$\text{p}K_{\text{сопр.к-ты}} = 14 - 4,75 = 9,25$$

$$K_{\text{сопр.к-ты}} = 10^{-9,25}$$

$$\text{pH} = 10 \quad [\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ моль/л}$$

Тогда

$$\beta = 2,3 \cdot 10^{-10} \frac{0,336 \cdot 10^{-9,25}}{(10^{-9,25} + 10^{-10})^2} = 0,66$$