

## *Свойства буферных растворов*

**1. Буферные системы** – это системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава. Буферные растворы могут быть кислотно-основными – поддерживают постоянное значение рН при введении кислот или оснований, окислительно-восстановительными – сохраняют постоянным потенциал системы при введении окислителей или восстановителей. Известны металлобуферные системы, в которых поддерживается постоянное значение рМ.

Многие реакции в растворе протекают в желаемом направлении только при определенной кислотности, и изменение рН часто приводит к изменению направления реакции и к появлению новых продуктов взаимодействия. Кислотность раствора может меняться в результате химической реакции, поэтому поддержание определенного значения рН часто является одним из решающих условий ее протекания. Заданное значение рН раствора поддерживается постоянным с помощью **буферных растворов**. Важным свойством таких растворов является неизменность рН раствора при разбавлении водой или при добавлении сильных электролитов.

Буферный раствор представляет собой сопряженную пару, в частности, кислотно-основные буферы состоят из слабой кислоты или слабого основания в присутствии их солей, т.е. *представляют собой смесь кислоты и сопряженного основания*. Концентрация ионов водорода в буферной системе не зависит от разбавления и определяется только отношением общих концентраций обоих растворенных веществ. Примеры буферных растворов:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  – ацетатный буфер,  $\text{pH} \approx 4,74$ ;

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  – аммонийный буфер,  $\text{pH} \approx 9,20$ ;

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$  – фосфатный буфер,  $\text{pH} \approx 6,60$ ;

$\text{HCOOH} + \text{HCOONH}_4$  – формиатный буфер,  $\text{pH} = 3,80$ ;

$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбонатный буфер,  $\text{pH} \approx 9,93$ .

Буферным действием обладают также концентрированные растворы сильных кислот и сильных оснований. Примером природной буферной системы может служить кровь. Значение рН крови, равное 7,4, поддерживается благодаря наличию в ней смеси  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$  и амфотерных белков плазмы.



## 2. Расчет рН для буферных растворов

### 1. Раствор слабой кислоты в присутствии ее соли.

В водном растворе протекает процесс:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ .

Предположим, что соль в водном растворе полностью диссоциирована на ионы:  $\text{MeA} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{A}^-$ , тогда, согласно правилу Ле-Шателье, протолиз кислоты в растворе будет подавляться, и константа равновесия процесса будет выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{HA}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}],$$

где  $[\text{HA}]$  – общая концентрация кислоты в растворе;  $[\text{A}^-]$  – концентрация аниона, общего для соли и кислоты. Введенная в буферную смесь соль  $\text{MeA}$  диссоциирует полностью. Концентрация образовавшегося основания  $\text{A}^-$  значительно превышает концентрацию этого же основания, возникающего вследствие диссоциации слабой кислоты. Поэтому в первом приближении считают, что  $[\text{A}^-] = c_{\text{соли}}$ . Таким образом, формула для расчета рН в буферных растворах слабых кислот и их солей:

$$K_{\text{HA}} = [\text{H}^+] \cdot c_{\text{соли}} / c_{\text{HA}} \text{ и } \mathbf{pH = pK_{\text{HA}} + \lg c_{\text{соли}} / c_{\text{HA}}}$$

Например, раствор буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) можно рассматривать как буферный раствор, содержащий эквимольные количества борной кислоты и сопряженного основания:  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{BO}_3^- + 2 \text{H}_3\text{BO}_3$

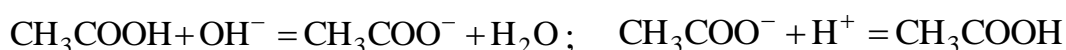
Тогда формула расчета:  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{H}_3\text{BO}_3} + \lg c_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} / c_{\text{H}_3\text{BO}_3} \quad \text{pH} = 9.24$

2. *Раствор слабого основания в присутствии его соли.* Рассмотрим диссоциацию слабого основания, например, гидроксида аммония, и его соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :  $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ .  $K_{\text{ВОН}} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_4\text{OH}]$

Так как слабое основание почти недиссоциировано, то  $[\text{NH}_4\text{OH}] = c_{\text{ВОН}}$ . Пренебрегая малым количеством  $[\text{NH}_4^+]$ -ионов, образующихся при диссоциации основания, можно считать, что  $[\text{NH}_4^+] = c_{\text{соли}}$ . Тогда

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{ВОН}} c_{\text{ВОН}} / c_{\text{соли}}. \text{ Учитывая, что } [\text{OH}^-] = K_{\text{W}} / [\text{H}^+], \text{ получаем:}$$
$$[\text{H}^+] = K_{\text{W}} \cdot c_{\text{соли}} / K_{\text{осн}} \cdot c_{\text{осн}}, \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{W}} - \text{p}K_{\text{ВОН}} - \lg c_{\text{соли}} / c_{\text{ВОН}}$$

3. *Механизм буферного действия.* Свойство буферных растворов сохранять постоянный pH основано на том, что при взаимодействии компонентов буферной системы происходит связывание вводимых протонов или гидроксилат-анионов в молекулы слабых протолитов (слабодиссоциирующих веществ).



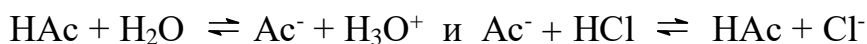
Рассмотрим пример ацетатного буферного раствора, состоящего из 0.1 М  $\text{HAc}$  и 0.1 М  $\text{NaAc}$ . Исходное значение pH буферного раствора составляет:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{НА}} + \lg c_{\text{соли}} / c_{\text{НА}} = 4.75$$

Для буферных систем, состоящих из эквимольных концентраций кислотной и основной форм, значение pH равно величине  $\text{p}K_{\text{НА}}$  кислотной формы.

#### ***Добавление 0.01 М HCl***

Если добавить 0.01 М  $\text{HCl}$  к чистой воде величина pH составит 2.00. В ацетатном буфере будут протекать следующие реакции:

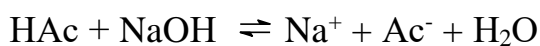


В результате величина pH составит:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{НАс}} + \lg (c_{\text{Ac}^-} - c_{\text{HCl}}) / (c_{\text{НАс}} + c_{\text{HCl}}) = 4.75 + \lg 0.09 / 0.11 = 4.66.$$

#### ***Добавление 0.01 М NaOH***

При добавлении щелочи к ацетатному буферному раствору будет проходить реакция с уксусной кислотой:



Расчет рН в этом случае выполняется аналогично:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAc}} + \lg (c_{\text{Ac}^-} + c_{\text{NaOH}}) / (c_{\text{HAc}} - c_{\text{NaOH}}) = 4.75 + \lg 0.11 / 0.09 = 4.84.$$

Величина рН изменилась на 0.09 единиц, в отсутствии же буфера рН было бы равно 12.

### *Разбавление буферного раствора в 100 раз*

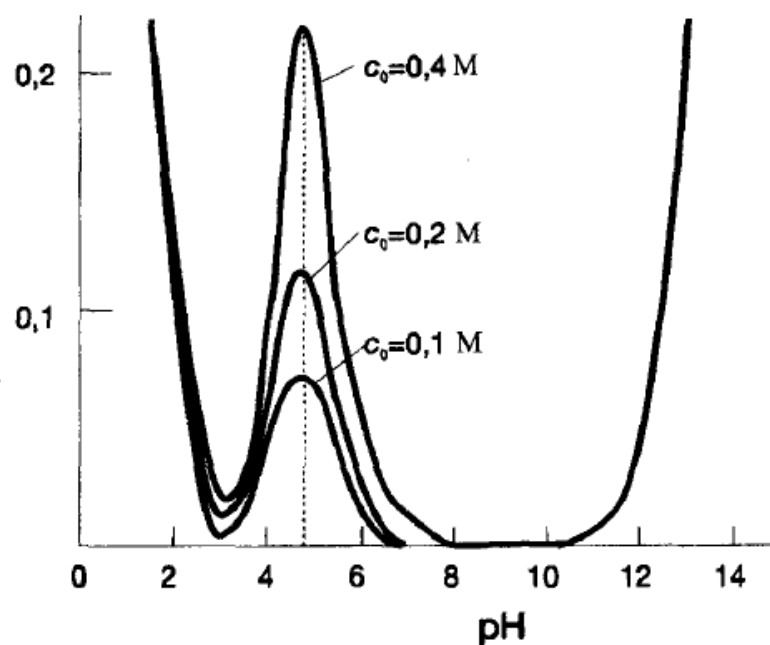
$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{HAc}} + \lg c_{\text{соли}} / c_{\text{HA}} = 4.75 + \lg 0.001 / 0.001 = 4.75$$

Разбавление буферной системы водой также не приводит к значительному изменению рН, поскольку одновременно происходят два процесса – уменьшение концентрации ионов водорода в растворе и увеличение степени диссоциации электролита (согласно закону разбавления Оствальда). Конечно, вводить в буферный раствор ионы водорода или гидроксилат-анионы без изменения рН можно не бесконечно, однако буферные системы выдерживают значительные нагрузки. Разбавление буферных растворов приводит к снижению буферной емкости – способности противостоять действию кислот и оснований.

Итак, сопротивляемость к изменениям буферного раствора количественно выражают **буферной емкостью** -  $\pi$ . Предельное количество кислоты или основания (в молях), которое можно добавить к 1 л буферного раствора, чтобы значение рН раствора изменилось на единицу называется **буферной емкостью** -  $\pi$ . Математически она определяется производной:  $\pi = dx/d\text{pH}$ , где  $dx$  – прирост концентрации сильной кислоты или основания, вызвавший изменение на  $d\text{pH}$ . Используя выражение для константы диссоциации  $K = [\text{A}^-][\text{H}^+] / [\text{HA}]$  и уравнение материального баланса, можно получить следующее выражение для буферной емкости:

$$\pi = 2.3 (c_{\text{HAc}} / c_{\text{HA}} + c_{\text{Ac}^-}).$$

На рисунке приведены кривые буферной емкости для ацетатных буферных растворов различной концентрации.



Из экспериментальных данных зависимости буферной емкости ацетатного буфера от концентрации и величины рН, показанных на рисунке, можно сделать следующие выводы о свойствах буферных систем:

1. Буферная емкость раствора, приготовленного из кислоты НА и ее соли, максимальна при значении рН, равном рК<sub>НА</sub>.
2. Буферные растворы проявляют буферные свойства лишь при значениях рН вблизи точки максимальной буферной емкости. Практически эту область можно считать лежащей в диапазоне  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{НА}} \pm 1$ , т.е. для приготовления раствора определенной концентрации с большой буферной емкостью нужно брать кислоту или основание с близким значением рК к требуемой рНготавливаемого буферного раствора.
3. Буферная емкость зависит от суммарной концентрации компонентов. При разбавлении буферных растворов значение рН не изменяется, но буферная емкость уменьшается.
4. Максимальная буферная емкость наблюдается у растворов, которые содержат равные концентрации слабых кислот и их солей, а также равные концентрации слабых оснований и их солей.

Рецептуру буферных растворов для разных интервалов рН можно найти в справочниках.