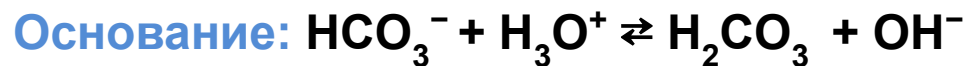
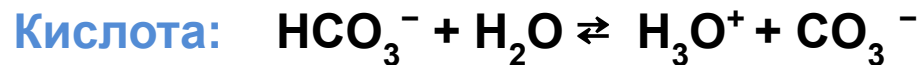


4. Состояние солей в водных растворах

Амфолиты. Кислые соли. Примеры: NaHCO_3 , NaH_2PO_4



Формулы для расчета pH кислых солей:

для NaHCO_3 : $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$

для Na_2HPO_4 : $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$

для NaH_2PO_4 : $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$



Гидролизующиеся соли

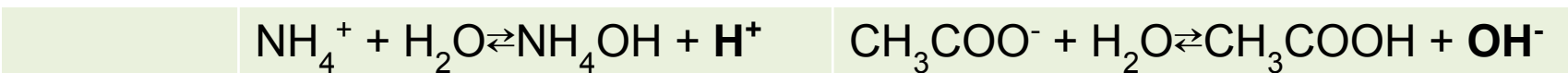
ГИДРОЛИЗ – реакция взаимодействия солей с водой

-	по катиону	по аниону
---	------------	-----------

NaCl	NH ₄ Cl	CH ₃ COONa
------	--------------------	-----------------------



pH = 7	pH < 7	pH > 7
--------	--------	--------

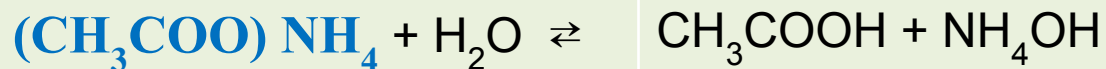


Соль, которая подвергается гидролизу и по аниону и по катиону:



Соль, образованная слабой кислотой и слабым основанием
 $\text{pH} \approx 7$

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



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_a}{K_b}} \quad \text{pH} = 7 + 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \text{p}K_b$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

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

$$\text{pH} \approx 7$$



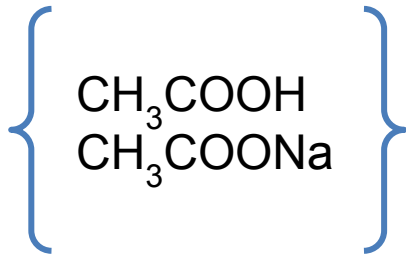
Кисотно-основные буферные растворы

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

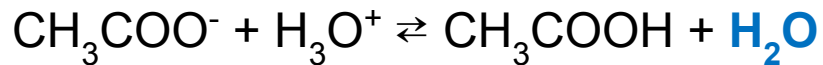
Название буферной системы	Компоненты буферной системы	Состав сопряженной кислотно-основной пары	Область буферирования
карбонатная буферная система	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$	H_2CO_3 – слабая кислота; HCO_3^- – сопряженное основание (анион соли)	5,4 – 7,4
	$\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	HCO_3^- – слабая кислота; CO_3^{2-} – сопряженное основание (анион соли)	9,3 – 11,3
аммиачная буферная система	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4^+$	NH_4OH – слабое основание; NH_4^+ – сопряженная кислота (катион соли)	8,2 – 10,2
фосфатная буферная система	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}$	H_2PO_4^- – слабая кислота HPO_4^{2-} – сопряженное основание (анион соли)	4,8 – 8,0
ацетатная буферная система	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	CH_3COOH – слабая кислота CH_3COO^- – сопряженное	3,8 – 6,3



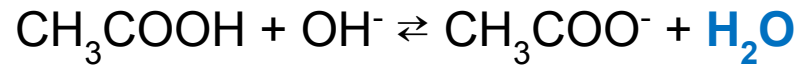
Сущность буферного действия на примере кислой буферной смеси:



При добавлении к раствору кислоты:



При добавлении к раствору щелочи:



Расчет pH буферных растворов:

Кислые буферные растворы

Основные буферные растворы

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{кислоты})}{c(\text{соли})}$$

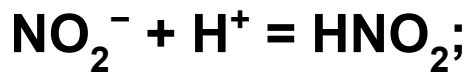
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{соли})}{c(\text{кислоты})}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c(\text{основания})}{c(\text{соли})}; [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_b} \frac{c(\text{соли})}{c(\text{основания})}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \lg \frac{c(\text{основания})}{c(\text{соли})}$$



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.



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:

$$n(\text{NaNO}_2) = \frac{c(\text{NaNO}_2) \cdot V(\text{NaNO}_2)}{1000} = \frac{0,015 \cdot 20}{1000} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л}$$

$$n\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{c\left(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4\right) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} = \frac{0,010 \cdot 15}{1000} = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль экв/л}$$

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HNO}_2) \frac{n(\text{HNO}_2)}{n(\text{NaNO}_2)} = 5,1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,15 \cdot 10^{-3}}{0,15 \cdot 10^{-3}} = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

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



Свойства буферных растворов

- ✓ Значение рН буферного раствора остается неизменным при разбавлении;
- ✓ При добавлении кислот или щелочей к буферным растворам их значение рН 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 рН на единицу.
- ✓ Для каждой буферной системы характерна определенная *область буферирования* – интервал значений рН, в котором данная буферная система может поддерживать постоянное значение рН. Как правило, область буферирования равна $pK_a \pm 1$.



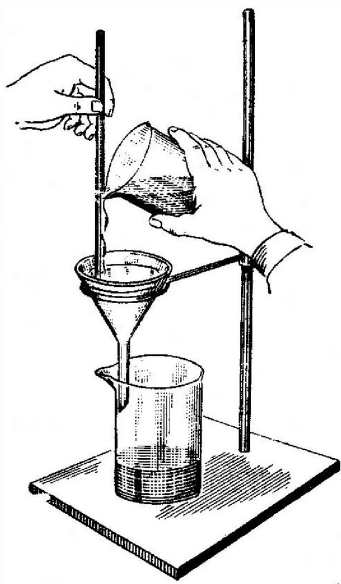
Формулы для расчета концентрации ионов H^+ в растворах протолитов

Тип протолита	Расчетные формулы
сильные кислоты/основания, $K_{a(b)} > 10^{-2}$	$[H^+] = c(f_{\text{ЭКВ}} \text{ КИСЛ}); \quad [OH^-] = c(f_{\text{ЭКВ}} \text{ ОСН})$
слабые одноосновные кислоты/основания $K_{a(b)} < 10^{-2}$	$[H^+] = \sqrt{K_a c_{\text{КИСЛ}}}, \quad [OH^-] = \sqrt{K_b c_{\text{ОСНОВ}}}$
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)	



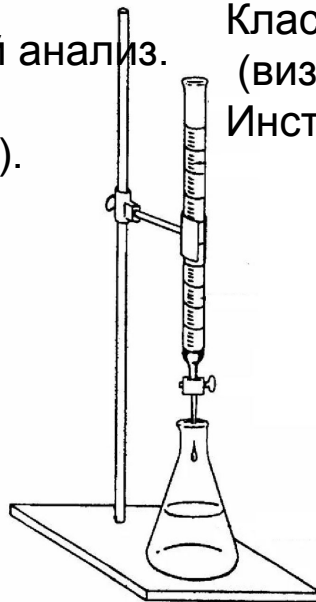
Количественный анализ

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



Титриметрия:

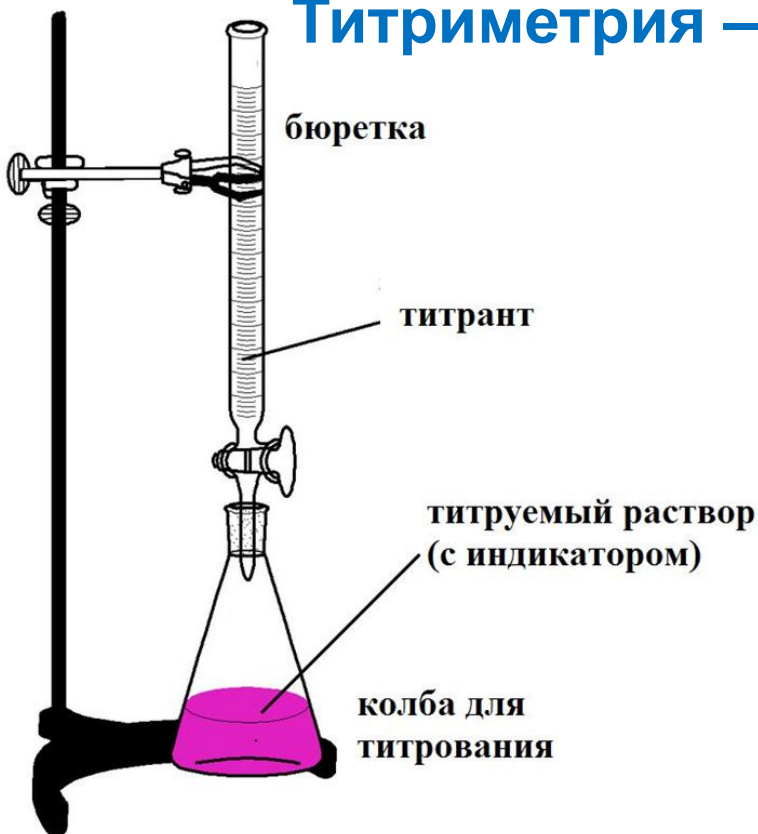
Классические методы титриметрии (визуальная индикация КТТ)
Инструментальная индикация КТТ



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.

