

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М. БУТЛЕРОВА**

Кафедра аналитической химии

**Л.Г. ШАЙДАРОВА, И.А. ЧЕЛНОКОВА,
Ю.А. ЛЕКСИНА, М.А. ИЛЬИНА, А.В. ГЕДМИНА**

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

**Учебно-методическое пособие
по аналитической химии**

Казань – 2022

УДК 543

ББК 24.4

*Принято на заседании учебно-методической комиссии ХИИмБ
Протокол № 8 от 7 апреля 2022 года*

Рецензент

доктор химических наук,
профессор кафедры аналитической химии КФУ Э.П. Медянцева

**Шайдарова Л.Г., Челнокова И.А., Лексина Ю.А., М.А. Ильина,
Гедмина А.В.**

**Кисотно-основное равновесие. Учебно-методическое пособие по
аналитической химии / Л.Г. Шайдарова, И.А. Челнокова, Ю.А.
Лексина, А.В. Гедмина – Казань: Казан. ун-т, 2022. – 33 с.**

Аналитическая химия имеет практическое применение не только в области химии, но и в биологии, медицине, физике, геологии и в других отраслях, использующих водные растворы определенного качественного и количественного состава. В связи с этим в курсе аналитической химии важное значение имеют расчетные задачи, решение которых позволит студентам усвоить теоретические основы аналитической химии и выполнять расчеты в различных методах анализа.

Учебно-методическое пособие охватывает разделы аналитической химии, которые связаны с количественными расчетами при исследовании кислотно-основных равновесий. В рассматриваемых разделах разбираются теоретические основы расчетов в аналитической химии, предлагаются решения задач и примеры контрольных заданий, способствующих лучшему пониманию и закреплению изложенного материала. Учебно-методическое пособие предназначено для студентов Института фундаментальной медицины и биологии КФУ и Института геологии и нефтегазовых технологий КФУ по курсу «Аналитическая химия».

© Шайдарова Л.Г., 2022

© Челнокова И.А., 2022

© Лексина Ю.А., 2022

© Ильина М.А., 2022

© Гедмина А.В., 2022

© Казанский университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ	4
1.1. Массовые концентрации	4
1.2. Объемные концентрации	4
2. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	9
2.1. Сильные электролиты	10
2.2. Слабые электролиты	10
2.3. Теория электролитической диссоциации (Теория Аррениуса)	11
2.4. Протолитическая теория кислот и оснований. Ионное произведение воды. Водородный показатель	12
2.5. Расчет pH водных растворов сильных кислот и оснований	14
2.6. Расчет pH водных растворов слабых кислот и оснований	15
2.7. Расчет pH водных растворов солей	19
2.8. Равновесие в растворах кислых солей	23
2.9. Расчет pH буферных растворов	25
Список используемых источников	33

1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Концентрацией называется содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора или растворителя. Выделяют следующие способы выражения концентраций: массовые и объемные.

1.1. Массовые концентрации

Процентная концентрация

Процентная концентрация или массовая доля – это количество вещества, содержащееся в 100 г раствора.

Вычисляется по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \times 100\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}} \times 100\% ,$$

где ω – процентная концентрация, %;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора, г;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, г.

Моляльная концентрация

Моляльная концентрация – это количество молей растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя. Если один моль вещества растворить в 1 кг растворителя, получим одномоляльный раствор.

Вычисляется по формуле:

$$c_m = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \times m_{\text{р-ля}}} ,$$

где c_m – моляльная концентрация, моль/кг;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г;

M – молярная масса, г/моль;

$m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

1.2. Объемные концентрации

Молярная концентрация

Молярная концентрация – это количество молей растворенного вещества, содержащегося в 1000 мл раствора:

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \times V_{\text{р-ра}}},$$

где C_M – молярная концентрация, моль/л или М;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г;

M – молярная масса, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

В аналитической химии принято называть растворы: 0,1 М – децимолярный, 0,01 М – сантимольный раствор; 0,001 М – миллимолярный.

Молярная концентрация эквивалента (эквивалентная или нормальная концентрация)

Молярная концентрация эквивалента – это количество моль-эквивалентов растворенного вещества, содержащегося в 1000 мл раствора:

$$C_n = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{эkv}} \times V_{\text{р-ра}}},$$

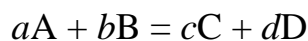
где C_n – молярная концентрация эквивалента, моль/эkv-л или н;

$m_{\text{в-ва}}$ – масса вещества, г;

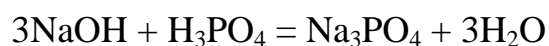
$M_{\text{эkv}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль-эkv;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

Между условными частицами в соединении существуют определенные соотношения, называемые стехиометрическими. Например, в молекуле NaOH один катион натрия связан с одной гидроксогруппой, в молекуле фосфорной кислоты (H_3PO_4) три катиона водорода связаны с одним анионом PO_4^{3-} . Между реагирующими частицами также устанавливаются стехиометрические отношения, например, в реакции

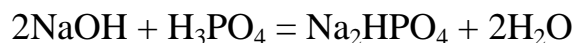


a условных частиц вещества А реагируют с b условными частицами вещества В. Следовательно, одна частица А эквивалентна b/a частицам вещества В. Отношение b/a называют фактором эквивалентности вещества В и обозначают $f_{\text{эkv}}(\text{В})$. Например, в реакции



$$f_{\text{эkv}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3.$$

Эквивалент одного и того же вещества может быть разным в зависимости от реакции. Например, в реакции



$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2.$$

Эквивалентом называют реальную или условную частицу, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону H^+ или одному электрону (e) в окислительно-восстановительной реакции.

Если 1 моль-экв растворенного вещества содержится в 1л раствора, это будет однонормальный раствор (1.0 н). Молярная масса эквивалента различных веществ рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{экв}} = M \times f_{\text{экв}}$$

Примеры расчета молярной массы эквивалента веществ приведены в таблице 1:

Таблица 1

Расчет молярной массы эквивалента вещества

Реакция и фактор эквивалентности	Молярная масса эквивалента
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$	$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \times M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $= 1 \times 98.08 \text{ г/моль} = 98.08 \text{ г/моль-экв}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$	$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \times M(\text{H}_2\text{SO}_4) =$ $= 1/2 \times 98.08 \text{ г/моль} = 49.04 \text{ г/моль-экв}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1$	$M_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \times M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1 \times 106.87 \text{ г/моль} = 106.87 \text{ г/моль-экв}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{HCl} = \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/2$	$M_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \times M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1/2 \times 106.87 \text{ г/моль} = 53.44 \text{ г/моль-экв}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 1/3$	$M_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \times M(\text{Fe}(\text{OH})_3) =$ $= 1/3 \times 106.87 \text{ г/моль} = 35.62 \text{ г/моль-экв}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$	$M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ $= 1 \times 106 \text{ г/моль} = 106 \text{ г/моль-экв}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$ $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$	$M_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \times M(\text{Na}_2\text{CO}_3) =$ $= 1/2 \times 106 \text{ г/моль} = 53 \text{ г/моль-экв}$

Особенностью нормальных растворов является то, что растворы равной молярной концентрации эквивалента реагируют между собой в равных объемах, так как они содержат равные доли моль-эквивалентов. Если растворы

имеют различную эквивалентность, то их объемы можно вычислить по соотношению:

$$C_{н1} \times V_1 = C_{н2} \times V_2,$$

где $C_{н1}$, V_1 – молярная концентрация эквивалента и объем одного раствора, $C_{н2}$, V_2 – второго.

Титр

Титр – концентрация раствора, выраженная в г/мл (или г/см³).

Вычисляется по формуле:

$$T = \frac{m_{в-ва}}{V_{р-ра}},$$

где T – титр, г/мл;

$m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества, г;

$V_{р-ра}$ – объем раствора, мл.

Если известна нормальная концентрация раствора, то его титр можно вычислить по формуле:

$$T = \frac{C_n \times M_{эkv}}{1000},$$

где T – титр, г/мл;

C_n – нормальная концентрация раствора, моль-эkv/л;

$M_{эkv}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль-эkv.

Рассмотрим взаимосвязь различных способов выражения концентраций на примере расчета концентраций раствора одной из солей.

Пример 1. Навеску хлористого железа (III), равную 6 г, растворили в 100 мл воды. Рассчитать процентную, моляльную, молярную, нормальную (молярную концентрацию эквивалента) концентрации, титр и мольную долю раствора.

Решение.

1) Расчет процентной концентрации.

Находим массу раствора. Массу растворителя рассчитываем по формуле $m_{р-ля} = V_{р-ля} \times \rho$, где $m_{р-ля}$ – масса растворителя, $V_{р-ля}$ – объем растворителя, ρ – плотность растворителя. Так как плотность воды равна 1.0 г/мл, то масса растворителя равна: $m = V \times \rho = 100 \times 1.0 = 100$ г. Масса раствора составляет

сумму масс растворенной соли (6 г) и растворителя (100 г): $m_{p-ра} = 6 \text{ г} + 100 \text{ г} = 106 \text{ г}$. Рассчитываем процентную концентрацию по формуле:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{p-ра}} \times 100\% = \frac{6}{6 + 100} \times 100\% = 5.7\% .$$

2) Расчет молярной концентрации.

Находим молярную массу соли: $M(\text{FeCl}_3) = 56 + (3 \times 35.5) = 162.5 \text{ г/моль}$.

Исходя из условий задачи $m_{\text{в-ва}} = 6 \text{ г}$, $V_{p-ра} = 0.1 \text{ л}$. Применяя формулу для расчета молярной концентрации, получаем:

$$C_M = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M \times V_{p-ра}} = \frac{6}{162.5 \times 0.1} = 0.37 \text{ моль/л.}$$

3) Расчет нормальной концентрации.

Находим молярную массу эквивалента соли.

$$M_{\text{экв}}(\text{FeCl}_3) = 162.5 / (3 \times 1) = 54.2 \text{ г/моль-экв.}$$

Применяя формулу для расчета нормальной концентрации, получаем:

$$C_n = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{экв}} \times V_{p-ра}} = \frac{6}{54.2 \times 0.1} = 1.11 \text{ моль-экв/л.}$$

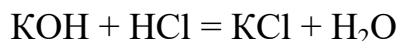
4) Расчет титра.

Зная нормальную концентрацию раствора, можно рассчитать титр по формуле:

$$T = \frac{C_n \times M_{\text{экв}}}{1000} = \frac{1.11 \times 54.2}{1000} = 0.0602 \text{ г/мл.}$$

Пример 2. Вычислить концентрацию КОН в растворе, если к 20 мл 0,1000 М добавлено 10 мл 0,0500 М HCl.

Решение.



Находим исходное количество молей КОН и HCl:

$$n_{\text{HCl}} = C \times V = 0.05 \times 10 = 0.5 \text{ ммоль}$$

$$n_{\text{KOH}} = C \times V = 0.1 \times 20 = 2 \text{ ммоль}$$

$$C_{\text{KOH}} = \frac{C_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}} - C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}} + V_{\text{HCl}}} = \frac{0.1 \cdot 20 - 0.05 \cdot 10}{20 + 10} = 0.05 \text{ моль/л}$$

Вывод: после реакции в растворе будет в избытке КОН.

Пример 3. Сколько мл 2,0 М раствора H₂SO₄ надо взять для приготовления 200 мл 0,1 М раствора?

Решение.

Известно, что при разбавлении раствора количество молей вещества не меняется:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{C_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}}{C^0_{H_2SO_4}} = \frac{0.1 \cdot 200}{2.0} = 10 \text{ мл.}$$

Задачи

1. 10 г хлорида кальция растворили в 100 мл воды. Плотность полученного раствора 1.03 г/мл. Рассчитать процентную, молярную, молярную, нормальную концентрации, титр и мольную долю раствора.

2. 9.8 г серной кислоты растворили в 200 мл воды. Плотность полученного раствора 1.08 г/мл. Рассчитать процентную, молярную, молярную и нормальную концентрации, титр и мольную долю раствора.

3. Рассчитать молярную, нормальную концентрации и титр раствора, если 0.025 М раствор азотной кислоты разбавили в 20 раз.

4. Рассчитать молярную, нормальную концентрации и титр 0.20 % раствора гидроксида натрия.

5. Рассчитать молярную, нормальную концентрации и титр серной кислоты, если 10 мл концентрированного раствора этой кислоты ($\omega = 2.3 \%$, $\rho = 1.015 \text{ г/мл}$), перенесли в мерную колбу на 100 мл и довели до метки дистиллированной водой.

6. Как изменится молярная и нормальная концентрации раствора, если к 20 мл 0.55 М раствора уксусной кислоты добавить 80 мл воды.

7. Сколько мл 0.035 н раствора гидроксида натрия необходимо для нейтрализации 40 мл 0.2 н раствора соляной кислоты?

2. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитом называется система, содержащая положительно и отрицательно заряженные ионы, существующие независимо от внешних электрических или магнитных полей. Свойством растворов и расплавов электролитов является их способность проводить электрический ток. Процесс распада электролита на ионы называется процессом электролитической диссоциации. Для количественной характеристики электролитической диссоциации было введено понятие степени диссоциации. Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного электролита называется *степенью диссоциации*. Выражается в относительных единицах (α) или в процентах ($\alpha \times 100\%$).

По степени диссоциации в растворах все электролиты делятся на две группы: слабые ($\alpha < 3\%$) и сильные ($\alpha > 30\%$) электролиты.

2.1. Сильные электролиты

К сильным электролитам относятся:

- 1) сильные минеральные кислоты, например: HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HI , HBr , HClO_4 ;
- 2) сильные основания, например: NaOH , KOH , LiOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 ;
- 3) практически все растворимые соли.

Согласно теории сильных электролитов, приведенные выше химические соединения, диссоциированы в растворах полностью.

Диссоциация сильных электролитов протекает по уравнению:



поэтому концентрация диссоциированных ионов A^+ и B^- равна первоначальной молярной концентрации молекул AB .

2.2. Слабые электролиты

К слабым электролитам относятся:

- 1) слабые минеральные кислоты и большинство органических кислот,

например: H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HCN , H_3BO_3 , H_2S , HNO_2 , HCNS , HF , HCOOH , CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;

2) слабые основания, например: NH_4OH , NH_2OH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$;

3) некоторые соли: HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, CdI_2 .

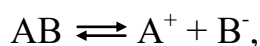
2.3. Теория электролитической диссоциации (Теория Аррениуса)

Содержание понятий "кислота" и "основание" в процессе развития химической науки существенно менялось, оставаясь одним из основных вопросов химии. Первой теоретической концепцией кислот и оснований была теория Аррениуса-Оствальда, в основе которой лежит электролитическая диссоциация веществ в растворе.

По теории Аррениуса-Оствальда кислотой называлось электронейтральное вещество, которое при растворении в воде диссоциировало с образованием иона водорода H^+ , а основанием - вещество, которое диссоциировало с образованием иона OH^- .

Количественно процессы диссоциации характеризуются константой K_∂ и степенью диссоциации α .

Если записать процесс диссоциации в общем виде:



где AB – молекула любого химического соединения,

A^+ и B^- – катион и анион соответственно.

Процесс диссоциации в условиях динамического равновесия можно описать константой равновесия, которая называется константой диссоциации:

$$K_\partial = \frac{[\text{A}] \times [\text{B}]}{[\text{AB}]}$$

где K_∂ – константа диссоциации, $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ и $[\text{AB}]$ – равновесные концентрации ионов A^+ и B^- и соединения AB . Чем больше значение K_∂ , тем более глубоко протекает процесс диссоциации. Величина K_∂ зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, от температуры и не зависит от концентрации раствора.

Однако эта теория имеет ряд недостатков:

- нельзя представить существование H^+ ;
- не учитывается влияние растворителя;
- нельзя применять расчеты к неводным растворителям;
- нельзя объяснить кислотные и основные свойства веществ, не содержащих H^+ и OH^- .

2.4. Протолитическая теория кислот и оснований. Ионное произведение воды. Водородный показатель

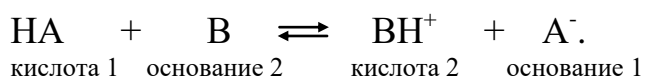
Более общей теорией кислот и оснований является *протолитическая теория* Н. Бренстеда и Т. Лоури (1923). Эта теория удачно объясняет практически все процессы в растворах, особенно в неводных, поэтому и получила всеобщее признание.

В протолитической теории кислотами называются вещества, способные отдавать протон другому веществу, а основаниями – вещества, способные принимать протон. Теория основана на особенностях иона водорода. По этому определению круг веществ, называемых кислотами и основаниями, значительно расширился. К кислотам, согласно этой теории относятся в том числе и заряженные частицы такие, как NH_4^+ , HSO_4^- , а к основаниям – CO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Обратимые реакции с переносом протона H^+ от кислоты HA к основанию B называют кислотно-основными полуреакциями:



Кислота и получившееся при отдаче протона основание составляют сопряженную пару. Это HA и A^- , BH^+ и B .

Свои кислотные и основные свойства вещества могут проявить лишь в протолитической реакции, объединяющей полуреакции:



Соединения, которые могут быть как кислотами, так и основаниями, называются амфолитами. Это вещества, способные быть и донором и акцептором протона. Амфолитом, например, является вода, поскольку может и

принимать и отдавать протон, а также многие продукты ступенчатой диссоциации многоосновных кислот. Примеры кислот, оснований и амфолитов, приведены в таблице 2:

Таблица 2

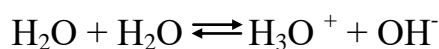
Примеры кислот, оснований и амфолитов

Кислота	основание	амфолит
HCl	Cl ⁻	—
HCOOH	HCOO ⁻	—
NH ₄ ⁺	NH ₃	—
H ₂ CO ₃	HCO ³⁻	HCO ³⁻
HCO ³⁻	CO ₃ ²⁻	—
H ₃ O ⁺	H ₂ O	H ₂ O
H ₂ O	OH ⁻	H ₂ O

Важнейшая особенность амфипротонных растворителей – способность к самоионизации, а именно передаче протона от одной молекулы растворителя к другой:



Такие процессы, в которых одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая – основания, называют *автопротолизом*. Катион, образующийся из молекулы растворителя (SH₂⁺), называется *лионий*, а анион (S⁻) – *лиат*. Например, вода в очень незначительной степени диссоциирует с образованием ионов гидроксония и гидроксида:



По закону действия масс:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Поскольку равновесные концентрации [H₃O⁺] и [OH⁻] очень малы, следовательно [H₂O] в уравнении можно считать постоянной величиной, тогда можно записать:

$$K [H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+] \times [OH^-]$$

где K_w – константа автопротолиза воды (или ионное произведение воды)

является величиной постоянной. $K_w = 1 \times 10^{-14}$.

При помощи ионного произведения воды рассчитывают концентрации гидроксида и гидроксония в водных растворах. Кислотность или щелочность среды удобно выражать величиной водородного и гидроксидного показателей, которые равны:

$$pH = -\lg [H^+] \text{ и } pOH = -\lg [OH^-].$$

Из выражения ионного произведения воды следует, что $pH + pOH = 14$. Откуда $pH = 14 - pOH$; $pOH = 14 - pH$.

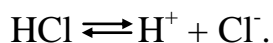
Если содержание ионов водорода больше ионов гидроксида $[H^+] > [OH^-]$, то среда раствора – кислая ($pH < 7$), если $[H^+] < [OH^-]$ – щелочная ($pH > 7$); в случае когда $[H^+] = [OH^-]$ – нейтральная ($pH = 7$).

2.5. Расчет pH водных растворов сильных кислот и оснований

Расчет pH проводится с учетом того, что сильные кислоты и основания в водных растворах полностью диссоциируют на ионы.

Пример 2. Рассчитать pH 0.01 М раствора соляной кислоты.

Решение. Записываем процесс диссоциации соляной кислоты:

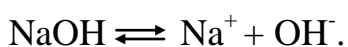


Так как HCl является сильным электролитом и полностью диссоциирует на ионы, то из 0.01 М раствора HCl образуется 0.01 моль/л H^+ и 0.01 моль/л ионов Cl^- . Кроме того, в водных растворах в результате диссоциации воды образуется, согласно ионному произведению воды, 10^{-7} моль/л ионов H^+ . Так как $10^{-7} \ll 0,01$, то в данном случае pH раствора будет определяться только концентрацией ионов водорода, образующихся в результате диссоциации кислоты:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 0.01 = -\lg 10^{-2} = 2.$$

Пример 3. Рассчитать pH 0.001 М раствора гидроксида натрия.

Решение. Записываем процесс диссоциации гидроксида натрия:



Так как NaOH является сильным электролитом и полностью диссоциирует на ионы, то из 0.001 М раствора NaOH образуется 0.001 моль/л ионов OH^- и

0.001 моль/л ионов Na^+ . Кроме того, в водных растворах в результате диссоциации воды образуется, согласно ионному произведению, 10^{-7} моль/л ионов OH^- . Так как, $10^{-7} \ll 0.001$, то в данном случае рН раствора будет определяться только концентрацией ионов гидроксида, образующихся в результате диссоциации основания:

$$pOH = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0.001 = -\lg 10^{-3} = 3.$$

Отсюда рН раствора:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11.$$

Пример 4. Вычислить $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ раствора, рН которого равен 10.33.

Решение.

$$[\text{H}^+] = 10^{-10.33} = 4.68 \cdot 10^{-11} \text{ М}$$

$$pOH = 14 - 10.33 = 3.67$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3.67} = 2.14 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

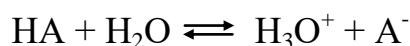
Задачи

Рассчитать рН:

1. 0.01 М раствора хлорной кислоты.
2. 0.001 М раствора бромоводородной кислоты.
3. 0.001 М раствора гидроксида лития.
4. 0.1 % раствора хлороводородной кислоты.
5. 0.2 % раствора азотной кислоты.
6. 100 мл раствора, содержащего 0.2 г гидроксида натрия.
7. 0.02 М раствора серной кислоты, разбавленной в 5 раз.
8. раствора гидроксида натрия, если к 10 мл 0.02 М раствора NaOH добавили 190 мл воды.

2.6. Расчет рН водных растворов слабых кислот и оснований

В растворе слабой кислоты устанавливается равновесие:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

где K_a – константа диссоциации кислоты HA .

Если общую концентрацию кислоты обозначить C_{HA} , а равновесную

[HA], то

$$[HA] = C_{HA} - [H_3O^+].$$

Из уравнения химической реакции следует, что $[H_3O^+] = [A^-]$. Тогда выражение константы диссоциации слабой кислоты можно записать следующим образом:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]},$$

отсюда легко найти концентрацию $[H_3O^+]$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a (C_{HA} - [H_3O^+])}$$

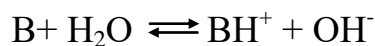
Если кислота диссоциирована мало ($10^2[H_3O^+] \leq C_{HA}$), то можно считать, что $[HA] = C_{HA}$, с учетом этого допущения уравнение константы равновесия этой реакции приобретает вид:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA}}, \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$$

$$\text{или } pH = \frac{1}{2}(pK + pC_{HA})$$

То есть, расчет рН растворов слабых кислот и оснований проводится, если известна константа диссоциации кислоты или основания и их исходная концентрация.

Равновесие в растворе слабого основания описывается уравнением:



$$[BOH] = C_B - [OH^-].$$

Поскольку $[BH^+] = [OH^-]$, уравнение для константы диссоциации слабого основания будет иметь вид

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-]}, \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b (C_B - [OH^-])}$$

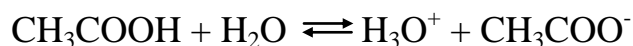
Если основание диссоциировано мало, то можно считать, что $[B] = C_B$, уравнение приобретает вид:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[OH^-]^2}{C_B}, \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{K_b C_B}$$

$$\text{или } pOH = \frac{1}{2}(pK_b + pC_B), \quad pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + pC_B)$$

Пример 5. Определить pH в 1×10^{-3} М растворе уксусной кислоты (CH_3COOH). $K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$, $pK = 4.75$

Решение. Записываем процесс диссоциации уксусной кислоты:



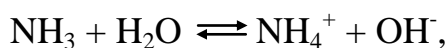
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-3}} = 1.3 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.9.$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK + pC_{\text{HA}}) = \frac{1}{2}(4.75 + 3) = 3.9.$$

Пример 6. Вычислить pH 0.06 М раствора аммиака.

Решение. Записываем процесс диссоциации аммиака:



$$C_{\text{NH}_3} = 0.06 = 6 \times 10^{-2} \text{ М},$$

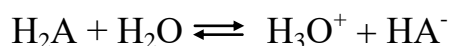
$$K_{\text{NH}_3} = 1.76 \times 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{6 \times 10^{-2}},$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 6 \times 10^{-2}} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ М},$$

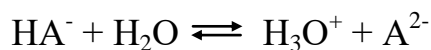
$$\text{pOH} = 3 - \lg 1.04 = 2.98,$$

$$\text{pH} = 14 - 2.98 = 11.02.$$

Многоосновные кислоты (H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3PO_4 и др.) в водных растворах диссоциируют ступенчато



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}]}$$

Константы диссоциации по первой ступени всегда больше, чем по второй ступени: $K_{a_1} > K_{a_2}$. Если K_{a_1} во много раз больше K_{a_2} ($K_{a_1} \geq 10K_{a_2}$), то концентрация ионов водорода определяется главным образом диссоциацией кислоты по первой ступени.

Обозначим через x концентрацию диссоциированной части кислоты. Тогда при начальной концентрации кислоты C равновесные концентрации будут равны:

$$[\text{H}_2\text{A}] = C - x; [\text{H}_3\text{O}^+] = x; [\text{HA}^-] = x.$$

Подставив эти значения в уравнение для K_{a_1} , получим

$$K_{a_1} = \frac{x^2}{C - x},$$

отсюда $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] = -\frac{K_{a_1}}{2} \pm \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + K_{a_1} C}$.

Если K_{a_1} мала, то приближенно можно считать, что

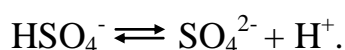
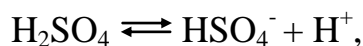
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} C}$$

Поскольку $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HA}^-]$, то $K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}]} \approx [\text{A}^{2-}]$.

Пример 7. Найти концентрации H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} в 0.1М растворе H_2SO_4 .

$$K_{a_2} = 1.5 \times 10^{-2}.$$

Решение. Диссоциация H_2SO_4 может быть представлена следующими уравнениями:



Обозначим концентрацию SO_4^{2-} через x . Общая сумма концентраций H^+ может быть выражена как сумма начальной концентрации H_2SO_4 (в соответствии с диссоциацией по первой ступени) и концентрацией SO_4^{2-} , образующихся по второй ступени.

$$[\text{H}^+] = 0.1 + x$$

Очевидно, что концентрация HSO_4^- будет равна разности между начальной концентрацией H_2SO_4 и концентрацией SO_4^{2-}

$$[\text{HSO}_4^-] = 0.1 - x$$

Подставляя эти данные в уравнение для K_{a_2} , получим:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$$

$$1.5 \times 10^{-2} = \frac{(0.1 + x)x}{0.1 - x},$$

$$x^2 + 0.112x - 1.15 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = -\frac{0.112}{2} \pm \sqrt{\frac{(0.112)^2}{4} + 1.15 \times 10^{-3}} = 6.48 \times 10^{-2} - 0.056 = 8.8 \times 10^{-3} \text{ М}$$

Итак, $[SO_4^{2-}] = 8.8 \times 10^{-3} \text{ М}$, $[H^+] = 1.09 \times 10^{-1} \text{ М}$, $[HSO_4^-] = 9.1 \times 10^{-2} \text{ М}$.

Задачи

Рассчитать pH:

1. 0.01 М раствора фтороводородной кислоты.
2. 0.001 М раствора аммиака.
3. 0.001 М раствора циановодородной кислоты.
4. 0.20 М раствора сернистой кислоты.
5. 0.20 М раствора бензойной кислоты.
6. 0.020 М раствора гидроксиламина.
7. 0.1 % раствора муравьиной кислоты.
8. 0.2 % раствора уксусной кислоты.
9. раствора, содержащего 3 г/л азотистой кислоты.
10. раствора, полученного при добавлении 5 мл 0.01 М раствора NaOH к 50 мл 0.01 М раствора уксусной кислоты.
11. раствора, полученного при добавлении 15 мл 0.01 М раствора HCl к 25 мл 0.02 М раствора аммиака.

2.7. Расчет pH водных растворов солей

При растворении солей слабых кислот и слабых оснований в воде происходит химическое взаимодействие между ионами соли и ионами воды (*гидролиз*), при этом происходит образование слабой кислоты или кислой соли, слабого основания или основной соли. Таким образом, в результате реакции гидролиза растворы солей имеют кислую или щелочную среду. Многие реакции гидролиза обратимы. Равновесие при обратимом гидролизе подчиняется закону действия масс.

Процесс гидролиза характеризуется двумя величинами:

1) константой гидролиза K_h , представляющей собой константу равновесия гидролитической реакции при условии, что концентрация воды постоянна;

2) степенью гидролиза h , которая равна отношению концентрации гидролизованной части соли к ее исходной концентрации.

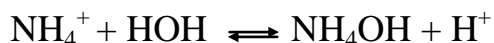
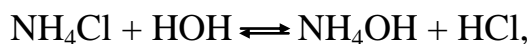
Соль сильного основания и сильной кислоты практически не подвергается гидролизу, ее водные растворы имеют нейтральную реакцию среды.

Рассмотрим различные случаи гидролиза солей.

2.7.1. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой

Примером таких солей могут служить NH_4Cl , NH_4NO_3 , CuSO_4 , FeCl_3 , AlCl_3 и др.

Рассмотрим пример расчета pH в растворе хлорида аммония:



Как видно, в результате гидролиза соли появляется некоторое избыточное количество ионов водорода, т.е. среда подкисляется, $\text{pH} < 7$.

Константа равновесия

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

Так как концентрация воды практически постоянная, то, перенеся в левую часть уравнения $[\text{H}_2\text{O}]$, получим:

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_h$$

Константу гидролиза можно вычислить, исходя из ионного произведения воды K_w и константы диссоциации гидроксида аммония $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w, [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-].$$

Подставив значение $[\text{H}^+]$ в уравнение для константы гидролиза, получим:

$$\frac{K_w [NH_4OH]}{[OH^-][NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_{NH_4OH}} = K_h.$$

В общем случае для любой соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, $K_h = \frac{K_w}{K_b}$ (где K_b – константа диссоциации слабого основания, образующегося при гидролизе).

Из этого уравнения можно вычислить и степень гидролиза соли. Концентрацию соли обозначим через C (в моль/л). Тогда равновесные концентрации молекул слабого основания и ионов водорода H^+ составят:

$$[NH_4OH] = [H^+] = (hC),$$

а равновесная концентрация соли:

$$[NH_4Cl] = C - hC = C(1 - h).$$

Отсюда

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{Ch^2}{(1-h)}, \text{ отсюда } h = \sqrt{\frac{K_w(1-h)}{K_b C}}$$

Если степень гидролиза мала по сравнению с единицей, то величиной h в выражении $(1-h)$ можно пренебречь; тогда

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}}$$

Из формулы видно, что степень гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты тем больше, чем больше ионное произведение воды, чем меньше константа диссоциации слабой кислоты и чем меньше концентрация соли. С разбавлением гидролиз усиливается.

Расчет pH

$$[H^+] = hC = C \sqrt{\frac{K_w}{K_b C}} = \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}},$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_w - \frac{1}{2} \lg C + \frac{1}{2} \lg K_b,$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C.$$

Пример 8. Вычислить константу гидролиза хлорида аммония и величину рН в 0.1 М растворе этой соли. $K_{NH_4OH} = 1.8 \times 10^{-5}$

$$\text{Решение. } K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

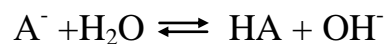
$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C,$$

$$\text{где } pK_b = -\lg K_b = -\lg(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74.$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} 4.74 - \frac{1}{2} \lg 0.1 = 5.13.$$

2.7.2. Соль образована слабой кислотой и сильным основанием

К ним относятся KCN, CH₃COONa, Na₂CO₃, K₂CO₃ и др.



Значение рН рассчитывается для такого равновесия по формуле:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \lg C$$

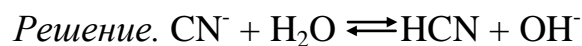
где K_a – константа диссоциации слабой кислоты;

C – исходная концентрация соли, моль/л.

Степень гидролиза, выраженная в %, может быть найдена из следующего выражения:

$$h = \frac{[HA]}{C} 100\% = \frac{[OH^-]}{C} 100\%, \quad h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a C}} 100\%$$

Пример 9. Вычислить h и рН 0.05М раствора KCN ($K_a = 5 \times 10^{-10}$)/



$$K_h = \frac{[HCN][OH^-]}{0.05 - [HCN]} \approx \frac{1 \times 10^{-14}}{5 \times 10^{-10}} = 2 \times 10^{-5}$$

Примем $[HCN] = [OH^-] = x$. Тогда

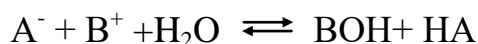
$$\frac{x^2}{0.05} = 2 \times 10^{-5}; \quad x = \sqrt{1 \times 10^{-6}} = 1 \times 10^{-3} \text{ М.}$$

$$pOH = 3, \quad pH = 14.00 - 3.00 = 11.00,$$

$$h = \frac{1 \times 10^{-3}}{0.05} 100 = 2\%$$

2.6.3. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием

К ним относятся такие соли, как NH_4CN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Al_2S_3 , $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ и др.



Значение pH рассчитывается для такого равновесия по формуле:

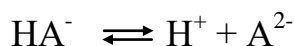
$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b$$

где K_a – константа диссоциации слабой кислоты;

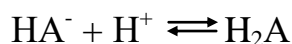
K_b – константа диссоциации слабого основания.

2.8. Равновесие в растворах кислых солей

Рассмотрим кислую соль слабой двухосновной кислоты MHA . В растворе такая соль практически полностью диссоциирует на M^+ и HA^- . Анион HA^- может диссоциировать дальше



С другой стороны, он может присоединить ион водорода (с образованием недиссоциированных молекул кислоты)



В соответствии с этими реакциями концентрация водородных ионов может быть выражена следующим образом:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}]$$

Концентрации H_2A и A^{2-} можно найти из выражений для констант диссоциации H_2A :

$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}; K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Концентрация HA^- в первом приближении может быть принята равной общей концентрации соли (C_{MHA})

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^+]C_{\text{MHA}}}{K_{a_1}}; [\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a_2}C_{\text{MHA}}}{[\text{H}^+]}$$

Подставим полученные значения в уравнение для $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] = \frac{K_{a_2}C_{\text{MHA}}}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+]C_{\text{MHA}}}{K_{a_1}}, \text{ отсюда } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}C_{\text{MHA}}}{K_{a_1} + C_{\text{MHA}}}}$$

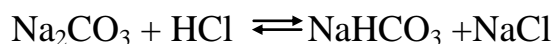
Если $C_{\text{МНА}}$ значительно больше K_{a_1} ($C_{\text{МНА}} \geq 100 K_{a_1}$), уравнение упрощается:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}}; \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2}$$

Аналогичные уравнения применимы и для вычисления pH растворов кислых солей многоосновных кислот, если константы диссоциации их значительно различаются между собой.

Пример 10. К 50 мл 0.1 М раствора Na_2CO_3 добавлено 25 мл 0.2 М раствора HCl . Вычислить pH раствора. $\text{p}K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.35$, $\text{p}K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10.32$, $K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a_2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \times 10^{-11}$.

Решение. Напишем уравнение реакции



Концентрация Na_2CO_3 в исходном растворе равна $50 \times 0.1 = 5$ мМ, $C_{\text{HCl}} = 25 \times 0.2 = 5$ мМ. Следовательно, в растворе образовалась кислая соль NaHCO_3 , ее концентрация значительно превышает $K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$. Расчет pH можно провести по уравнению:

$$\text{pH} = \frac{6.35 + 10.32}{2} = 8.34.$$

Пример 11. К 20 мл 0.15 М раствора Na_3PO_4 добавлено 10 мл 0.3 М HCl . Вычислить pH раствора. $\text{p}K_{a_1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2.15$, $\text{p}K_{a_2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.21$, $\text{p}K_{a_3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 12.3$, $K_{a_1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a_2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a_3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5.0 \times 10^{-13}$.

Решение. Начальные концентрация Na_3PO_4 и HCl равны между собой ($20 \times 0.15 = 3$ мМ, $10 \times 0.3 = 3$ мМ). Таким образом, в растворе присутствуют только Na_2HPO_4 и NaCl . Соль Na_2HPO_4 можно рассматривать как кислую соль двухосновной кислоты H_2PO_4^- , ее концентрация значительно превышает $K_{a_1}(\text{H}_3\text{PO}_4)$.

Для вычисления pH применим формулу:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2} = \frac{7.21 + 12.3}{2} = 9.75.$$

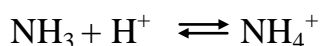
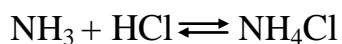
Задачи

Рассчитать pH :

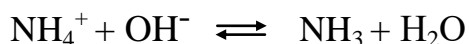
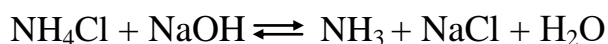
1. 0.01 М раствора фторида калия.
2. 0.5% раствора ацетата натрия.
3. 0.03 М формиата аммония.
4. 0.1% раствора хлорида аммония.
5. раствора, содержащего 7.6 г/л нитрата аммония.
6. раствора, содержащего 0.14 г/л нитрита натрия.
7. раствора, полученного при добавлении 50 мл 0.01 М раствора NaOH к 10 мл 0.05 М раствора уксусной кислоты.
8. раствора, полученного при добавлении 15 мл 0.02 М раствора HCl к 30 мл 0.01 М раствора аммиака.
9. К 10 мл 0.2 М раствора карбоната натрия добавлено 20 мл 0.1 М раствора хлороводородной кислоты.
10. К 15 мл 0.1 М раствора дигидрофосфата натрия добавлено 30 мл 0.05 М раствора гидроксида натрия

2.9. Расчет pH буферных растворов

Буферными растворами называются растворы с определенной концентрацией ионов водорода, которая почти не зависит от разведения и мало изменяется даже при добавлении некоторого количества сильной кислоты или щелочи. Свойство кислотно-основных буферных систем поддерживать постоянство pH при добавлении в раствор кислоты или щелочи основано на их способности связывать ионы H^+ или OH^- ионы в малодиссоциированные соединения. Например, при добавлении в аммонийную буферную смесь сильной кислоты она будет нейтрализована присутствующим основанием:



Если же к этому раствору добавить щелочь, то она взаимодействует с солью и в результате вместо сильного основания в растворе образуется эквивалентное количество слабого основания:



В итоге величина pH в обоих случаях меняется незначительно.

Буферный раствор представляет собой сопряженную кислотно-основную пару: кислоты и сопряженного с ней основания (HA и A^- ; H_2A и HA^-) или основания и сопряженной с ним кислоты (BH^+ и B). В качестве буферных растворов используются растворы слабых кислот и их солей, слабых оснований и их солей, смеси растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения. В таблице 3 приведены некоторые примеры буферных растворов:

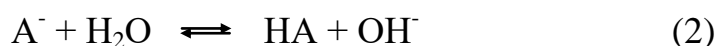
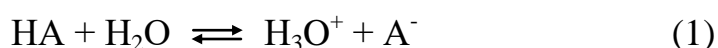
Таблица 3

Примеры буферных растворов

Состав буферной смеси в молярном отношении 1:1	Название	pH
Муравьиная кислота ($HCOOH$) и формиат натрия ($HCOONa$)	Формиатная	3.80
Уксусная кислота (CH_3COOH) и ацетат натрия (CH_3COONa)	Ацетатная	4.70
Дигидрофосфат натрия (NaH_2PO_4) и гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4)	Фосфатная	6.60
Аммиак (NH_3) и хлорид аммония (NH_4Cl)	Аммонийная	9.25

Расчет pH буферных растворов

В растворе, содержащем сопряженную пару HA/A^- , устанавливается равновесие:



оба равновесия сильно сдвинуты влево, поскольку в растворе находятся достаточные количества как кислоты HA , так и основания A^- . Рассмотрим уравнение (1). По закону действия масс:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}, \text{ отсюда } [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Поскольку равновесия сдвинуты влево, можно считать, что $[HA] = C_{HA}$, $C_{A^-} = [A^-]$, поэтому

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad \text{или} \quad pH = pK_{HA} + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

К тому же выражению мы пришли бы исходя из равновесия (2). Заметим, что уравнение не меняется, если кислота заряжена, а сопряженное основание - нет, или оба компонента несут заряд. Например,

$$pH = pK_{a1} + \lg \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} \quad \text{или} \quad pH = pK_{a2} + \lg \frac{C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}}$$

В общем случае имеем:

1) для буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее солью или смесью растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{осн}}{C_{кисл}},$$

2) для буферных растворов, образованных слабым основанием и ее солью:

$$pH = (14 - pK_b) + \lg \frac{C_{осн}}{C_{кисл}}.$$

Добавлять сильную кислоту или основание к буферному раствору и надеяться на несущественное изменение рН можно лишь в определенных пределах. Количественно способность сохранять постоянное значение рН выражают **буферной емкостью π** . Она определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или основания, которые нужно добавить, чтобы изменить рН на единицу:

$$\pi = \frac{dC_{кисл.}}{dpH} \quad \text{или} \quad \pi = \frac{dC_{осн}}{dpH}$$

Буферную емкость раствора можно рассчитать по формуле:

$$\pi = \frac{2.3 \cdot C_{общ} \cdot K_a \cdot [H^+]}{([H^+] + K_a)^2}, \quad C_{общ.} = [HA] + [A^-], \quad \text{где } C_{общ} - \text{общая концентрация}$$

раствора.

Если $[H^+] = K_a$, то буферная емкость максимальна, и в этом случае формула для расчета буферной емкости имеет вид:

$$\pi = \frac{2.3 \cdot C_{общ}}{4} = 0.57 \cdot C_{общ}$$

Зная буферную емкость, можно найти изменение рН раствора при добавлении сильной кислоты или основания, определить состав буферной смеси и решать другие вопросы.

Область надежного действия буферной смеси лежит в интервале значений

$$pH = pK_a \pm 1, \quad pH = 14 - pK_b \pm 1.$$

Если изменение рН происходит более чем на единицу, то буферный раствор теряет буферную способность. Чем больше концентрация буферных растворов, тем больше буферная емкость. Максимальная емкость для данного буфера будет наблюдаться при равных концентрациях обоих компонентов раствора.

Пример 12. Вычислить рН буферного раствора, образованного смешением равных объемов 0.06 М раствора азотистой кислоты и 0,01 М раствора нитрита натрия.

Решение. Смесь растворов HNO_2 и NaNO_2 является буферной смесью, образованной слабой кислотой и ее солью.

После смешения равных объемов растворов HNO_2 и NaNO_2 , общий объем раствора увеличивается в два раза, следовательно, концентрации кислоты и соли уменьшаются в два раза и становятся равными 0.03 М и 0.005 М, соответственно.

Рассчитываем рН раствора по формуле:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}}$$

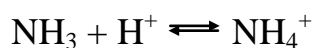
Значение pK_a азотистой кислоты равно 3.29.

$$pH = 3.29 + \lg \frac{0.005}{0.03} = 2.51.$$

Пример 13. Смешано 10 мл 0.3М раствора HCl и 20 мл 0.2М раствора аммиака. Определить рН полученного раствора.

Решение. В данном примере буферная смесь образовалась в результате реакции





Находим исходное количество молей NH_3 и HCl :

$$n_{\text{HCl}} = C \times V = 0.3 \times 10 = 3 \text{ ммоль}$$

$$n_{\text{NH}_3} = C \times V = 0.2 \times 20 = 4 \text{ ммоль, следовательно, 1 ммоль } \text{NH}_3 \text{ в избытке.}$$

Итак, после реакции в растворе присутствуют 1 ммоль NH_3 и 3 ммоль NH_4^+ , которую образуют буферную смесь.

Рассчитываем pH раствора по формуле:

$$\text{pH} = (14 - pK_b) + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}}$$

Значение pK_b аммиака равно 4.755.

$$\text{pH} = (14 - 4.755) + \lg \frac{1}{3} = 8.77.$$

Пример 14. В каких молярных соотношениях следует взять растворы солей дигидрофосфата и гидрофосфата калия, чтобы получить буферную смесь с $\text{pH} = 5$?

Решение. В данной буферной смеси в качестве слабой кислоты выступает NaH_2PO_4 , а ее соли – Na_2HPO_4 . Ионы H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} присутствуют в уравнении диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени:



поэтому для расчета pH применяем формулу по второй ступени диссоциации фосфорной кислоты:

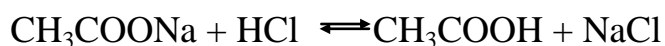
$$\text{pH} = pK_{a2} + \lg \frac{C_{\text{HPO}_4^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}, \text{ где } pK_{a2} = -\lg K_{a2} = -\lg 6.2 \times 10^{-8} = 7.21$$

$$\text{pH} = 7.21 + \lg \frac{C_{\text{HPO}_4^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 5$$

$$\text{Откуда } \lg \frac{C_{\text{HPO}_4^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 5 - 7.21 = -2.21, \frac{C_{\text{HPO}_4^{2-}}}{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 0.0062$$

Пример 15. Сколько г ацетата натрия надо добавить к 200 мл 0.2 М раствора HCl, чтобы pH = 4.5?

Решение. Напишем уравнение реакции



В результате данной реакции образовалась уксусная кислота, концентрация которой равна концентрации HCl ($C_{\text{HA}} = 0.2$). Равновесная концентрация анионов CH_3COO^- определяется по разности между начальной концентрацией соли (x) и концентрацией HCl:

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = x - 0.2$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

$$4.5 = 4.76 + \lg \frac{x - 0.2}{0.2}$$

$$0.26 = \lg \frac{x - 0.2}{0.2}$$

$$0.5495 \times 0.2 = x - 0.2 = 0.3099 \text{ M}$$

Количество CH_3COONa в г на 200 мл (m) равно:

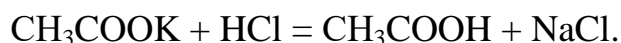
$$m = \frac{0.3099 \cdot 82 \cdot 200}{1000} = 5.082 \text{ г.}$$

Пример 16. Сколько молей соляной кислоты необходимо добавить к буферной ацетатной смеси, содержащей 1 М CH_3COOH и 1 М CH_3COOK , чтобы произошло изменение pH раствора на единицу?

Решение. Записываем формулу расчета pH буферной смеси, образованной слабой кислотой и ее солью, и определяем pH раствора.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{кисл}}} = 4.75 + \lg \frac{1}{1} = 4.75,$$

При добавлении сильной кислоты в ацетатную буферную смесь, эта кислота взаимодействует с солью, и в результате образуется эквивалентное количество слабой кислоты:



Следовательно, после прибавления x молей HCl , концентрация кислоты в растворе станет равной $(1 + x)$, а концентрация соли – $(1 - x)$, рН буферного раствора уменьшится на единицу и будет равна 3.75, т.е.

$$3.75 = 4.75 + \lg \frac{1-x}{1+x}, \text{ откуда } \lg \frac{1-x}{1+x} = 0.1$$

Находим концентрацию кислоты

$$\frac{1-x}{1+x} = 0.1; 1.1x=0.9; x = 0.82 \text{ моль}$$

Следовательно, чтобы изменить рН данного буферного раствора на единицу, необходимо добавить 0.82 моль HCl .

Задачи

1. Рассчитать рН буферного раствора, образованного одномолярными растворами роданистоводородной кислоты (HCNS) и роданистоводородным натрием (NaCNS).

2. Вычислить рН буферного раствора, образованного смешением 2 л 0.06 М раствора азотистой кислоты и 1 л 0.015 М раствора нитрита натрия.

3. Как изменится рН раствора, если буферную смесь, образованную одинаковыми объемами 0.24 М раствора уксусной кислоты и 0.006 М раствора ацетата калия, разбавить в 6 раз?

4. Рассчитать концентрацию соли в ацетатной буферной смеси, если ее рН = 6, а концентрация кислоты 0.02 М.

5. Имеем 1 л аммиачного буферного раствора: 0.3 М NH_4OH и 0.5 М NH_4Cl . Сколько молей щелочи необходимо добавить, чтобы изменить рН на единицу?

6. Вычислить рН буферного раствора, содержащего 0.1 М уксусной кислоты и 0.2 М ацетата натрия.

7. Вычислить рН буферного раствора, полученного при добавлении 10 мл 0.01 М раствора NaOH к 20 мл 0.05 М раствора уксусной кислоты.

8. Вычислить рН буферного раствора, содержащего 0.05 М аммиака и 0.25 М ацетата натрия.

9. Вычислить рН буферного раствора, полученного при добавлении 15 мл 0.02 М раствора хлороводородной кислоты к 45 мл 0.01 М раствора аммиака.

10. Как изменится рН раствора, если к 100 мл 0.10 М аммиачного буферного раствора добавить 10 мл 0.10 М хлороводородной кислоты.

Таблица 4

Константы диссоциации некоторых кислот (константы кислотности)

Кислота	Формула	К	pK
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$	3,16
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная	H_3BO_3	$K_1 7,1 \cdot 10^{-10}$	9,15
		$K_2 1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
		$K_3 1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Дихлоруксусная	CHCl_2COOH	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Иодноватая	HIO_3	$1,7 \cdot 10^{-1}$	0,77
Кремниевая	H_4SiO_4	$K_1 1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
		$K_2 1,6 \cdot 10^{-12}$	11,8
		$K_3 2,0 \cdot 10^{-14}$	13,7
Монохлоруксусная	CH_2ClCOOH	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,86
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	$K_1 5,6 \cdot 10^{-3}$	2,25
		$K_2 1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77
		$K_3 2,95 \cdot 10^{-12}$	11,53
Селенистая	H_2SeO_3	$K_1 1,8 \cdot 10^{-3}$	2,75
		$K_2 3,2 \cdot 10^{-9}$	8,5
Серная	H_2SO_4	$K_2 1,15 \cdot 10^{-2}$	1,91
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85
		$K_2 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S	$K_1 1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
		$K_2 2,5 \cdot 10^{-13}$	12,60
Угольная	H_2CO_3	$K_1 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$K_2 4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фосфорная	H_3PO_4	$K_1 7,1 \cdot 10^{-3}$	2,15
		$K_2 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
		$K_3 5,0 \cdot 10^{-13}$	12,3
Фтороводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	3,21
Хлорбензойная	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,92
Хромовая	H_2CrO_4	$K_1 1,6 \cdot 10^{-1}$	0,80
		$K_2 3,2 \cdot 10^{-7}$	6,50
Циановодородная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		$K_2 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Таблица 5

Константы диссоциации некоторых оснований (константы основности)

Основание	Формула	К	pK
Аммиак	NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Бутиламин	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,22
Гидразин	N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05

Список используемых источников

Основная литература

1. Золотов, Ю.А. Введение в аналитическую химию: учебное пособие / Ю. А. Золотов. – 2-е изд. – Москва: Лаборатория знаний, 2020. – 266 с. Текст: электронный: <https://e.lanbook.com/book/151516>.
2. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебное пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – 2-е изд. – Минск: Новое знание; Москва: ИНФРА-М, 2020. – 542 с. Текст: электронный: <https://znanium.com/catalog/product/1087946>.

Дополнительная литература

1. Кристиан Г. Аналитическая химия. В 2 т. Т. 1. / Г. Кристиан – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2012. – 504 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
3. Дорохова Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова – М.: Мир, 2001. – 267 с.
4. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под. ред. В.Ф. Тороповой. – Казань: Изд-во Каз. ун-та, 1987. - 254 с.