

Федеральное государственное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Институт химии
Кафедра аналитической химии

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К РЕШЕНИЮ РАСЧЕТНЫХ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ
«КИСЛОТНО – ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ»**

по дисциплине « Аналитическая химия 1. Химические методы анализа».

Санкт-Петербург
2017

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии

Института химии СПбГУ

протокол № 06/91-04-1 от 29 декабря 2017 года

УДК 546

Рецензенты:

доцент кафедры неорганической химии СПбГУ к.х.н. М. Ю. Скрипкин

начальник отдела аналитических исследований центра коллективного пользования Санкт-Петербургского Горного университета, д.х.н. В.Г. Поваров

Методические указания к решению расчетных задач по теме «Кислотно-основные равновесия» по дисциплине «Аналитическая химия 1. Химические методы анализа» . А.Е. Зеймаль, В.В. Никоноров, И.Д. Кучумова. СПб, 2017.

Методические указания по решению задач написаны преподавателями кафедры аналитической химии в соответствии с программой лекционного курса, семинарских и лабораторных занятий для студентов 2 курса института химии СПбГУ по образовательным программам 04.03.01 – химия и 04.03.02 – химия, физика и механика материалов. В указаниях приведены основные теоретические положения, необходимые для решения расчетных задач по разделу «кислотно-основные равновесия», представлены примеры решения задач, которые студентам необходимо освоить и предложены задачи для самостоятельной работы.

1. ФОРМАЛЬНЫЙ МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ.

Все расчеты кислотно-основных равновесий в водных растворах базируются на использовании следующих основных понятий:

1. Константа диссоциации.

Для одноосновных кислот HA :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

для одноосновных оснований BOH :

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]},$$

для двухосновных кислот H_2A :

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}, K_{a,2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}, K_{a,1,2} = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]},$$

2. Условие материального баланса (неизменность числа атомов данного сорта при протекании реакции в изолированной системе). Например, для двухосновных кислот H_2A :

$$C_H = [H^+] + [HA^-] + 2[H_2A], \quad C_A = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$$

3. Условие электронейтральности (раствор в целом электронейтрален):

$\sum i c_i = 0$, где c_i - равновесные концентрации заряженных частиц, несущих заряд i .

Например, при диссоциации трехосновной кислоты H_3A :

$$[H^+] = [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}]$$

4. Степень диссоциации α (доля диссоциированной формы, отношение количества продиссоциировавших частиц данного сорта к общему количеству их в растворе). Для одноосновной кислоты $\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}}$.

Вычисляется в соответствии с законом разведения Оствальда: $K_a =$

$$\frac{c\alpha^2}{1-\alpha},$$

решая квадратное уравнение, или приблизительно, по

упрощенной формуле $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$, если степень диссоциации меньше 5%.

Для расчетов ионных равновесий полезно уметь рассчитывать равновесные концентрации всех возможных форм слабой кислоты или основания, присутствующих в растворе, при фиксированном значении рН, а также доли этих форм α .

Для одноосновной кислоты обозначим: $\alpha_0 = \frac{[HA]}{C_{HA}}$, $\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_{HA}}$.

Запишем уравнение материального баланса для слабой одноосновной кислоты:

$$C_A = [A^-] + [HA].$$

Выразим $[A^-]$ из константы диссоциации: $[A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}$.

Подставим в уравнение материального баланса: $C_A = \frac{K_a[HA]}{[H^+]} + [HA]$.

Приведем слагаемые к общему знаменателю и вынесем за скобки $[HA]$: $C_A = [HA] \frac{K_a + [H^+]}{[H^+]}$

$$\text{Отсюда: } \alpha_0 = \frac{[HA]}{C_{HA}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}.$$

Аналогично можно вывести уравнение и для второй формы: $\alpha_1 = \frac{[A^-]}{C_{HA}} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$.

Сумма долей форм всегда равна единице, это следует из уравнения материального баланса.

Для двухосновной кислоты запишем уравнение материального баланса по аниону:

$$C_A = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$$

и выражения для констант диссоциации:

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}, \quad K_{a,2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}, \quad K_{a,1,2} = K_{a,1} \times K_{a,2} = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]}.$$

Выразим $[HA^-]$ из $K_{a,1}$ и $[A^{2-}]$ из $K_{a,1,2}$ и подставим в уравнение материального баланса:

$$C_A = \frac{K_{a,1,2}[H_2A]}{[H^+]^2} + \frac{K_{a,1}[H_2A]}{[H^+]} + [H_2A],$$

приведем к общему знаменателю и вынесем общий множитель

$$\frac{C_A}{[H_2A]} = \frac{K_{a,1,2} + K_{a,1}[H^+] + [H^+]^2}{[H^+]^2}.$$

Перевернув дробь, получим:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1,2}}.$$

Аналогично выводятся выражения для других форм:

$$\alpha_1 = \frac{[H^+]K_{a,1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1,2}} \quad \text{и} \quad \alpha_2 = \frac{K_{a,1,2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1,2}}.$$

Для трехосновной кислоты:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a,1} + [H^+]K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}},$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+]^2K_{a,1}}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a,1} + [H^+]K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}},$$

$$\alpha_2 = \frac{[H^+]K_{a,1,2}}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a,1} + [H^+]K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}},$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a,1,2,3}}{[H^+]^3 + [H^+]^2K_{a,1} + [H^+]K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}}.$$

Сумма всех форм равна единице.

Задачи:

Рассчитать степени диссоциации слабых кислот и равновесные концентрации их форм в растворах при фиксированных значениях рН:

1. 10^{-1} М раствор фторида натрия при рН 4,
2. 10^{-3} М раствор муравьиной кислоты при рН 6,
3. 10^{-2} М раствор цианида калия при рН 5,
4. 10^{-1} М раствор аммиака при рН 9,
5. 10^{-2} М раствор серной кислоты при рН 3,
6. 10^{-1} М раствор фосфорной кислоты при рН 4,
7. 10^{-3} М раствор карбоната натрия при рН 9,
8. 10^{-1} М раствор щавелевой кислоты при рН 4,
9. 10^{-2} М раствор фосфорной кислоты при рН 10,
10. Раствор сульфосалицилата натрия 10^{-2} М при рН 12.

Общее содержание электролита в растворе иногда следует учитывать при расчете ионных равновесий. Общая ионная сила раствора: $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$, где: C – концентрации заряженных частиц в растворе (г-ион/л), z_i – заряд иона.

Коэффициенты активности (γ_i) рассчитывают по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$-\lg \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}},$$

Где: A и B – коэффициенты, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для водных растворов при температуре 25°C $A=0,51$, $B=0,33$);

a – параметр Кьелланда, зависящий от эффективного ионного радиуса (принимает значения от 3 до 11).

Уравнение справедливо для значений ионной силы не превышающих 0,1.

Для приблизительных расчетов используют уравнение Дэвиса:

$$-\lg \gamma_i = \frac{0,51z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,5 \sqrt{\mu}}.$$

Для растворов с ионной силой 0,1 – 1,0 используют расширенное уравнение Дэвиса:

$$-lg\gamma_i = \frac{0,51z_i^2\sqrt{\mu}}{1+1,5\sqrt{\mu}} - 0,2z_i^2\mu.$$

При ионной силе менее 10^{-3} моль/л значения коэффициентов активности близки к единице. При значениях ионной силы около 1, коэффициенты активности для однозарядных и двухзарядных ионов также близки к единице. Минимальное значение коэффициент активности иона водорода ($\gamma_{H^+} = 0,8$) принимает при ионной силе 0,2 – 0,3. В большинстве случаев при расчете кислотно-основных равновесий влиянием ионной силы раствора пренебрегают, и иногда это приводит к существенным искажениям результатов.

2. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ПРОСТЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СИСТЕМ.

Пример 1:

Рассчитать степень диссоциации и $[H^+]$ в а) $1 \cdot 10^{-2}M$ и б) $5 \cdot 10^{-7}M$ растворах азотной кислоты.

Для растворов сильных кислот и оснований степень диссоциации практически равна 1.

а) Запишем уравнение электронейтральности:

$$[H^+] = [NO_3^-] + [OH^-].$$

В присутствии ионов водорода диссоциация воды практически подавлена. Вклад гидроксил-ионов в уравнении электронейтральности считают значимым лишь в разбавленных растворах, при концентрациях $10^{-6}M$ и менее.

$$[H^+] = [NO_3^-] = 10^{-2}M.$$

Расчеты по уравнениям Дебая-Хюккеля или Дэвиса для ионной силы 10^{-2} дают значение коэффициента активности ионов водорода 0,914. Поэтому $[H^+] = 9,14 \cdot 10^{-3}M$.

б) Для случая очень разбавленного раствора:

$$[H^+] = [NO_3^-] + [OH^-] = C_{HNO_3} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 - [H^+]C_{HNO_3} - K_w = 0.$$

Решая квадратное уравнение, находим $[H^+] = 5,19 \cdot 10^{-7}M$, а не $5,00 \cdot 10^{-7}M$, как можно было бы получить из грубых расчетов. Поскольку в растворе отсутствуют другие электролиты, при ионной силе менее 10^{-4} раствор считают идеальным и коэффициенты активности равны единице.

Пример 2.

Рассчитать степень диссоциации и pH в растворах уксусной кислоты концентрации: а) 10^{-2} М, б) 10^{-5} М.

Уксусную кислоту относят к слабым электролитам, $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$, степень диссоциации ее будет зависеть от концентрации. Расчет степени диссоциации проведем по формуле, следующей из закона Оствальда:

$$C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0.$$

а) $\alpha = 4,095 \cdot 10^{-2}$, или по упрощенной формуле: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = 4,18 \cdot 10^{-2}$

Запишем выражение для константы диссоциации: $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$.

Выразим $[A^-]$ из уравнения электронейтральности: $[A^-] = [H^+]$,

а из уравнения материального баланса выразим $[HA] = C_{HA} - [H^+]$

и подставим в выражение для константы: $K_a = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$.

Преобразуя полученное выражение, приходим к квадратному уравнению:

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_aC = 0.$$

Если степень диссоциации составляет менее 5%, то можно пренебречь изменением общей концентрации кислоты за счет диссоциации и принять $[HA] = C_{HA}$.

Получаем упрощенную формулу:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C}.$$

В нашем случае а) степень диссоциации составила 4% и расчеты pH по строгой и по упрощенной формуле практически совпадают.

$[H^+] = 4,096 \cdot 10^{-4}$ М, pH = 3,39 (по строгому уравнению) и $[H^+] = 4,183 \cdot 10^{-4}$ М, pH = 3,38 (по упрощенному).

б) Для 10^{-5} М уксусной кислоты $\alpha = 0,454$ по квадратному уравнению. По приближенной формуле

получается значение α больше 1, что невозможно.

$[H^+] = 7,11 \cdot 10^{-6}$ М, pH = 5,15 (по строгому уравнению) и $[H^+] = 1,323 \cdot 10^{-5}$ М, pH = 4,88 (по упрощенному).

Очевидно, что при степени диссоциации 45% расчет должен проводиться по полному уравнению.

Пример 3.

Рассчитать pH в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе аммиака NH_4OH ($NH_3 \cdot H_2O$).

Аммиак в водном растворе проявляет свойства слабого основания $K_b =$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Из условия электронейтральности следует, что $[NH_4^+] = [OH^-]$,

а из уравнения материального баланса: $[NH_4OH] = C_b - [OH^-]$.

Подставив оба выражения в уравнение для константы диссоциации и проведя необходимые преобразования, приходим к квадратному уравнению относительно $[OH^-]$

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_b = 0,$$

и решаем его. $[OH^-] = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,25 \cdot 10^{-4}} = 8,0 \cdot 10^{-11} \text{ М}$,

pH=10.10

Если степень диссоциации менее 5%, то

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_b}, \text{ а } [H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C_b}}, [H^+] = 7,5 \cdot 10^{-11} \text{ М}, \text{ pH}=10.12.$$

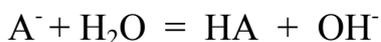
Задачи:

Рассчитать степень диссоциации и $[H^+]$:

1. в 10^{-3} М растворе фенола (карболовой кислоты),
2. в 10^{-1} М растворе борной кислоты,
3. в 10^{-1} М и 10^{-3} М растворах фтористоводородной кислоты,
4. в 10^{-4} М растворе муравьиной кислоты,
5. в 10^{-8} М растворе соляной кислоты,
6. в 10^{-1} М и в 10^{-5} М растворах аммиака.

3. ГИДРОЛИЗ КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ.

С позиций протолитической теории Бренстеда и Лоури в качестве слабых оснований мы можем рассматривать анионы слабых кислот (сопряженные основания). В водном растворе происходит протонирование аниона с образованием сопряженной кислоты и гидроксил-иона – реакция гидролиза по аниону:



Степенью диссоциации такого слабого основания является степень гидролиза

$$\alpha = \frac{[HA]}{C_A} = \frac{[OH^-]}{C_A}.$$

Константа равновесия реакции имеет вид:

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

и связана с константой диссоциации сопряженной слабой кислоты ионным произведением растворителя (воды):

$$K_a \times K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \times \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = K_w.$$

Таким образом, все алгоритмы расчетов в растворах слабых кислот и оснований справедливы и для растворов гидролизующихся солей. Например, ион аммония может рассматриваться как слабая кислота с константой диссоциации $K_a = \frac{K_w}{K_b} = 5,5 \cdot 10^{-10}$.

Пример 4.

Рассчитать степень гидролиза и $[H^+]$ в $1 \cdot 10^{-2}$ М растворе фторида натрия.

Фтористоводородная (плавиковая) кислота имеет $K_a = 6,6 \cdot 10^{-4}$. Рассчитаем константу основной диссоциации, рассматривая фторид-ион как слабое основание: $K_b = 1,5 \cdot 10^{-11}$.

$$\text{Степень гидролиза } \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = 3,9 \cdot 10^{-5}.$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_b}} \text{ или } [H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_b}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c_b}}.$$

В нашем случае, когда степень гидролиза существенно меньше 5% мы можем пользоваться упрощенными формулами. Ответ: $[H^+] = 2,57 \cdot 10^{-8}$ М.

Задачи:

Рассчитать степень гидролиза и $[H^+]$ в растворах солей:

1. в 10^{-2} М и в 10^{-4} М растворах формиата натрия,
2. в 10^{-2} М и в 10^{-4} М растворах цианида натрия,
3. в 10^{-1} М и в 10^{-4} М растворах нитрата аммония,
4. в 10^{-2} М растворе нитрита натрия,
5. в 10^{-3} М растворе бензоата натрия.

4. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ СЛОЖНЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СИСТЕМ.

Запишем уравнение материального баланса и условие электронейтральности для двухосновной кислоты:

$$C_a = [A^{2-}] + [HA^-] + [H_2A]$$

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}].$$

Используя выражения для констант диссоциации, оба уравнения представим следующим образом:

$$C_a = \frac{K_{a,2}[HA^-]}{[H^+]} + [HA^-] + \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a,1}} \text{ и}$$

$$[H^+] = [HA^-] + 2 \frac{K_{a,2}[HA^-]}{[H^+]}. \text{ .}$$

После преобразований получим уравнение третьей степени относительно $[H^+]$:

$$[H^+]^3 + K_{a,1}[H^+]^2 + (K_{a,2} - C_a)K_{a,1}[H^+] - 2C_aK_{a,1}K_{a,2} = 0.$$

Если константы различаются на несколько порядков, то вкладом второй степени диссоциации можно пренебречь:

$$[H^+]^2 + K_{a,1}[H^+] - K_{a,1}C_a = 0.$$

Или, если степень диссоциации мала:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}C}.$$

Пример 5.

Рассчитать концентрацию $[H^+]$ в $1 \cdot 10^{-2}$ М растворе щавелевой кислоты.

Щавелевая кислота – двухосновная ($K_{a,1}=5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2}=5,4 \cdot 10^{-5}$). Константы различаются на три порядка. Предположим, что этого достаточно, чтобы не учитывать диссоциацию по второй ступени. Концентрация раствора и численное значение первой константы близки, степень диссоциации по первой ступени значительно больше 5%.

Проводим расчет по квадратному уравнению:

$$[H^+] = \frac{-5,6 \cdot 10^{-2} \pm \sqrt{31,36 \cdot 10^{-4} + 22,4 \cdot 10^{-4}}}{2} = 8,66 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

По приближенной формуле получим явно ошибочный результат:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}C} = 2,37 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$$

Теперь при вычисленном значении $[H^+]$ рассчитаем степень диссоциации по второй ступени.

Формула для расчета:

$$\alpha_2 = \frac{K_{a,1,2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1,2}} = 5,4 \cdot 10^{-3}$$

Получившееся значение α_2 свидетельствует, что допущение вполне справедливо и в данном случае диссоциацию по второй ступени можно не учитывать.

Если мы проведем такие же расчеты для $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора щавелевой кислоты, то получим $[H^+] = 9,365 \cdot 10^{-5}$ М; то есть щавелевая кислота в столь разбавленном растворе будет проявлять себя сильной кислотой по первой ступени, а степень диссоциации по второй ступени составит 0,366. В таком случае следует воспользоваться полным уравнением третьей степени.

Пример 6.

Рассчитать степень гидролиза и $[H^+]$ для раствора сульфита натрия концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Константы гидролиза сульфит-иона:

$$K_{b,1} = \frac{[HSO_3^-][OH^-]}{[SO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a,2}}, \quad K_{b,2} = \frac{[H_2SO_3][OH^-]}{[HSO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a,1}}.$$

Константы диссоциации сернистой кислоты ($K_1=1,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$) и соответствующие им константы гидролиза различаются на шесть порядков и мы справедливо можем пренебречь гидролизом по второй ступени. Вычислим степень гидролиза:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{b,1}}{c}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{a,2}c}} = 1,26 \cdot 10^{-2}.$$

Степень гидролиза составила менее 5%, поэтому мы можем пользоваться

$$\text{упрощенной формулой: } [H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6,3 \cdot 10^{-8}}{1 \cdot 10^{-3}}} = 7,94 \cdot 10^{-10}.$$

Для полученного значения $[H^+]$ рассчитаем долю формы H_2A , и убедимся, что гидролиз по второй ступени пренебрежимо мал:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A]}{c_A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1,2}} = 6,3 \cdot 10^{-9}.$$

Задачи:

Рассчитать $[H^+]$ в растворах многоосновных кислот:

1. в $10^{-1}M$ и в $10^{-4}M$ растворах серной кислоты,
2. в $10^{-2}M$ и в $10^{-4}M$ растворах угольной кислоты,
3. в $10^{-1}M$ растворе сульфосалициловой кислоты,
4. в $10^{-1}M$ и в $10^{-3}M$ растворах щавелевой кислоты,
5. в $10^{-4}M$ растворе сульфосалициловой кислоты,
6. в $10^{-5}M$ растворе фосфорной кислоты,
7. в $10^{-3}M$ растворе сернистой кислоты,
8. в $10^{-2}M$ растворе янтарной кислоты,
9. в $10^{-2}M$ растворе лимонной кислоты.

Рассчитать степень гидролиза и $[H^+]$ в растворах солей:

1. в $10^{-1}M$ и в $10^{-3}M$ растворах карбоната натрия,
2. в $10^{-2}M$ и в $10^{-4}M$ растворах сульфида натрия,
3. в $10^{-3}M$ растворе фосфата натрия,
4. в $10^{-2}M$ и в $10^{-4}M$ растворах цитрата натрия,
5. в $10^{-2}M$ растворе сульфосалицилата натрия,
6. в $10^{-1}M$ и в $10^{-5}M$ растворах оксалата натрия.

5. РАСЧЕТЫ В РАСТВОРАХ НЕСКОЛЬКИХ КИСЛОТ ИЛИ ОСНОВАНИЙ.

При расчете кислотности в растворах смесей сильной и слабой кислот можно использовать тот же подход: рассчитать концентрацию ионов водорода за счет полной диссоциации сильной кислоты, затем при этой кислотности рассчитать степень диссоциации слабой кислоты и получить общую концентрацию ионов водорода в растворе.

Пример 7.

Рассчитать концентрацию ионов водорода в смеси 0,01 М соляной кислоты и 0,1 М муравьиной кислоты.

$$[H^+] = C_1 + \alpha_1 C_2.$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{K_1 + [H^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{1,018 \cdot 10^{-2}} = 1,768 \cdot 10^{-2},$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-2} + 1,768 \cdot 10^{-2} \times 1 \cdot 10^{-1} = 1,177 \cdot 10^{-2} \text{ и } \text{pH} = 1,93.$$

При более строгом подходе можно учесть влияние ионной силы раствора. В нашем случае смеси одноосновных кислот ионная сила составит $1,2 \cdot 10^{-2}$. $\gamma_i = 0,89$, $[H^+] = 1,05 \cdot 10^{-2}$, $\text{pH} = 1,98$.

Если раствор содержит смесь двух слабых кислот HA_1 и HA_2 различных концентраций C_1 и C_2 , то условие электронейтральности для этой смеси можно записать: $[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$, а уравнения материального баланса $C_1 = [A_1^-] + [HA_1]$; $C_2 = [A_2^-] + [HA_2]$. Равновесную концентрацию аниона можно выразить $[A^-] = \alpha_A C$.

Подставляя эти значения в уравнение электронейтральности, приходим к выражению:

$$[H^+] = \frac{K_{a,1} C_1}{[H^+] + K_{a,1}} + \frac{K_{a,2} C_2}{[H^+] + K_{a,2}}.$$

Поскольку речь идет о растворах слабых кислот, мы можем принять без большой ошибки, что $[H^+]$ много больше K_a и пренебречь K_a , рассматривая суммы. В результате мы приходим к уравнению:

$$[H^+]^2 = K_{a,1} C_1 + K_{a,2} C_2.$$

Для случая очень разбавленных растворов, где K_a и C соизмеримы, мы приходим к уравнению третьей степени относительно $[H^+]$.

Аналогично, если речь идет о смеси двух слабых оснований:

$$[OH^-]^2 = K_{b,1} C_{b,1} + K_{b,2} C_{b,2}.$$

Пример 8.

Смешали равные объемы 0,1 М аммиака и 0,1 М карбоната натрия. Рассчитать pH получившегося раствора.

С позиций протолитической теории карбонат-ион можно рассматривать как слабое основание с константами основной диссоциации $K_{b,1} = K_w K_{a,2} = 2,128 \cdot 10^{-4}$ и $K_{b,2} = K_w K_{a,1} = 2,25 \cdot 10^{-8}$. Гидролизом карбонат-иона по второй ступени пренебрегаем. После смешения растворов концентрации веществ уменьшились вдвое. По сравнению с концентрациями численные значения констант существенно меньше и мы можем использовать для расчета квадратное уравнение.

$$[OH^-]^2 = 0,05 \times 2,128 \cdot 10^{-4} + 0,05 \times 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,115 \cdot 10^{-4}.$$

$$[H^+] = 2,94 \cdot 10^{-12}, \text{ рН} = 11,53.$$

Задачи:

Рассчитать $[H^+]$ в растворах:

1. 10^{-1} М соляная и 10^{-1} М уксусная кислоты,
2. 10^{-1} М уксусная и 10^{-4} М соляная кислоты,
3. 10^{-2} М сернистая и 10^{-3} М соляная кислоты,
4. 10^{-1} М соляная и 10^{-2} М щавелевая кислоты,
5. 10^{-2} М сернистая и 10^{-2} М сероводородная кислоты,
6. 10^{-2} М серная и 10^{-4} М соляная кислоты,
7. 10^{-1} М гидроксид натрия и $2 \cdot 10^{-2}$ М карбонат натрия,
8. 10^{-1} М сульфит натрия и 10^{-3} М гидроксид натрия.
9. 10^{-1} М аммиак и 10^{-2} М гидроксид натрия.

6. РАСЧЕТЫ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ.

Если в растворе присутствуют слабая кислота и сопряженное с ней основание, раствор обладает буферными (по иону водорода) свойствами. Из выражения для константы диссоциации слабой кислоты следует:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

Присутствие аниона слабой кислоты в растворе существенно подавляет ее диссоциацию, а присутствие недиссоциированной формы слабой кислоты подавляет гидролиз аниона. Пренебрегая соответствующими слагаемыми в уравнениях материального баланса, приходим к простому выражению:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}.$$

Пример 9.

К одному литру 0,1 М раствора аммиака добавлено 10,7 г хлористого аммония. Рассчитать $[H^+]$ получившегося буферного раствора.

Молекулярная масса хлористого аммония 53,5. 10,7 г NH_4Cl составляют 0,2 моля. Поскольку сопряженные кислота (NH_4^+) и основание (NH_4OH) находятся в одном объеме, можно от концентраций перейти к количеству молей:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = K_a \frac{n_a}{n_b}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{0,2}{0,1} = 1,1 \cdot 10^{-9}, \text{ pH} = 8,96.$$

В большинстве случаев фактором ионной силы раствора пренебрегают, но при более строгом подходе можно учесть коэффициенты активности. Ионная сила будет определяться концентрацией хлористого аммония и составит величину 0,2 М, $\gamma = 0,80$, $a_{\text{H}} = [\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+} = 0,88 \cdot 10^{-9}$, $\text{pH} = 9,06$.

Пример 10.

К 1 л 1М раствора аммиака добавлено 50 мл 5 М HNO_3 . Рассчитать pH.

Запишем уравнение реакции: $\text{NH}_4 \text{OH} + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Количество молей образовавшейся сопряженной кислоты эквивалентно количеству молей добавленной азотной кислоты, а количество молей основания уменьшилось соответственно.

$$n_a = 0,05 \times 5 \text{ M} = 0,25 \text{ M},$$

$$n_b = 1,0 - 0,25 = 0,75 \text{ M}.$$

$$[\text{H}^+] = 1,83 \cdot 10^{-10}, \text{ pH} = 9,74.$$

$$\mu = 0,25; \gamma = 0,805, [\text{H}^+] = 1,476 \cdot 10^{-10}. \text{ pH} = 9,83.$$

Однако, в случаях, когда концентрация соли мала или константа диссоциации кислоты не так уж мала (K_a больше 10^{-3}), нельзя пренебрегать диссоциацией кислоты. Концентрация аниона в растворе увеличится настолько же, насколько уменьшится концентрация кислоты:

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

Если K_a меньше 10^{-11} и в растворе присутствуют сравнительно небольшие количества НА, следует учитывать возможность гидролиза по аниону (протонирование сопряженного основания):

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{HA}} + [\text{OH}^-]}{c_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-]} = K_a \frac{c_{\text{HA}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}{c_{\text{A}^-} - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}}$$

Рассмотрим эти два случая на примере буферных растворов на основе селенистоводородной кислоты H_2Se ($K_{a,1} = 1,7 \cdot 10^{-4}$, $K_{a,2} = 1,0 \cdot 10^{-11}$) и ее солей.

Пример 11.

**К 0,2 литра 0,1 М раствора H_2Se добавлено 2 мл 0,25 М раствора $NaOH$.
Рассчитать концентрацию ионов водорода.**

Запишем реакцию: $H_2Se + NaOH = NaHSe + H_2O$.

Рассчитаем концентрации участников реакции:

$$[NaHSe] = (0,002 \times 0,25) / 0,202 = 2,475 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[H_2Se] = (0,2 \times 0,1 - 0,002 \times 0,25) / 0,202 = 9,653 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрации кислоты и соли различаются в 40 раз, такую смесь можно лишь условно считать буферным раствором. По приближенному уравнению:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = K_a \frac{n_a}{n_b} = 7,020 \cdot 10^{-3}. \text{ рН} = 2,15.$$

Проведем расчеты по полному квадратному уравнению:

$$[H^+]^2 + (C_b + K_{a,1})[H^+] - C_a K_{a,1} = 0.$$

$$[H^+] = \frac{-2,645 \cdot 10^{-3} \pm \sqrt{7,00 \cdot 10^{-6} + 65,6 \cdot 10^{-6}}}{2} = 2,938 \cdot 10^{-3}. \text{ рН} = 2,53.$$

Разница в расчетах составляет 0,4 единицы рН, это существенное различие. Очевидно, что присутствие столь малых количеств соли недостаточно для подавления диссоциации кислоты. В таких случаях расчеты следует вести по уравнениям, выведенным без допущений.

Пример 12.

Рассчитать концентрацию ионов водорода в буферном растворе, составленном из 0,1 М селенида натрия и 0,01 М гидроселенида натрия.

Равновесие между формами $[Se^{2-}]$ и $[HSe^-]$ описывается $K_{a,2} = 10^{-11}$, концентрация сопряженной кислоты в десять раз меньше, чем соли. Воспользуемся полным уравнением с учетом гидролиза соли.

$$[H^+] = K_a \frac{C_a + [OH^-]}{C_b - [OH^-]} = K_a \frac{C_a + \frac{K_w}{[H^+]}}{C_b - \frac{K_w}{[H^+]}}.$$

После преобразований приходим к квадратному уравнению:

$$C_b [H^+]^2 - (K_{a,2} C_a + K_w) [H^+] - K_a K_w = 0$$

$$[H^+] = \frac{1,1 \cdot 10^{-13} \pm \sqrt{1,2 \cdot 10^{-26} + 4 \cdot 10^{-26}}}{2 \cdot 10^{-1}} = 1,69 \cdot 10^{-12}, \text{ рН} = 11,77.$$

Приблизительный расчет без учета гидролиза дает:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} = 10^{-11} \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 1 \cdot 10^{-12}, \text{ рН} = 12,00.$$

На этой же смеси рассмотрим влияние такого фактора, как разбавление буферного раствора.

Пример 13.

Рассчитать концентрацию ионов водорода в буферном растворе, составленном из 0,01 М селенида натрия и 0,001 М гидроселенида натрия.

$$C_b[H^+]^2 - (K_{a,2}C_a + K_w)[H^+] - K_aK_w = 0,$$

$$[H^+] = \frac{2 \cdot 10^{-14} \pm \sqrt{4 \cdot 10^{-28} + 4 \cdot 10^{-27}}}{2 \cdot 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-12}, \text{ рН} = 11,40.$$

Для селенидного буферного раствора с содержанием компонентов 0,1 : 0,1 разбавление раствора в 10 раз привело к незначительному изменению рН в пределах одной десятой

$$[H^+] = 1,02 \cdot 10^{-11}, \text{ рН} = 11,01.$$

$$[H^+] = 1,18 \cdot 10^{-11}, \text{ рН} = 10,93.$$

Задачи:

Рассчитать концентрацию ионов водорода в буферном растворе, составленном следующим образом:

1. 100 мл 1 М аммиака + 5 мл 37% соляной кислоты (плотность 1,185)
2. 100 мл 2 М муравьиной кислоты + 5 г гидроксида натрия,
3. 100 мл 0,5 М щавелевой кислоты + 40 мл 10% раствора NaOH (плотность 1,11),
4. 10 мл 0,2 М сернистой кислоты + 5 мл 2% раствора NaOH (плотность 1,02),
5. 100мл 0,6 М гидрокарбоната натрия + 1 г гидроксида натрия,
6. 10 мл 25,6% фосфорной кислоты (плотность 1,15) + 8 мл 13% раствора гидроксида калия (плотность 1,12)
7. 13,6 г дигидрофосфата калия растворили в 100 мл 1% раствора гидроксида натрия,
8. 25 мл 1 М раствора фосфата натрия + 1 мл 94% раствора серной кислоты (плотность 1,83),
9. 10 мл концентрированной уксусной кислоты (плотность 1,050) + 10 мл 30% гидроксида натрия (плотность 1,33), 10 мл 86% фосфорной кислоты (плотность 1,70) + 30 г фосфата калия + 100 мл воды.

7. ПРИГОТОВЛЕНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ С ЗАДАНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ рН.

Пример 14.

Сколько гидроксида натрия нужно добавить к 1 л 1 М муравьиной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$), чтобы получить буферный раствор с $pH = 4,0$?

Обозначим X необходимое количество молей $NaOH$. Количество молей образовавшегося формиата натрия будет равно X , а оставшейся муравьиной кислоты $(1 - X)$

Для расчетов воспользуемся формулой:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = K_a \frac{n_a}{n_b} = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{(1-X)}{X} = 10^{-4}. X = 0,643 \text{ моля.}$$

Молекулярная масса $NaOH = 40$. $0,643 \times 40 = 25,7$ г гидроксида натрия.

Пример 15.

Имеется 100 мл 0,5 М раствора лимонной кислоты H_3Cit ($K_{a,1} = 8,0 \cdot 10^{-4}$, $K_{a,2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$, $K_{a,3} = 4 \cdot 10^{-7}$). Сколько гидроксида натрия нужно добавить, чтобы получить буферный раствор с $pH = 6$?

Чтобы раствор можно было использовать как буферный, соотношение в нем сопряженных кислоты и основания должно лежать в интервале $0,1 - 10$, то есть $pH = pK_a \pm 1$. Нужное нам значение pH обеспечит $K_{a,3}$, которая описывает равновесие между формами $[HCit^{2-}]$ и $[Cit^{3-}]$. Для нейтрализации 100 мл 0,5 М раствора лимонной кислоты до двузамещенной соли $HCit^{2-}$ необходимо добавить $2 \times 0,1 \text{ л} \times 0,5 \text{ моля} = 0,1 \text{ моля } NaOH$, то есть 4 г.

Обозначим X количество молей $NaOH$, необходимое для частичной нейтрализации кислой соли по третьей ступени.

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = K_a \frac{n_a}{n_b}.$$

$$1 \cdot 10^{-6} = 4 \cdot 10^{-7} \frac{0,05-X}{X}, \text{ откуда } X = 0,0143 \text{ моля. Молекулярная масса } NaOH - 40.$$

$$(0,1 + 0,0143) \text{ моля} \times 40 = 4,572 \text{ г } NaOH.$$

Пример 16.

Имеется 100 мл 0,5 М раствора лимонной кислоты. Сколько г гидроксида натрия необходимо добавить, чтобы получить буферный раствор с $pH = 5$?

Константы диссоциации лимонной кислоты по первой и второй ступени различаются меньше, чем на два порядка, при $pH = 5$ возможно сосуществование всех форм соли в соизмеримых количествах. Рассчитаем доли форм лимонной кислоты для этой концентрации ионов водорода.

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}} = 0,0045,$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+]^2 K_{a,1}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}} = 0,360,$$

$$\alpha_2 = \frac{[H^+] K_{a,1,2}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}} = 0,612,$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a,1,2,3}}{[H^+]^3 + [H^+]^2 K_{a,1} + [H^+] K_{a,1,2} + K_{a,1,2,3}} = 0,0244.$$

Равновесие между преобладающими формами описывается константой диссоциации по второй ступени. Для нейтрализации лимонной кислоты по первой ступени потребуется 0,5 x 0,1 моля NaOH, то есть 2 г. Обозначим за X количество молей NaOH, которое необходимо добавить, чтобы осталось 36% дигидроцитрата.

$$1 \cdot 10^{-5} = 1,7 \cdot 10^{-5} \frac{0,05 - X}{X}. \quad X = 3,15 \cdot 10^{-2}. \quad (0,05 + 0,0315) \text{ моля} \times 40 = 3,26 \text{ г NaOH}$$

Пример 17.

Рассчитать, насколько изменится pH 0,5 л буферного раствора, содержащего 0,2 моль/л муравьиной кислоты и 0,5 моль/л формиата натрия, при добавлении сильной кислоты и сильного основания.

Рассчитаем pH исходного раствора:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{0,2}{0,5} = 0,72 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = 4,14.$$

Добавлено 0,01 моля сильной кислоты:

$$[H^+] = K_a \frac{n_a}{n_b} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{0,5 \times 0,2 + 0,01}{0,5 \times 0,5 - 0,01} = 0,825 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = 4,08.$$

Добавлено 0,01 моля щелочи:

$$[H^+] = K_a \frac{n_a}{n_b} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{0,5 \times 0,2 - 0,01}{0,5 \times 0,5 + 0,01} = 0,623 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = 4,21.$$

Добавлено 0,1 моля сильной кислоты:

$$[H^+] = K_a \frac{n_a}{n_b} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{0,5 \times 0,2 + 0,1}{0,5 \times 0,5 - 0,1} = 2,4 \cdot 10^{-4}, \quad \text{pH} = 3,62.$$

Добавлено 0,1 моля щелочи:

$$[H^+] = K_a \frac{n_a}{n_b} = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{0,5 \times 0,2 - 0,1}{0,5 \times 0,5 + 0,1}.$$

Вся содержащаяся в растворе муравьиная кислота нейтрализована.

Кислотность раствора будет определяться процессом гидролиза формиата.

Общая концентрация формиат-иона составит $(0,35/0,5) = 0,7$ моль/л.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_b}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-18}}{0,7}} = 1,6 \cdot 10^{-9}. \quad \text{pH} = 8,80.$$

Задачи:

Приготовление буферных растворов с заданным значением pH:

1. Сколько мл 4% раствора гидроксида натрия (плотность 1,045) необходимо добавить к 1 л 2 М раствора муравьиной кислоты, чтобы получить буферный раствор с pH 3,3?
2. Сколько мл концентрированной уксусной кислоты (плотность 1,05) нужно добавить к 100 мл 10% раствора гидроксида натрия (плотность 1,11), чтобы получить буферный раствор с pH 5,0?
3. Сколько мл 15 М раствора аммиака нужно добавить к 100 мл 20% раствора соляной кислоты (плотность 1,10), чтобы получить буферный раствор с pH 9?
4. Сколько мл 15% раствора гидроксида натрия (плотность 1,165) необходимо добавить к 200 мл 0,5 М раствору NaHCO_3 , чтобы получить буферный раствор с pH 11?
5. Сколько г сухого NaOH необходимо добавить к 100 мл 0,2 М раствора щавелевой кислоты, чтобы получить буферный раствор с pH 4,3?
6. Сколько мл 11% раствора NaOH (плотность 1,12) нужно добавит к 1 л 0,1 М раствора сернистой кислоты, чтобы получить буферный раствор с pH 8,0?
7. Сколько г сухого NaOH нужно добавить к 1 л 1 М дигидрофосфата натрия, чтобы получить буферный раствор с pH 7,5?

8. РАСЧЕТ pH В РАСТВОРАХ АМФОЛИТОВ.

Амфолитами называют вещества, способные вступать как в реакции присоединения, так и отщепления протонов. Чаще всего речь идет о кислых солях.

Для раствора соли HA^- концентрации C_c можно записать следующие реакции в растворе:

$\text{HA}^- = \text{A}^{2-} + \text{H}^+$ (по этой реакции равновесные концентрации H^+ и A^{2-} равны),

$\text{HA}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{A}$,

$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Каждая из реакций характеризуется константой равновесия: $K_{a,2}$, $K_{a,1}$ и K_w .

Общий баланс ионов водорода будет складываться из этих трех реакций:

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

Воспользовавшись выражениями для констант диссоциации, выразим эти слагаемые через равновесные концентрации HA^- и H^+ :

$$[H^+] = \frac{K_{a,2}[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a,1}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Приведем к общему знаменателю и упорядочим слагаемые:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}[HA^-] + K_{a,1}K_w}{[HA^-] + K_{a,1}}}$$

Если значения двух констант диссоциации не слишком близки, можно от равновесной концентрации кислой соли перейти к общей концентрации:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}C_c + K_{a,1}K_w}{C_c + K_{a,1}}}$$

Это выражение можно существенно упростить, если концентрация амфолита много больше $K_{a,1}$, и при этом $K_{a,2}$ много больше K_w . Приходим к простому выражению:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}$$

Пример 18.

Рассчитать концентрацию ионов водорода в 0,01 м растворе гидрофосфата натрия.

Реакция протонирования HPO_4^{2-} до $H_2PO_4^-$ описывается константой $K_{a,2}$, реакция диссоциации гидрофосфата до фосфат-иона - $K_{a,3}$. Рассчитаем по приближенной формуле ($K_{a,3} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ больше K_w на два порядка).

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,2}K_{a,3}} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-8} \times 1,26 \cdot 10^{-12}} = 2,82 \cdot 10^{-10}$$

Теперь проверим справедливость наших допущений и применим полную формулу:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a,2}K_{a,3}C_c + K_{a,2}K_w}{C_c + K_{a,2}}} = \sqrt{\frac{7,95 \cdot 10^{-22} + 6,31 \cdot 10^{-22}}{10^{-2} + 6,31 \cdot 10^{-8}}} = 3,77 \cdot 10^{-10}$$

Слагаемые, стоящие в числителе, соизмеримы по величине, так как раствор соли довольно разбавленный. Упрощение, примененное нами, в данном случае не корректно, что видно из расчетов. Правильным будет результат $3,77 \cdot 10^{-10}$ М.

Для расчета коэффициента активности иона водорода рассчитаем ионную силу в растворе Na_2HPO_4 :

$$\mu = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-2} \times 1^2 + 1 \cdot 10^{-2} \times 2^2) = 3 \cdot 10^{-2}, \gamma = 0,85$$

$$[H^+] = 3,77 \cdot 10^{-10} \times 0,85 = 3,2 \cdot 10^{-10}$$

Соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием, тоже может рассматриваться как амфолит. Гидролиз таких солей протекает в значительной степени. В растворе присутствуют слабая кислота и продукт гидролиза - сопряженное с ней основание (1) и слабое основание и продукт

его гидролиза – слабая кислота (2). Константу диссоциации сопряженной кислоты (2) представим как K_w/K_b

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}} = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_w}{K_b}}$$

Пример 19.

Рассчитать концентрацию ионов водорода в 0.1 М растворе формиата аммония.

Ион аммония является слабой кислотой с $K_{a,2} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$. В нашем случае в качестве $K_{a,1}$ будет фигурировать константа диссоциации муравьиной кислоты, а второй будет константа кислотной диссоциации иона аммония.

Проведем расчет по полной формуле:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}K_{a,2}C_c + K_{a,1}K_w}{C_c + K_{a,1}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 5,5 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1} + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-14}}{10^{-1} + 1,8 \cdot 10^{-4}}} = 3,146 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Очевидно, что и по приближенной формуле мы получим $3,15 \cdot 10^{-7}$.

Поскольку гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, протекает почти полностью, ионных форм в таком растворе практически нет, и коэффициент активности иона водорода можно принять равным единице.

Задачи:

Рассчитать $[H^+]$ в растворах амфолитов:

1. 10^{-1} М раствор гидрокарбоната натрия,
2. 10^{-2} М раствор гидросульфита натрия,
3. 10^{-3} М раствор гидросульфида натрия,
4. 10^{-2} М раствор дигидрофосфата натрия,
5. 10^{-3} М раствор гидроарсената натрия,
6. 10^{-1} М раствор формиата аммония,
7. 10^{-1} М раствор карбоната аммония,
8. 10^{-2} М раствор гидрофосфата аммония.

9. РАСЧЕТ pH В РАСТВОРАХ СМЕСИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ.

Рассмотрим случай присутствия в растворе слабой кислоты НА общей концентрации $C_{НА}$ и слабого основания В общей концентрации $C_{В}$. В результате реакции между ними общая концентрация форм, которые потеряли протоны ($ОН^-$ и A^-) должна быть равна общей концентрации форм,

которые их приобрели (H^+ и BH^+), то есть запишем уравнение электронейтральности: $[H^+] + [BH^+] = [OH^-] + [A^-]$

Из уравнений материального баланса: $C_{HA} = [HA] + [A^-]$; $C_B = [BH^+] + [B]$
и выражений для констант диссоциации: $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$, $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$

получим $[A^-] = \frac{K_a C_{HA}}{K_a + [H^+]}$ и $[BH^+] = \frac{K_b C_B}{K_b + [OH^-]}$.

Подставив эти выражения в уравнение электронейтральности и заменив $[OH^-]$ на $\frac{K_w}{[H^+]}$, можно получить уравнение четвертой степени относительно $[H^+]$, которое позволяет решить все вопросы, связанные со смесями слабых кислот и оснований. Из этого общего уравнения путем разумных допущений и приближений можно прийти ко всем упрощенным формулам, которые мы использовали ранее.

Задачи.

1. Вычислить рН раствора, содержащего смесь: 10^{-3} моль/л соляной кислоты, 10^{-2} моль/л муравьиной кислоты и 10^{-1} моль/л уксусной кислоты.
2. Рассчитать концентрацию ионов водорода в смеси 10^{-2} моль/л угольной кислоты и 10^{-1} моль/л хлористого аммония.
3. Рассчитать концентрацию ионов водорода в растворе: $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л гидрокарбоната натрия + 10^{-1} моль/л ацетата натрия.
4. Вычислить рН в растворе ацетата натрия $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, насыщенного углекислотой до концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
5. Вычислить рН в 10^{-2} М растворе сероводорода после добавления к нему ацетата натрия в количестве 10^{-2} моль/л.
6. Как изменится рН, если к 20 мл 0,1 М раствора NH_4HS добавить 10 мл 0,1 М раствора HCl ?
7. Сколько г гидроксида натрия необходимо добавить к 100 мл смеси кислот (0,1 моль/л соляной + 0,1 моль/л уксусной), чтобы получить буферный раствор с рН 4,7.
8. К 20 мл смеси уксусной и муравьиной кислот, суммарной концентрации 0,1 моль/л добавили 20 мл 0,05 М раствора гидроксида натрия. рН раствора установилось 4,3. Найти концентрации кислот в исходном растворе.
9. К 100 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия добавлен дигидрат щавелевой кислоты в количестве 1,26 г. Рассчитать рН полученного раствора.

10. Сколько г концентрированной фосфорной кислоты нужно добавить к 1 л 1 М раствора фосфата натрия Na_3PO_4 , чтобы получить буферный раствор с $\text{pH} = 7$?
11. Оксалатный буферный раствор с общей концентрацией оксалат-иона 0,5 моль/л, объемом 0,1 л и $\text{pH} 4,7$. Сколько мл 1 М соляной кислоты нужно прибавить, чтобы изменить pH раствора на 0,2 единицы?
12. К 100 мл буферного раствора с общей концентрацией фосфат-иона 0,02 моля и $\text{pH} 7,7$ добавлено 10 миллимолей гидроксида натрия. Рассчитать, как изменится pH раствора.