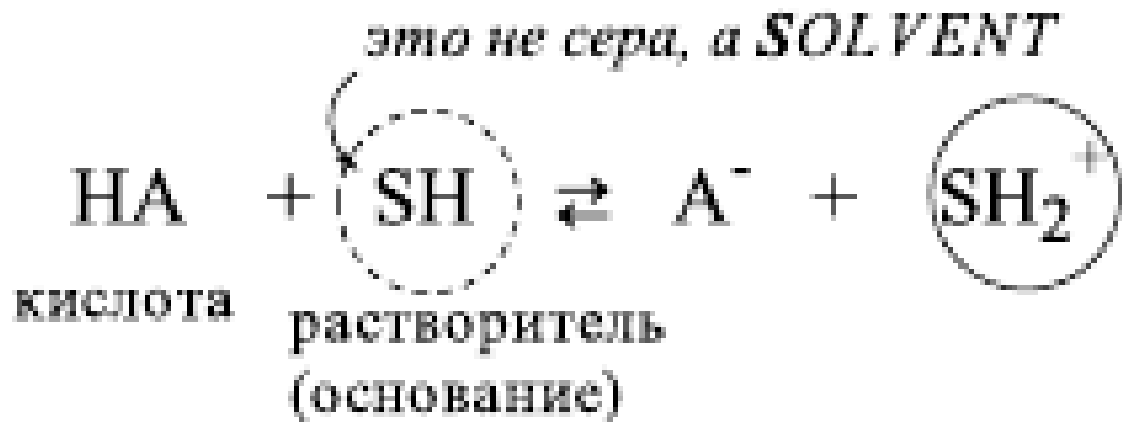


4 дәріс. Қышқылдар, негіздер, амфолиттер және тұздар ерітінділерінің рН-ын есептеу.

Қышқылдар мен негіздердің күшін сандық сипаттау



$$K_a^0 = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{HA}}}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{SH}_2^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

Сулы ерітінділер үшін

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{HA}}}$$

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



увеличение силы кислоты



K_a

$2,0 \cdot 10^{-1}$

$5,0 \cdot 10^{-2}$

$1,4 \cdot 10^{-3}$

$1,8 \cdot 10^{-5}$

pK_a

0,7

1,3

2,86

4,75



увеличение силы сопряжённого основания

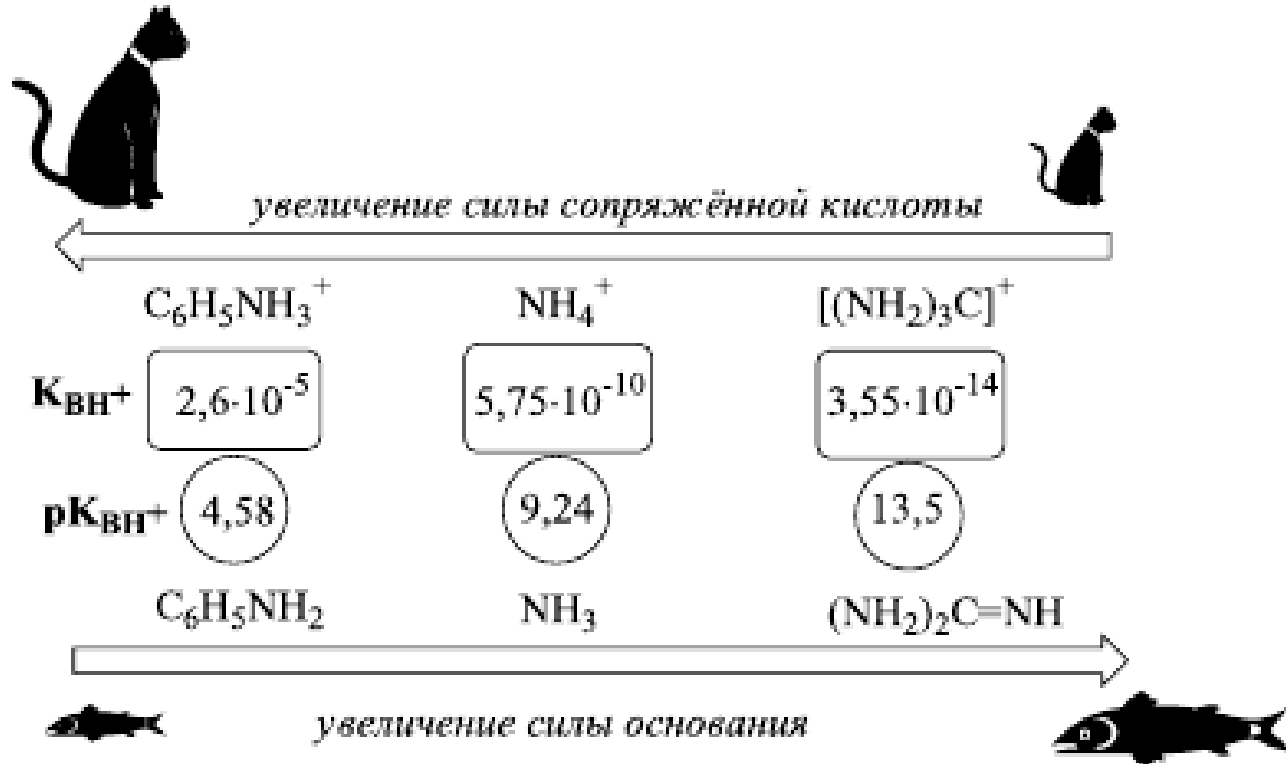




$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

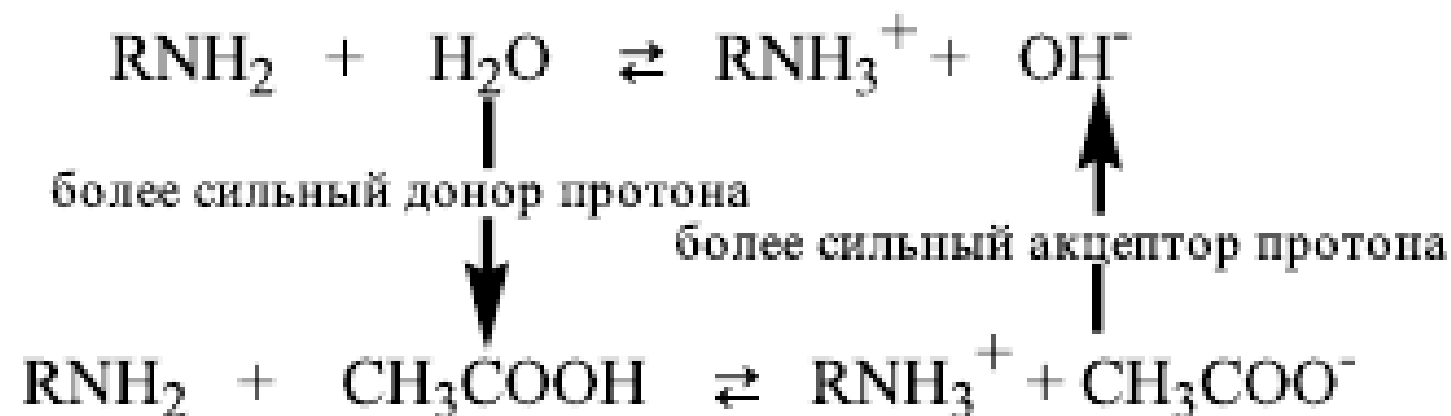


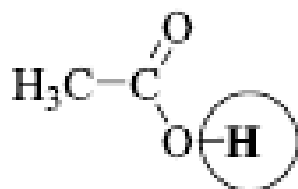
$$K_{BH^+} = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$



Кислотно-основные свойства растворителя

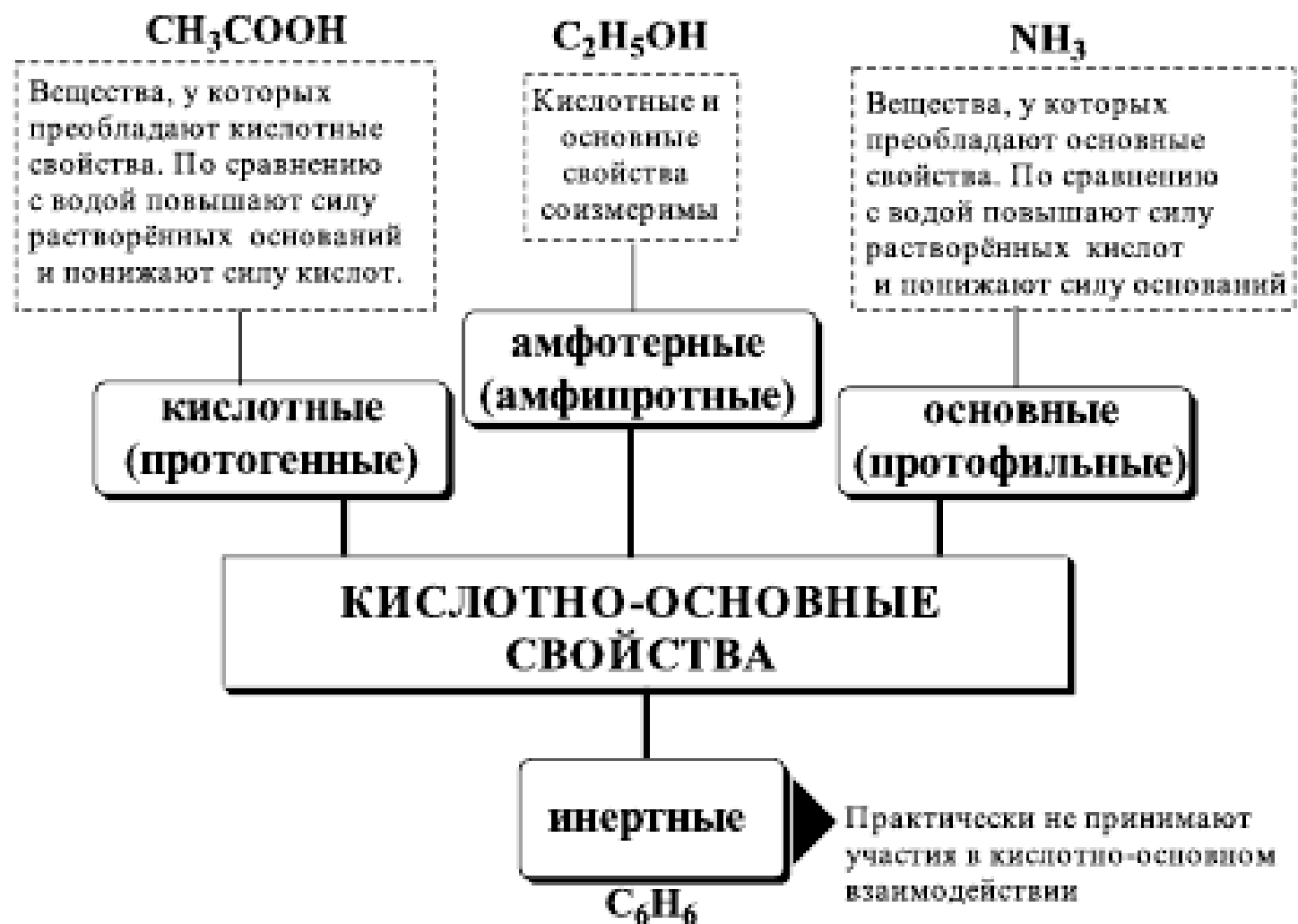
Сила кислоты зависит от природы взаимодействующего с ней основания, а сила основания - от взаимодействующей с ним кислоты. Например, первичный амин в воде является более слабым основанием, чем в уксусной кислоте.





Протонизированным называют атом водорода, связанный с атомом сильно электроотрицательного элемента и способный легко отщепляться от молекулы в виде протона (поэтому иногда его называют «подвижным»).

В зависимости от кислотно-основных свойств растворителя бывают:



Күшті қышқылдардың (негіздердің):

0,1 М HCl (0,1 М NaOH):

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 10^{-1} \quad \text{pH} = 1$$

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 10^{-1} \quad \text{pOH} = 1 \quad \text{pH} = 13$$

Мысал 1. 0.001 М тұз қышқыл ерітіндісінің pH-ын есептеңіз.

Мысал 2. 0,001 М натрий гидроксид ерітіндісінің pH-ын есептеңіз.

Егер ерітіндіде протондардың басқа пайда болатын көздері болмаса немесе оларды ескермеуге болса онда мұндай есептеулерді жүргізуге болады. Концентрлі қышқыл ерітінділерінде ($C \geq 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) судың диссоциация кезінде түзілетін протондарды ескермеуге болады, ал концентрлі емес ерітінділерде судың диссоциациясын ескеру қажет. Рn-ты есептегенде еріткіштің диссоциациясын электрбейтарап теңдеу арқылы ескереді.

В водном растворе сильной кислоты имеются следующие протолитические равновесия:



Если $C_{\text{HA}} > 10^{-6}$ моль/л, то ионами H_3O^+ , образующимися при автопротолизе воды, можно пренебречь. Тогда

$$\boxed{\text{pH} = -\lg C_{\text{HA}}}$$

Если $C_{\text{HA}} < 10^{-6}$ моль/л, то необходимо учесть и те протоны, которые образовались при автопротолизе.

В водном растворе слабой кислоты, наряду с автопротолизом воды, имеется следующее протолитическое равновесие



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

Если кислота достаточно слабая (степень протолиза менее 5%), то можно принять, что $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$. Если не учитывать автопротолиз воды, $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_{\text{HA}})}$$

ПРИМЕР 6. Рассчитайте рН 0.10 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Поскольку в 0.10 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации CH_3COOH $h < 5\%$ (табличные данные), то в хорошем приближении

$$\begin{aligned}[\text{CH}_3\text{COOH}] &= c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.10 \text{ М} \\[\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \\&= \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ М} \\ \text{рН} &= 2.88\end{aligned}$$

Расчет рН растворов слабых оснований. Если степень диссоциации основания в растворе менее 5%, можно считать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна общей концентрации. Поэтому

$$[B^-] = \sqrt{K_B^b c_B}, \quad [H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_B^b c_B}} \quad (2-7)$$

$$pH = pK_w - \frac{pK_B^b}{2} - \frac{pc_B}{2}$$

Для более сильных оснований (степень диссоциации > 5%) допущение о равенстве равновесной концентрации недиссоциированного основания и общей концентрации неправомерно, и вычисления следует проводить по формулам:

$$[B^-] = \frac{-K_B^b + \sqrt{(K_B^b)^2 + 4K_B^b c_B}}{2}$$

$$[H^+] = \frac{2K_w}{-K_B^b + \sqrt{(K_B^b)^2 + 4K_B^b c_B}} \quad (2-8)$$

ПРИМЕР 9. Рассчитайте рН 0.1 М раствора аммиака.

Решение. Степень диссоциации аммиака в $1.0 \cdot 10^{-1}$ М водном растворе меньше 5% (по табличным данным $h = 1.3\%$). Следовательно,

$$[NH_3] \cong c_{NH_3} = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ М}$$

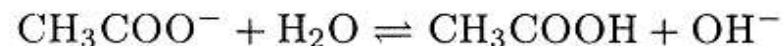
$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{NH_3}^b c_{NH_3}}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}}} = 7.52 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

$$pH = 11.12$$

Тұздар ерітінділерінің рНын есептеу

ПРИМЕР 10. Рассчитайте рН 0.10 М раствора ацетата натрия.

Решение. Константы основности ацетат-иона



в справочных таблицах нет, рассчитаем ее по уравнению (2-1)

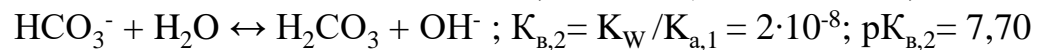
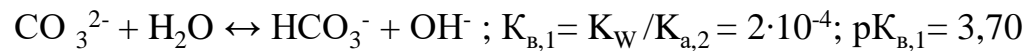
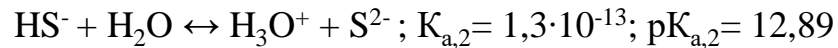
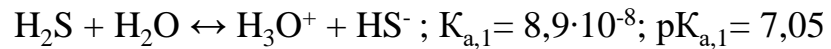
$$K_{\text{CH}_3\text{COO}}^b = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.71 \cdot 10^{-10}$$

Величина константы диссоциации указывает на то, что ацетат-ион — очень слабое основание. В таких случаях, строго говоря, следует учитывать диссоциацию воды. Но поскольку по условию задачи концентрация раствора достаточно велика, диссоциацией воды можно пренебречь и для расчета использовать формулу (2-7):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}}^b \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}}}} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5.71 \cdot 10^{-10} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}}} = 1.32 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{рН} &= 8.83 \end{aligned}$$

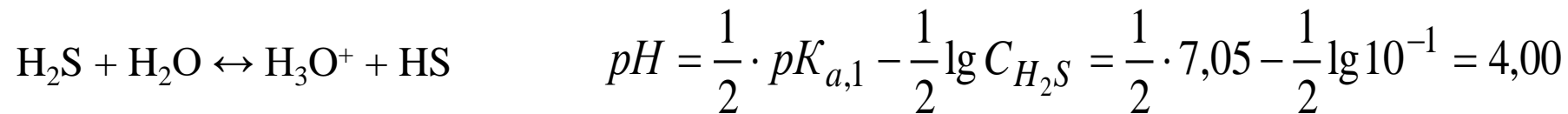
Көп негізді қышқылдар мен негіздердің ерітінділері

Көп негізді протолиттердің протолизі сатылай жүреді, мысалы:

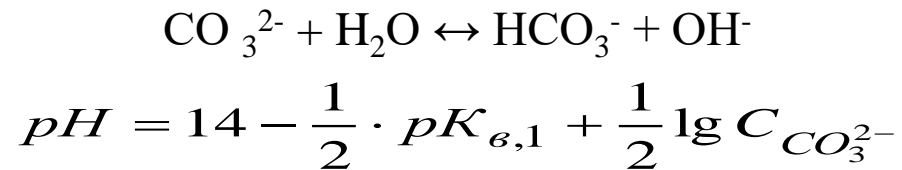


Егер K_1 мен K_2 мәндерінде 1000 еседен артық айырмашылық болса ($K_{a,1}/K_{a,2} > 1000$, не $K_{b,1}/K_{b,2} > 1000$) онда протолиз негізінде бірінші саты бойынша жүреді, келесі реакциялардың жүру дәрежесі өте төмен. Сондықтан келтірілген мысалдарда ерітіндінің рН біртегіздік әлсіз қышқылдар мен әлсіз негіздер үшін қолданылатын теңдіктерімен есептеледі.

Бөлме температурасында қаныққан ерітіндіде $C_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-1}$ моль/л. Ерітіндінің рН анықтайтын теңдік:



Na_2CO_3 ерітіндісіндегі рН анықтайтын реакция:



0,1 М Na_2CO_3 ерітіндісін алсақ:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 3,7 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,60$$

Амфолит ерітінділерінің рНын есептеу

Рассмотрим поведение амфолита HA^- (например, HCO_3^-) в водном растворе.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-]$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \text{ и } K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}, \text{ следовательно:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}}$$

Если $K_{a2}[\text{HA}^-] \gg K_w$, то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{HA}^-]}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}}$$

Если $[\text{HA}^-] \approx C_{\text{HA}^-}$ и $[\text{HA}^-] \gg K_{a1}$, то

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

$$\boxed{\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}}$$

Пример 4.4. Рассчитать pH 0,10 M NaHCO_3 и 0,10 M HCOONH_4

$$1) \text{pH} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,43$$

$$2) \text{pH} = \frac{3,75 + 9,24}{2} = 6,50$$

ПРИМЕР 14. Рассчитайте pH 0.10 M раствора гидрокарбоната натрия.

Решение. В справочных таблицах находим

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a = 4.5 \cdot 10^{-7}; \quad K_{\text{HCO}_3^-}^a = 5.0 \cdot 10^{-11}$$

Поскольку $c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a$ и $K_{\text{HCO}_3^-}^a c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_w$, то концентрацию ионов водорода в 0.10 M растворе гидрокарбоната натрия находим по формуле (2-13):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} = \\ &= \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.0 \cdot 10^{-11}} = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{M} \\ \text{pH} &= 8.32 \end{aligned}$$

Буфер ерітінділерінің рН есептеу

Буфер ерітінділері - әдетте құрамында әлсіз негіз және оның тұздары бар, (мысалы, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) немесе әлсіз негіз және оның тұздары бар қоспа. Мысалы, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ сутек иондарының белгілі концентрациясында. Буфер ерітінділерінің рН мәндері – аз мөлшерде күшті қышқыл немесе сілті қосқаннан және ерітіндіні сұйылтқаннан өзгермейді, ол орта шарттары өзгермейтін жағдайда химиялық процесстер жүргізуге мүмкіндік береді. Буфер ерітіндіге күшті қышқылдың аз мөлшерін қосқанда, күшті қышқылдың сутек иондары әлсіз қышқыл молекулаларымен байланысады, сондықтан бұл ерітіндінің қышқылдығы бірден жоғарыламайды. Егер буфер ерітіндіге аз мөлшерде сілті қосса, онда оның гидроксил иондары әлсіз қышқылдың сутек иондарымен су молекуласына байланысады. Тәжірибеде буферлік ерітінділер сумен сұйылтса да өз қышқылдығын өзгертпейді. Ол, былай түсіндіріледі: әлсіз қышқылдың диссоциация дәрежесі сұйылтқанда көбейеді және сутек иондарының концентрациясы іс жүзінде тұрақты болып қалады.

Буфер ерітінділер химия тәжірибесінде кеңінен қолданылады, ол түрлі организмдердің өмір сүру процесінде маңызды роль атқарады. Көптеген өмір сүру процестер тек рН-тың белгілі мәнінде ғана жүреді. Тірі ағзада рН тұрақтылығы табиғи буферлік қоспалармен ұсталады (мысалы, адам ағзасында фосфаттық буферлік қоспалар $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, карбонатты буферлік қоспа $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ бар). Буфер қоспалар аналитикалық химияда және өндірісте кеңінен қолданылады: сапалық таңдаудың жүйелік әдістерінде аналитикалық топтарды бөлгенде, бөлек иондарды тапқанда және шығарғанда, сирек элементтерді бөлгенде, шикізатты флотациямен байытқанда және т.б.

Буферлік қоспадан түзілетін рН көлемін теориялық есептейді.

Қышқылдық буфер ($\text{HAc} + \text{NaAc}$, $\text{HCN} + \text{NaCN}$)	Негіздік буфер ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)
$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HA}} \cdot C_{\text{HA}}}{C_{\text{m}}}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} - \lg \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{c}}}$	$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{B}} \cdot C_{\text{B}}}{C_{\text{T}}}$ $\text{pOH} = \text{p}K_{\text{B}} - \lg \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{T}}}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{w}} - \text{p}K_{\text{B}} + \lg \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{c}}}$

ПРИМЕР 18. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из 0.10 М уксусной кислоты и 0.10 М ацетата натрия.

Решение. Здесь выполняются все условия, позволяющие применить формулу (2-14) (уксусная кислота — слабая кислота, концентрации кислоты и сопряженного основания достаточно высоки). Поэтому

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{c_{\text{CH}_3\text{COONa}}} = \\ &= 1.75 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1.0 \cdot 10^{-1}}{1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ М} \\ \text{рН} &= 4.76 \end{aligned}$$

ПРИМЕР 19. Рассчитайте рН буферного раствора, состоящего из 0.10 М аммиака и 0.20 М хлорида аммония.

Решение. По формуле (2-14) находим

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_{\text{NH}_4^+}^a \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{NH}_4^+}}{K_{\text{NH}_3}^b c_{\text{NH}_3}} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-14} \cdot 2.0 \cdot 10^{-1}}{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.13 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{рН} &= 8.96 \end{aligned}$$

Задачи

1. Рассчитайте pH:
 - а) 0.01 М раствора уксусной кислоты;
 - б) 0.20 М раствора бензойной кислоты;
 - в) 1.00 М раствора муравьиной кислоты;
 - г) 0.01 М раствора муравьиной кислоты.
2. Рассчитайте pH:
 - а) 0.10 М раствора сернистой кислоты;
 - б) 0.10 М раствора мышьяковой кислоты;
 - в) 0.0010 М раствора мышьяковистой кислоты;
 - г) 0.010 М раствора пероксида водорода.
3. Рассчитайте pH 0.20 М раствора хлорида аммония.
4. Рассчитайте pH 0.10 М раствора нитрата метиламмония.
5. Рассчитайте pH 0.10 М раствора хлорида анилина.
8. Рассчитайте pH 0.0100 М водных растворов:
 - а) фосфорной кислоты;
 - б) дигидрофосфата натрия;
 - в) гидрофосфата натрия;
 - г) фосфата натрия.
9. Рассчитайте равновесные концентрации иона гидроксония, гидротартрата и тартрата в 0.10 М растворе винной кислоты.
10. Рассчитайте концентрацию уксусной кислоты в винном уксусе (pH 2.80), полагая, что кислотность определяется только уксусной кислотой.
11. Имеется образец лимонного сока с pH 2,00. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты, полагая, что только она создает кислотность сока.
12. Рассчитайте pH раствора 0.020 М раствора ацетата натрия.
13. Рассчитайте pH 0.2 М раствора пиридина.
14. Рассчитайте pH 0.02 М раствора диэтиламина.
15. Рассчитайте pH 1.0 М раствора мочевины.
16. Рассчитайте pH 0.10 М раствора гидроксида бария.
17. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0.2000 г гидразина в 100 мл воды.
18. Рассчитайте pH раствора, содержащего 5.0 г/л гидроксиламина.
19. Рассчитайте pH $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора гидроксида кальция.
20. Рассчитайте pH 0.010 М раствора гидрокарбоната натрия.
21. Рассчитайте pH 0.010 М раствора цианида аммония.
22. Рассчитайте pH 1 М раствора сульфида аммония.
23. Рассчитайте pH 0.050 М раствора гидрофосфата натрия.
24. Рассчитайте pH 0.20 М раствора дигидрофосфата натрия.
25. Рассчитайте pH 0.10 М раствора гидроарсената натрия.
26. Рассчитайте pH раствора, содержащего 0.1 М уксусной кислоты и 0.2 М ацетата натрия.

32. Рассчитайте pH раствора, приготовленного из:
- а) 200.0 мл 0.010 М фосфата натрия и 100.0 мл 0.020 М гидрофосфата натрия;
 - б) 200.0 мл 0.020 М гидрофосфата натрия и 100.0 мл 0.020 М дигидрофосфата натрия;
 - в) 200.0 мл 0.020 М дигидрофосфата натрия и 100.0 мл 0.10 М фосфорной кислоты.