

Буферное кислотно-основное взаимодействие

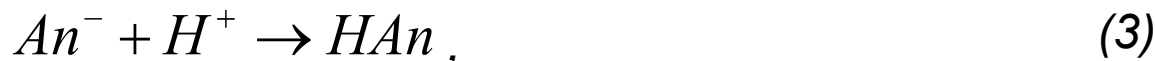
Буферные растворы представляют собой смеси 2-х типов:

- 1) Смесь слабой кислоты и ее соли;
- 2) Смесь слабого основания и его соли.

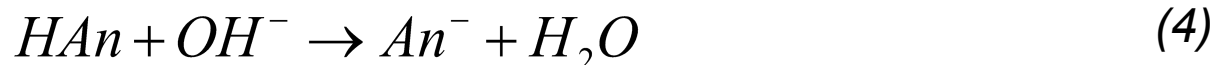
Примером буферной системы 1-го типа является буферная смесь, состоящая из $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ или $\text{HAn} + \text{KtAn}$.



При добавлении к данной буферной смеси сильной кислоты будет происходить связывание ионов водорода анионами соли с образованием слабой кислоты

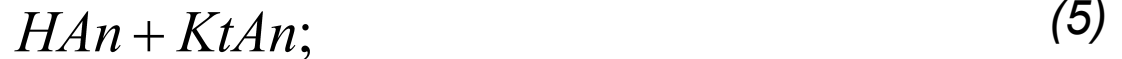


pH раствора останется практически без изменений. При добавлении щелочи происходит нейтрализация добавленной щелочи избытком HAn



и pH сохраняется на том же уровне.

Расчет pH в буферных растворах.



$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [An^-]}{[HAn]} \quad (7)$$

Т.к. в состав буферной смеси входит слабая кислота, то

$$[HAn] = C_{HAn} \quad (8)$$

равновесная концентрация молекул кислоты = ее общей (аналитической) концентрации.

$$[An^-] = C_{соли}, \quad (9)$$

т.к. соль диссоциирует нацело, а кислота поставляет в раствор очень мало ионов.

Тогда

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot C_{соли}}{C_{кислоты}}. \quad (10)$$

Отсюда

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_{кислоты}}{C_{соли}}. \quad (11)$$

При $C_{\text{соли}} = C_{\text{кислоты}}$

$$[H^+] = K_a, \quad (12)$$

$$pH = pK_a \quad (13)$$

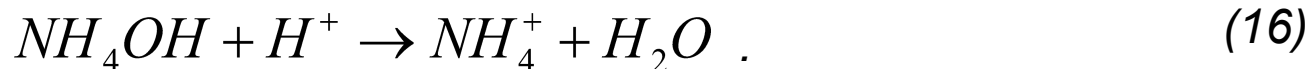
Рассмотрим пример буферной системы 2-го типа:



При добавлении щелочи ионы OH^- будут связываться катионами NH_4^+ (образуется слабое основание)



pH сохранится исходное. Небольшая добавка кислоты так же не повлияет на pH , H^+ кислоты будут связываться молекулами слабого основания



По аналогии с выполненным выше расчетом

$$[NH_4OH] = C_{NH_4OH} \quad (17)$$

$$[NH_4^+] = C_{\text{соли}} \quad (18)$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{[OH^-] \cdot C_{\text{соли}}}{C_{\text{основания}}} \quad (19)$$

При $C_{\text{соли}} = C_{\text{основания}}$

$$K_{\text{в}} = [\text{OH}^-], \quad (20)$$

$$p\text{OH} = pK_{\text{в}}, \quad (21)$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - pK_{\text{в}}. \quad (22)$$

Количественной характеристикой буферной системы является буферная емкость.

Буферной емкостью – называется количество молей сильного основания или сильной кислоты, которое необходимо добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Чем выше суммарная концентрация компонентов буферной смеси, тем выше буферная емкость. Максимального значения она достигает при равных концентрациях компонентов буферной смеси.

Гидролиз солей

Гидролизу подвергаются соли:

- 1) Образованные слабым основанием и сильной кислотой – гидролиз по Kt^+ ;
- 2) Образованные слабой кислотой и сильным основанием – гидролиз по An^- ;
- 3) Образованные слабой кислотой и слабым основанием – гидролиз по Kt^+ и An^- .

Реакции гидролиза обратимые, равновесные.

Гидролиз по катиону



$pH < 7$ – среда кислая.

Характеристикой равновесия является константа равновесия:

$$K = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+] \cdot [H_2O]}. \quad (2)$$

Т.к. H_2O – слабый электролит, то $[H_2O] = C_{H_2O} = const$, (3)

$$K \cdot [H_2O] = const = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+]} = K_{\Gamma} \quad (4)$$

Умножим числитель и знаменатель уравнения (4) на $[OH^-]$

$$K_{\Gamma} = \frac{[KtOH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[Kt^+] \cdot [OH^-]} \quad (5)$$

С учетом

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}, \quad (6)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{[Kt^+] \cdot [OH^-]}{[KtOH]} \quad (7)$$

получаем

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K} \quad (8)$$

Гидролиз соли протекает тем сильнее, чем слабее основание (чем меньше K). С повышением температуры константа гидролиза увеличивается, т.к. величина K_{Γ} меняется незначительно, а K_{H_2O} резко возрастает

Характеристикой процесса гидролиза является и степень гидролиза h . h – отношение количества молей прогидролизованной соли к взятому количеству молей соли (C_c).

$$h = \frac{[H^+]}{C_c} = \frac{[KtOH]}{C_c}. \quad (9)$$

Расчет pH в растворе гидролизующейся соли

По уравнению реакции гидролиза (1)

$$[KtOH] = [H^+] , \quad (10)$$

поэтому

$$K_{\Gamma} = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+]} = \frac{[H^+]^2}{C_c - [H^+]} \quad (11)$$

Если соль не сильно гидролизуеться, то $C_c \gg [H^+]$ и $K_{\Gamma} = \frac{[H^+]^2}{C_c}$. (12)

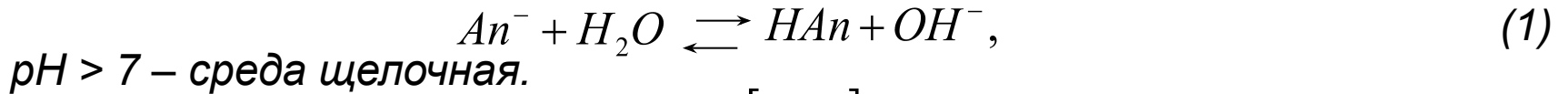
Отсюда $[H^+] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_c} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot C_c}$. (13)

$$h = \frac{[H^+]}{C_c} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b \cdot C_c}} \quad (14)$$

С уменьшением концентрации соли степень гидролиза увеличивается

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\left(\frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot C_c\right)^{1/2} \quad (15)$$

Гидролиз по аниону



$$K = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-] \cdot [H_2O]}. \quad (2)$$

$$K \cdot [H_2O] = K_{\Gamma} = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-]}. \quad (3)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{[HAn] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[An^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}. \quad (4)$$

Гидролиз соли протекает тем сильнее, чем слабее кислота, образующая эту соль, т.к. чем слабее кислота, тем меньше K_a , тем больше K_{Γ} и следовательно сильнее гидролиз.

Расчет pH

Т.к. $[HAn] = [OH^-]$ по уравнению реакции гидролиза. С учетом того, что соль слабо гидролизуется $C_c = [An^-]$.

Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_c}. \quad (5)$$

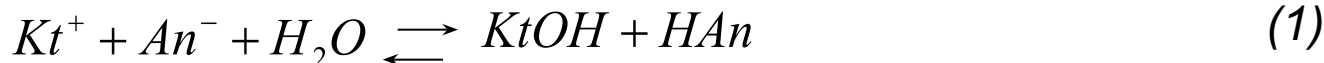
Отсюда

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_c} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a} \cdot C_c}. \quad (6)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot C_c}} \quad (7)$$

С уменьшением концентрации соли степень гидролиза увеличивается.

Гидролиз по катиону и аниону



$pH > 7$
 $pH < 7$
 $pH = 7$
} зависит от величин констант диссоциации образующихся кислоты и основания

Если $K_{HAn} > K_{KtOH}$, $pH < 7$ - кислота более сильная, чем основание.

$K_{HAn} < K_{KtOH}$, $pH > 7$ - основание более сильное, чем кислота.

$K_{HAn} = K_{KtOH}$, $pH = 7$ - сила кислоты и основания равны.

С учетом того, что $[KtOH]=[HAn]$, $[Kt^+]=[An^-]$ по уравнению реакции гидролиза (1)

$$K_r = \frac{[KtOH] \cdot [HAn]}{[Kt^+] \cdot [An^-]} = \frac{[HAn]^2}{[An^-]^2} \quad (2)$$

Умножим числитель и знаменатель уравнения на $[H^+]^2$

$$K_r = \frac{[HAn]^2 \cdot [H^+]^2}{[An^-]^2 \cdot [H^+]^2} = \frac{[H^+]^2}{K_a^2} \quad (3)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot K_a^2}. \quad (4)$$

С другой стороны можно, умножив K_{Γ} на ионное произведение воды, показать, что K_{Γ} будет равно:

$$K_{\Gamma} = \frac{[KtOH] \cdot [HAn] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[Kt^+] \cdot [An^-] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}. \quad (5)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a^2}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}. \quad (6)$$

Кислотность среды не зависит от концентрации соли, а определяется величиной K_{H_2O} и отношением констант диссоциации кислоты и основания, образующих эту соль.

Степень гидролиза

$$h = \frac{[HAn]}{C_c}. \quad (7)$$

Число молекул прогидролизованной соли можно выразить через концентрацию образовавшейся кислоты (или основания) по уравнению реакции гидролиза.

Отсюда

$$[HAn] = C_c \cdot h \quad (8)$$

С другой стороны, как показано выше

$$K_{\Gamma} = \frac{[HAN] ^2}{[An^{-}] ^2} . \quad (9)$$

Число молекул непрогидролизованной соли определим через $[An^{-}]$

$$[An^{-}] = C_c - [HAN] = C_c - C_c \cdot h . \quad (10)$$

Оно равно разности между общим числом молекул соли в растворе (общая концентрация соли) и числом молекул соли, подвергшихся гидролизу. Тогда

$$K_{\Gamma} = \frac{C_c^2 \cdot h^2}{(C_c - C_c \cdot h)^2} = \frac{C_c^2 \cdot h^2}{C_c^2 \cdot (1-h)^2} = \frac{h^2}{(1-h)^2} . \quad (11)$$

Если $h \ll 1$, тогда

$$h = \sqrt{K_{\Gamma}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_e}} . \quad (12)$$

Степень гидролиза не зависит от концентрации соли, а определяется только силой кислоты и основания. Чем меньше константы диссоциации образующихся при гидролизе продуктов (K_a и K_e), тем сильнее идет гидролиз.