4. Состояние солей в водных растворах

Амфолиты. Кислые соли. Примеры: $NaHCO_3$, NaH_2PO_4

Кислота: $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^-$

Основание: $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$

Формулы для расчета pH кислых солей:

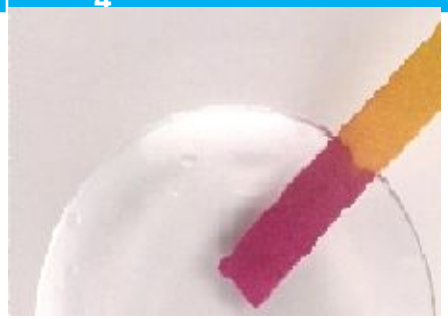
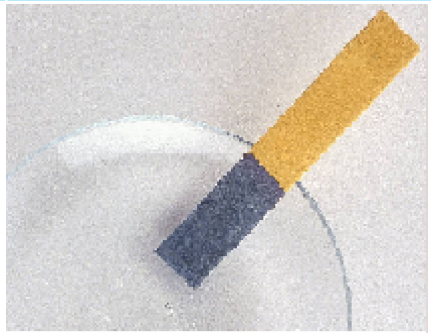
для $NaHCO_3$: $[H^+] = \sqrt{Ka_1 \cdot Ka_2}$

для Na_2HPO_4: $[H^+] = \sqrt{Ka_2 \cdot Ka_3}$

для NaH_2PO_4: $[H^+] = \sqrt{Ka_1 \cdot Ka_2}$

Гидролизующиеся соли

ГИДРОЛИЗ – реакция взаимодействия солей с водой

-	по катиону	по аниону
NaCl	**NH_4Cl**	**CH_3COONa**
		
pH = 7	**pH<7**	**pH>7**
	$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + \mathbf{H^+}$	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + \mathbf{OH^-}$

Соль, которая подвергается гидролизу и по аниону и по катиону:

$(CH_3COO)\ NH_4$

Соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием

pH ≈ 7

Кислотность раствора зависит от соотношения силы образующихся в ходе гидролиза слабой кислоты и слабого основания

	$(CH_3COO)\ NH_4 + H_2O \rightleftarrows$	$CH_3COOH + NH_4OH$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_a}{K_b}}$$

$$pH = 7 + 1/2\ pK_a - 1/2\ pK_b$$

$$K_a(CH_3COOH) = 1{,}74 \cdot 10^{-5} \quad K_b(NH_4OH) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}\frac{1{,}74 \cdot 10^{-5}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{10^{-14} \cdot 0{,}97} = 0{,}98 \cdot 10^{-7}\ \text{моль/л}$$

pH ≈ 7

Кислотно-основные буферные растворы

Кислотно-основная буферная система используется для поддержания постоянного уровня pH. Кислотно-основный буфер – смесь слабого протолита и его соли.

Название буферной системы	Компоненты буферной системы	Состав сопряженной кислотно-основной пары	Область буфериро вания
карбонатная буферная система	$\mathbf{H_2CO_3 + HCO_3^-}$	H_2CO_3 – слабая кислота; HCO_3^- – сопряженное основание (анион соли)	**5,4 – 7,4**
	$\mathbf{HCO_3^- + CO_3^{2-}}$	HCO_3^- – слабая кислота; CO_3^- – сопряженное основание (анион соли)	**9,3 – 11,3**
аммиачная буферная система	$\mathbf{NH_4OH + NH_4^+}$	NH_4OH – слабое основание; NH_4^+ – сопряженная кислота (катион соли)	**8,2 – 10,2**
фосфатная буферная система	$\mathbf{H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}}$	$H_2PO_4^-$ – слабая кислота $H_2PO_4^-$ – сопряженное основание (анион соли)	**4,8 – 8,0**
ацетатная буферная система	$\mathbf{CH_3COOH + CH_3COO^-}$	CH_3COOH – слабая кислота CH_3COO^- – сопряженное	**3,8 – 6,3**

Сущность буферного действия на примере кислой буферной смеси:

$$\left\{ \begin{array}{l} CH_3COOH \\ CH_3COONa \end{array} \right\}$$

При добавлении к раствору кислоты:

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftarrows CH_3COOH + \mathbf{H_2O}$$

При добавлении к раствору щелочи:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + \mathbf{H_2O}$$

Расчет pH буферных растворов:

Кислые буферные растворы	Основные буферные растворы

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c(кисоты)}{c(соли)}$$

$$pH = pK_a + lg\frac{c(соли)}{c(кислоты)}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{c(основания)}{c(соли)}; [H_3O^+] = \frac{K_W}{K_b}\frac{c(соли)}{c(основания)}$$

$$pH = pK_W - pK_b + lg\frac{c(основания)}{c(соли)}$$

Вычислить pH раствора, полученного сливанием 20 мл 0,015 М раствора нитрита натрия и 15 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,010 моль экв./л.

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2;$$

В зависимости от соотношения количества моль эквивалентов сливаемых компонентов в растворе могут получиться: 1) смесь $NaNO_2$ и HNO_2 (буферный раствор); 2) смесь кислот HNO_2 и H_2SO_4; 3) только слабая кислота HNO_2. Рассчитаем количества моль эквивалентов сливаемых веществ:

$$n(NaNO_2) = \frac{c(NaNO_2)\cdot V(NaNO_2)}{1000} = \frac{0{,}015\cdot 20}{1000} = 0{,}3\cdot 10^{-3}\ \text{моль экв/л}$$

$$n(\frac{1}{2}H_2SO_4) = \frac{c(\frac{1}{2}H_2SO_4)\cdot V(H_2SO_4)}{1000} = \frac{0{,}010\cdot 15}{1000} = 0{,}15\cdot 10^{-3}\ \text{моль экв/л}$$

$$[H^+] = K_a(HNO_2)\frac{n(HNO_2)}{n(NaNO_2)} = 5{,}1\cdot 10^{-4}\cdot\frac{0{,}15\cdot 10^{-3}}{0{,}15\cdot 10^{-3}} = 5{,}1\cdot 10^{-4}\ \text{моль / л}$$

$$pH = -\lg\left[H^+\right] = -\lg\left[5{,}1\cdot 10^{-4}\right] = 3{,}3$$

Свойства буферных растворов

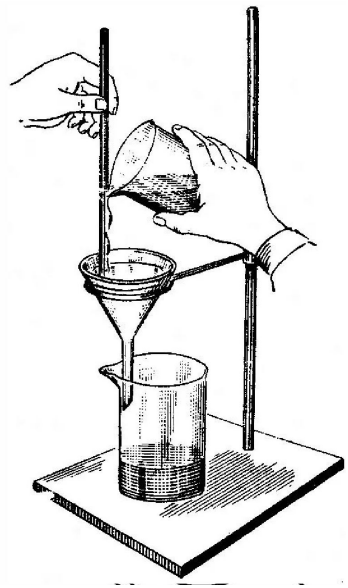
- ✔ Значение pH буферного раствора остается неизменным при разбавлении;
- ✔ При добавлении кислот или щелочей к буферным растворам их значение pH изменяется мало.
- ✔ Каждый буферный раствор характеризуется своей ***буферной емкостью***, которая определяется количеством моль эквивалентов сильной кислоты или сильного основания, которые нужно добавить к буферному раствору для изменения его pH на единицу.
- ✔ Для каждой буферной системы характерна определенная ***область буферирования*** – интервал значений pH, в котором данная буферная система может поддерживать постоянное значение pH.
  Как правило, область буферирования равна $pK_a \pm 1$.

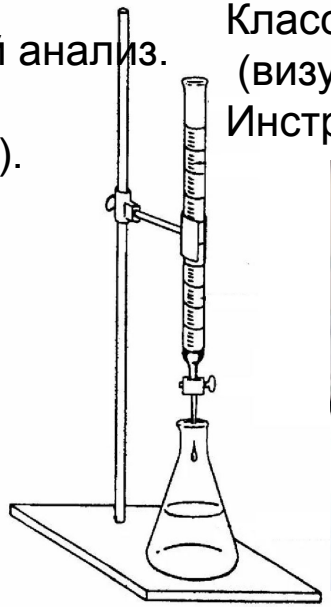
Формулы для расчета концентрации ионов H^+ в растворах протолитов

Тип протолита	Расчетные формулы
сильные кислоты/основания, $K_{a(b)} > 10^{-2}$	$[H^+] = c(f_{\text{экв}}\ \text{кисл})$; $[OH^-] = c(f_{\text{экв}}\text{осн})$
слабые одноосновные кислоты/основания $K_{a(b)} < 10^{-2}$	$[H^+] = \sqrt{K_a c_{\text{кисл}}}$, $[OH^-] = \sqrt{K_b c_{\text{основ}}}$
слабые многоосновные кислоты (H_3PO_4)	$[H^+] \approx \sqrt{K_{a1} c_{\text{кисл}}}$
соли кислые (NaH_2PO_4)	
соли гидролизующиеся (CH_3COONa, NH_4Cl)	

Количественный анализ

Гравиметрический метод – весовой анализ. Основан на точном определении массы вещества (как правило, иона).

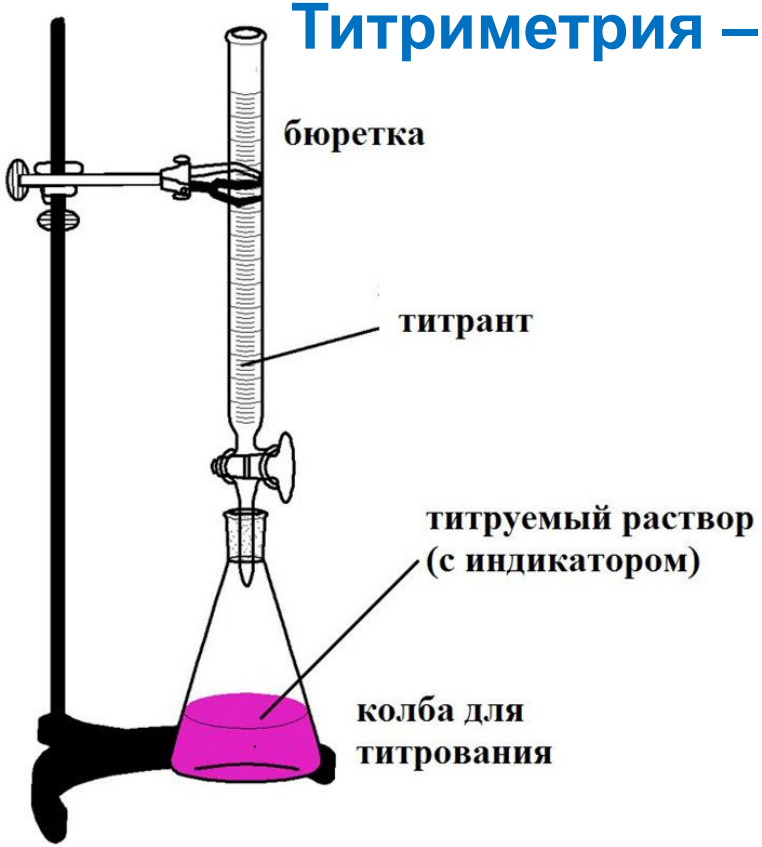




Титриметрия:
Классические методы титриметрии (визуальная индикация КТТ)
Инструментальная индикация КТТ

Инструментальные методы прямого количественного определения, основанные на регистрации функциональной зависимости какого-либо свойства определяемого вещества от его концентрации.

Титриметрия – объемный метод анализа



Измеряют объем ***стандартного*** раствора (***титранта***), пошедшего на его химическую реакцию с определяемым веществом

Титрованием называется процесс последовательного прибавления титранта (его концентрация точно известна) к раствору определяемого вещества до того момента, когда титрант полностью прореагирует с определяемым веществом. Таким образом, в точке эквивалентности количество определяемого вещества эквивалентно количеству титранта.