Лекция 6. Равновесие в системе раствор-осадок. Буферные системы

План лекции:

1. *Равновесие раствор-осадок*
2. *Методы осаждения*
3. *Образование осадков*
4. *Кислотно-основная буферная система*
5. *Универсальные буферные системы*

Рассмотрим следующее равновесие, описывающее систему осадок-раствор:

$$M_nA_m \downarrow \rightleftharpoons M_nA_{m\,\text{раствор}} \rightleftharpoons nM_{\text{раствор}} + mA_{\text{раствор}}$$

Этот процесс характеризуется константой, называемой термодинамическим произведением растворимостей.

$$K_s^0 = a_M^n a_A^m \tag{65}$$

Эту константу (табличная величина) следует использовать при условии отсутствия электростатических взаимодействии и побочных реакций. Для учета электростатических взаимодействий следует перейти к реальным концентрационным произведениям растворимостей:

$$K_s = [M]^n[A]^m \tag{66}$$

Для учета конкурирующих реакций следует перейти к условным концентрационным произведениям растворимостей:

$$K_s' = c_M^n c_A^m \tag{67}$$

Последнее уравнение, записанное в виде нестрогого неравенства, представляет собой условие выпадения осадка: осадок выпадает, если произведение общих концентраций ионов, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, больше условного концентрационного произведения растворимости, то наблюдается осадок:

$$K_s' \geq c_M^n c_A^m \tag{68}$$

Растворимость – общая концентрация вещества в его насыщенном растворе. Если в 1 литр раствора перешло s моль M_nA_m, то $c_M = ns$ моль/л, а $c_A = ms$ моль/л. Тогда:

$$K'_{s\,M_nA_m} = (ns)^n(ms)^m \tag{69}$$

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{K'_{s\,M_nA_m}}{n^n m^m}} \tag{70}$$

Величину s называют растворимостью. В присутствии одноименного иона A с концентрацией c_A имеем:

$$K'_{s\,M_nA_m} = (ns)^n c_A^m \tag{71}$$

$$s = \frac{1}{n}\sqrt[n]{\frac{K'}{c_A^m}} \tag{72}$$

57

Методы осаждения. Аналитическим сигналом в методе осаждения является масса вещества известного состава, содержащего определяемый компонент. Определяемое вещество (твердое или газообразное) переводится в раствор. Вещество в растворе взаимодействует с *осадителем* и переходит в малорастворимое соединение – *осаждаемая форма*. Осаждаемую форму высушивают, прокаливают и получают вещество с постоянной массой – *гравиметрическая форма*. Пусть M – определяемый компонент.

1. Растворение:

$$MX_{\text{тв или газ}} \overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons} MA_{\text{раствор}}$$

2. Получение осаждаемой формы:

$$aMA + BC \rightleftharpoons xMC\downarrow + BA$$

3. Получение гравиметрической формы:

$$xMC \xrightarrow{t^oC} bMD$$

Пример: гравиметрическое определение фосфора в органических соединениях

1. Сжигание и растворение продуктов в соляной кислоте:

$$\text{органическое соединение} \xrightarrow{\text{сжигание},HCl} \mathrm{H_3PO_4}$$

2. Получение осаждаемой формы:

$$\mathrm{H_3PO_4} \overset{\mathrm{NH_3}}{\underset{\mathrm{Mg^{2+}}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O}$$

3. Получение гравиметрической формы:

$$\mathrm{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O} \xrightarrow{1000^oC} \mathrm{Mg_2P_2O_7}$$

Условия подбирают так, чтобы a молям исходного вещества точно соответствовали b молям конечного продукта известного состава гравиметрической формы. Эти коэффициенты определяют **гравиметрический фактор**:

$$F = \frac{a \cdot M(\text{определяемый компонент})}{b \cdot M(\text{гравиметрическая форма})} \tag{75}$$

Если m_0 – масса определяемого компонента, а m – масса гравиметрической формы, то они связаны между собой простым соотношением:

$$m_0 = mF \tag{76}$$

Если p – масса навески исходного образца, то массовая доля определяемого компонента в анализируемом образце:

$$\omega = \frac{m_0}{p} \cdot 100\% = \frac{mF}{p} \cdot 100\% \tag{77}$$

Если n – число измерений массы гравиметрической формы (доведение до постоянной массы), то погрешность гравиметрического анализа рассчитывается по формуле:

$$\text{погрешность} = \text{погрешность весов} \times \sqrt{\frac{1}{p^2} + \frac{F^2}{nm_0^2}} \tag{78}$$

Из этой формулы следует: желательны большие навески p, малые гравиметрические факторы F, большие массы определяемого компонента m_0, несколько измерений n. Определение малых содержаний ($<1\%$) практически невозможно (низкая чувствительность).

Требования, предъявляемые к осаждаемой форме:

- Малая растворимость ($s < 10^{-4}$ М)
- Селективное выделение определяемого компонента в виде осаждаемой формы
- Оптимальная структура и чистота осадка
- Осаждаемая форма должна легко переходить в гравиметрическую

Требования, предъявляемые к гравиметрической форме:

- Состав формы должен строго соответствовать химической формуле
- Химическая устойчивость
- Малый гравиметрический фактор

Оптимальны органические осадители с большой молекулярной массой. Это обеспечивает малый гравиметрический фактор.

Пример. Гравиметрическое определение ионов кальция. Ионы кальция осаждают в виде оксалата кальция.

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CaC_2O_4 \downarrow$$

При температуре 100-115°C получают $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, при 200-400°C получают CaC_2O_4, при 400-600°C получают $CaCO_3$, при температуре свыше 800°C получают CaO. Гравиметрический фактор у оксида кальций очень высокий, поэтому лучше растворить его в серной кислоте, и использовать в качестве гравиметрической формы $CaSO_4$.

Образование осадков

При образовании осадка протекают два последовательных и в то же время конкурирующих процесса: *образование зародышевых кристаллов и рост кристаллов*. Скорости этих процессов определяют *дисперсность* будущего осадка.

Введем новую величину – относительное пересыщение P:

$$P = \frac{q - s}{s} \tag{79}$$

q – концентрация растворенного вещества в некоторый момент времени.

Экспериментально определено, что скорость образования зародышевых кристаллов $V = k_1 P^n \, (n = 4)$, а скорость роста кристаллов $V = k_2 P$. При относительно малом пересыщении, как следует из рисунка 14, скорость роста кристаллов выше скорости образования зародышей. В этом случае осадок получается *кристаллическим*. При большом относительном пересыщении преимущественно образуются новые зародышевые кристаллы. Это приводит к выпадению *аморфного* осадка. Пограничная ситуация $V_{\text{обр. зародышей}} \approx V_{\text{роста}}$ отвечает скрытокристаллическим осадкам.

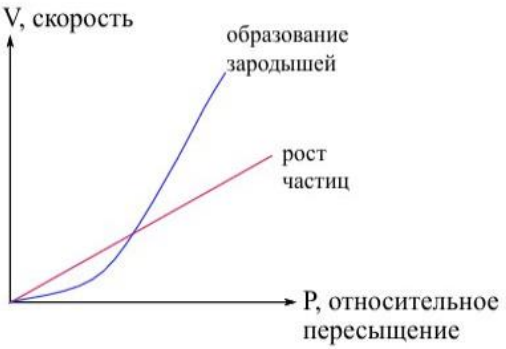


Рис. 14.

Кристаллические осадки удобны для гравиметрического анализа. Их удобно промывать и отфильтровывать, они всегда получаются чище, чем аморфные. Для получения кристаллических осадков следует проводить осаждение из разбавленных растворов осаждаемого вещества медленным добавлением осадителя. Для этого используют разные приемы. Например, по методу возникающих реагентов осадитель (например, SO_4^{2-}) медленно образуется в ходе гидролиза диметилсульфата $(CH_3)_2SO_4$:

$$(CH_3)_2SO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

С другой стороны, повышением s можно добиться понижения P. Поэтому осаждение проводят из нагретых растворов, способствуют протеканию побочных реакций. Например, при осаждении оксалата кальция раствор можно немного подкислить:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons CaC_2O_4 \downarrow$$

$$C_2O_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H_2O$$

$$HC_2O_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + H_2O$$

Еще один важный процесс, оказывающий существенное влияние на дисперсность осадков, – это *старение осадков*. В процессе старения происходит рекристаллизация первичных частиц (оствальдовское созревание) – повторное растворение мелких частиц и последующий их перенос к более крупным. При этом кристаллические осадки приобретают более совершенную структуру (положительное изменение), а аморфные осадки, наоборот, при созревании активно абсорбируют примеси из раствора.

Рассматривают также термическое старение осадков: совершенствование структуры осадков вследствие теплового движения частиц. При химическом старении может измениться состав осадка. Например, выпавший в осадок $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$ с течением времени переходит в более совершенную кристаллическую структуру с потерей одной молекулы воды $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Также возможен переход из метастабильной формы в более устойчивую (например, формы α, β-NiS).

Особенность аморфных осадков заключается в том, что они образуются из *коллоидных систем.*

Дисперсные системы разделяют на *лиофильные* (частицы интенсивно взаимодействуют с дисперсионной средой, например, гели белков, глины, крахмала) и *лиофобные* (частицы не взаимодействуют с дисперсионной средой, например, коллоидное золото, коллоиды AgI).

Рассмотрим следующую систему:

$$AgNO_{3\,\text{изб}} + I^- \rightleftharpoons AgI + NO_3^-$$

Частицы коллоидных систем имеют чрезвычайно высокую удельную поверхность. Более того, каждый ион на поверхности осадка имеет нескомпенсированный заряд (ион серебра внутри кристаллической структуры окружен шестью йодид-анионами, а на поверхности он будет окружен уже только пятью анионами). Нескомпенсированный заряд на поверхности частицы приводит к тому, что ионы из раствора адсорбируются на поверхности этой частицы. При этом, оказывается, что адсорбируются преимущественно те ионы, которые 1) входят в состав осадка (подобное адсорбируется к подобному); 2) находятся в избытке. В рассматриваемом примере это ионы серебра. Они образуют *адсорбционный слой или слой потенциалопределяющих ионов.*

Под действием электростатических сил к ионам серебра в адсорбционном слое притягиваются противоионы (NO_3^-). Часть нитрат-анионов достаточно плотно локализована у адсорбционного слоя и образует с последним *плотный слой.* Частица с плотным слоем катионов и анионов (граница плотный слой/дисперсионная среда называется *плоскостью скольжения*) носит название коллоидной частицы и может свободно перемещаться в дисперсионной среде без изменения своих состава и структуры. При этом заряд частицы оказывается нескомпенсированным, ведь только часть противоионов NO_3^- перемещается вместе с частицей. Нескомпенсированный заряд не позволяет частице агрегироваться с другими такими же заряженными частицами. За счет этого коллоидные системы устойчивы.

Оставшаяся часть нитрат-анионов, которая слабо связана с частицей осадка, образует *диффузный слой.*

Адсорбционный слой, объединенный со слоем противоионов, называется *двойным электрическим слоем.* Частица, окруженная двойным электрическим слоем, называется *мицеллой.*

В каждой точке системы разная концентрация разных зарядов и, как следствие, разный потенциал. Наиболее важен ζ – потенциал на плоскости скольжения, поскольку этот потенциал может быть измерен экспериментально.

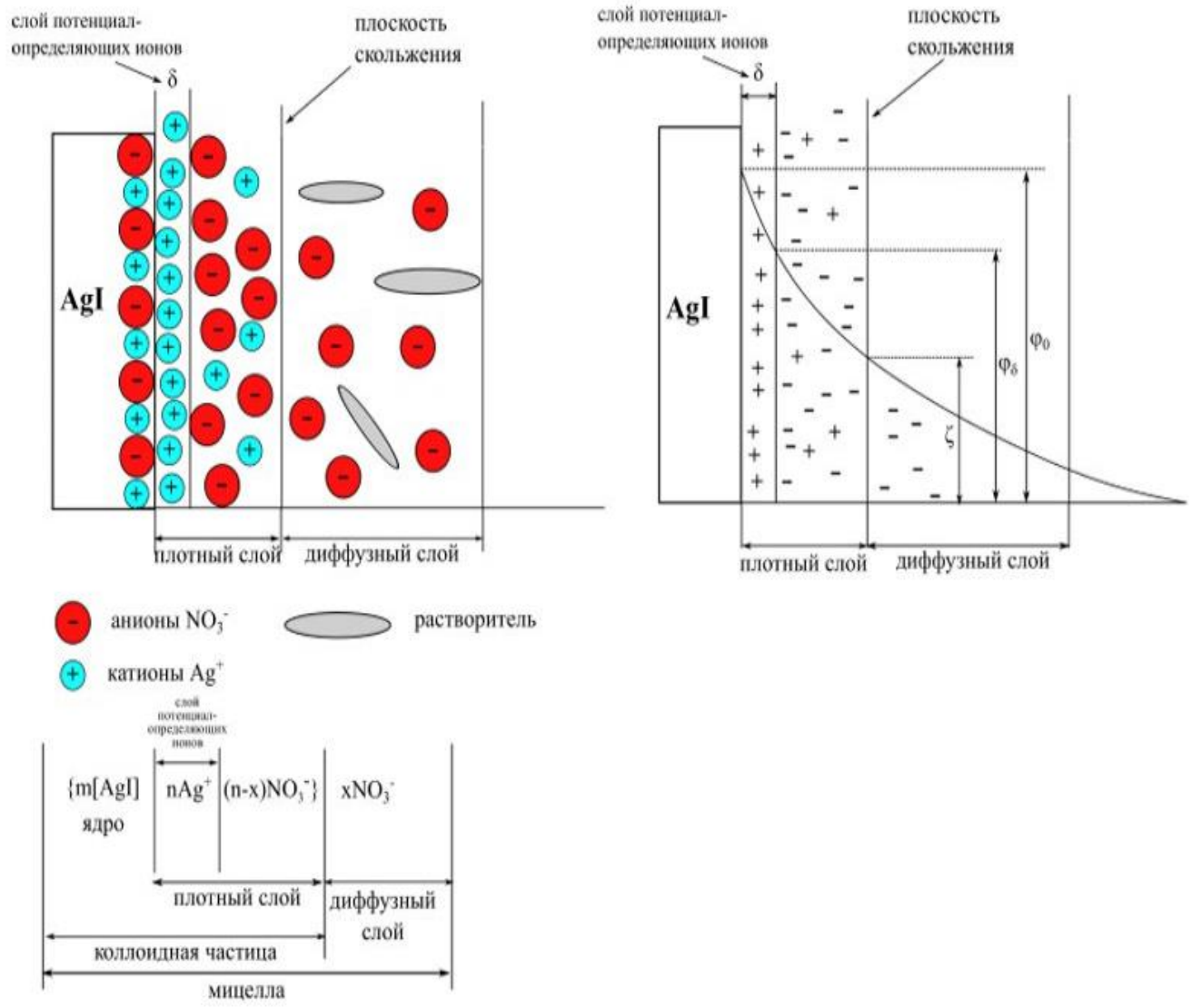


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя

Кислотно-основная буферная система – система, которая поддерживает постоянное значение pH при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания и при разбавлении.

Простейший буферный раствор - это смесь слабой кислоты и соли, имеющей с этой кислотой общий анион (например, смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa), либо смесь слабого основания и соли, имеющей с этим основанием общий катион (например, смесь гидроксида аммония NH_4OH с хлоридом аммония NH_4Cl).

С точки зрения протонной теории, кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т.е. быть донором протонов; основанием называют всякое вещество, молекулярные

частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т.е. быть акцептором протонов. буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:

$B_{основание} + H^+ BH^+_{сопряженная\ кислота}$

$HA_{кислота}\ H^+ + A^-_{сопряженное\ основание}$

Сопряженные кислотно-основные пары B/BH^+ и A^-/HA называют буферными системами.

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов - кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

Классификация кислотно-основных буферных систем. Буферные системы могут быть четырех типов:

Слабая кислота и ее анион A^-/HA:

ацетатная буферная система CH_3COO^-/CH_3COOH в растворе CH_3COONa и CH_3COOH, область действия pH 3, 8 - 5, 8.

Водород-карбонатная система HCO_3^-/H_2CO_3 в растворе $NaHCO_3$ и H_2CO_3, область её действия - pH 5, 4 - 7, 4.

Слабое основание и его катион B/BH^+:

аммиачная буферная система NH_3/NH_4^+ в растворе NH_3 и NH_4Cl,

область ее действия - pH 8, 2 - 10, 2.

Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей:

карбонатная буферная система CO_3^{2-}/HCO_3^- в растворе Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, область ее действия pH 9, 3 - 11, 3.

фосфатная буферная система $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ в растворе Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4, область ее действия pH 6, 2 - 8, 2.

Эти солевые буферные системы можно отнести к 1-му типу, т. к. одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион $H_2PO_4^-$ является слабой кислотой.

4. Ионы и молекулы амфолитов. К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. *Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом*

состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи.

Универсальные буферные системы

Универсальные буферные растворы являются сложной смесью нескольких буферных пар. Их главное преимущество в способности поддерживать pH в очень широком диапазоне, к примеру, от 2.0 до 12.0, при пошаговом добавлении кислоты или щелочи. Используются для исследования кислотно-основных свойств неизвестных веществ.

Для расширения области буферирования и повышения буферной ёмкости разрабатываются **многокомпонентные буферные системы** на основе смеси нескольких слабых кислот и оснований. Например:

- **Буферный раствор Бриттона-Робинсона** — включает лимонную, уксусную и борную кислоты, фосфат-ион и гидроксид-ион. Поддерживает pH в широком интервале — от 1,81 до 11,98.
- **Фосфатная буферная система** ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) — одна из наиболее универсальных, работает в широком диапазоне pH 5,8–8,0. Основана на второй ступени диссоциации фосфорной кислоты ($pK_{a_2} = 7,2$).

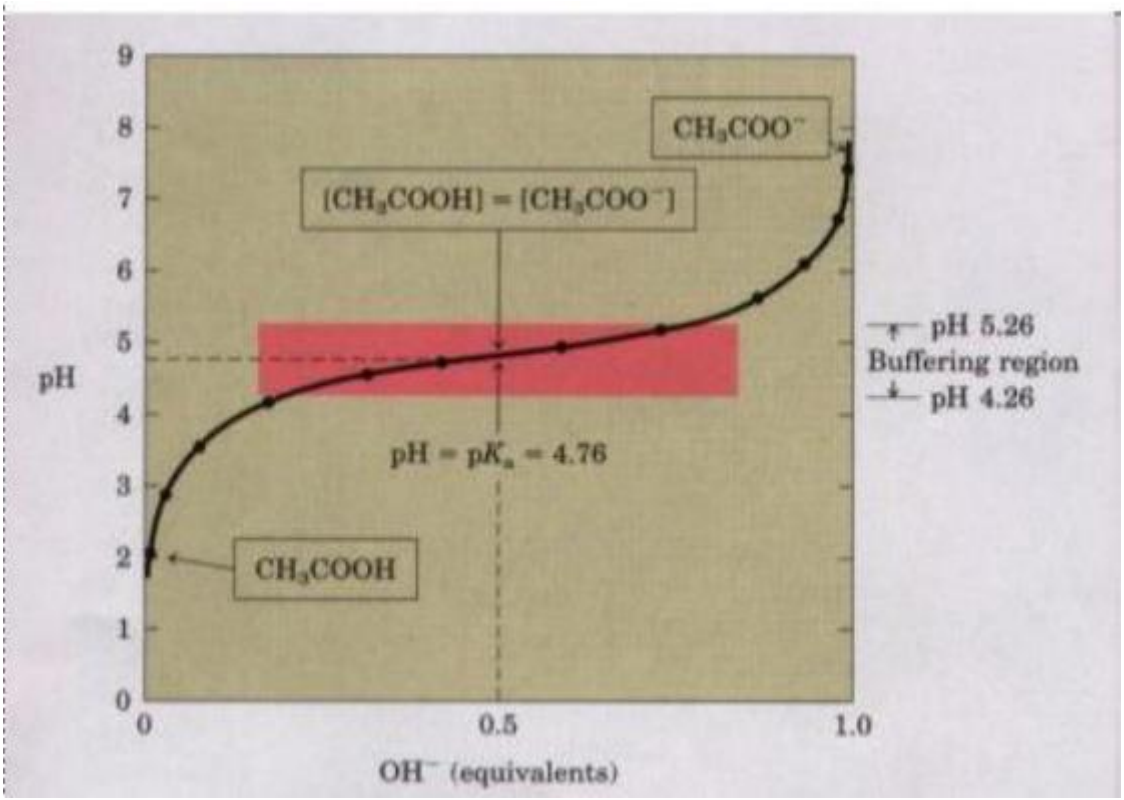
Также существуют **универсальные буферные смеси**, например, смесь растворов ортофосфорной, уксусной и борной кислот с раствором гидроксида натрия, которая поддерживает pH в широком интервале 1,81–11,98.

Для расчёта параметров буферных систем применяют:

- **Уравнение Хендерсона-Хассельбаха** — устанавливает связь между pH, константой диссоциации слабой кислоты и соотношением концентраций кислоты и её соли.

$$K' = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \longrightarrow [H^+] = K'\frac{[HA]}{[A^-]}. \longrightarrow -\lg[H^+] = -\lg K' - \lg\frac{[HA]}{[A^-]}.$$

$$pH = pK' - \lg\frac{[HA]}{[A^-]}. \longrightarrow \boxed{pH = pK' + \lg\frac{[A^-]}{[HA]}. \qquad pH = pK' + \lg\frac{[\text{Акцептор протонов}]}{[\text{Донор протонов}]}.}$$



- **Буферную ёмкость** — измеряют количеством кислоты или щелочи, добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет pH на единицу. Буферная ёмкость максимальна при равных количествах компонентов системы и уменьшается с отклонением от этого соотношения.

Различают буферную емкость по кислоте B_a и буферную емкость по основанию B_b, которые рассчитываются с помощью уравнений:

$$B_a = \frac{c(1/z\ \text{к-ты})V_{\text{к-ты}}}{|\Delta pH|V_{\text{буф. р-ра}}} \qquad B_b = \frac{c(1/z\ \text{щел})V_{\text{щел}}}{|\Delta pH|V_{\text{буф. р-ра}}}$$

Контрольные вопросы:

1. Какие методы осаждения известны?
2. Какие требования к осаждаемой форме?
3. Какие растворы являются буферными?

Рекомендуемая литература:

1. Никитина, Н. Г. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Н. Г. Никитина, А. Г. Борисов, Т. И. Хаханина; под редакцией Н. Г. Никитиной. — 5-е изд., испр. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 451 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-18193-7. — Текст: электронный. - URL: https://urait.ru/bcode/582531/p.1

2. Апарнев, А. И. Аналитическая химия: учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 77 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-17110-5. — Текст: электронный // Образовательная платформа Юрайт [сайт]. с. 60 — URL: https://urait.ru/bcode/585257/p.60.

3. Александрова, Э. А. Химические методы анализа: учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. — 3-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2025. — 533 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-17719-0. — Текст: электронный. — URL: https://urait.ru/bcode/560067/p.304

4. Смагин, В. П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В. П. Смагин, Л. В. Щербакова, Е. А. Лейтес [и др.]. — Санкт-Петербург: Лань, 2026. — 208 с. — ISBN 978-5-507-53579-8. — Текст: электронный. — URL: https://e.lanbook.com/book/510238