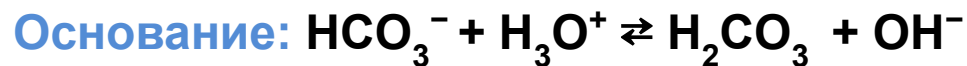
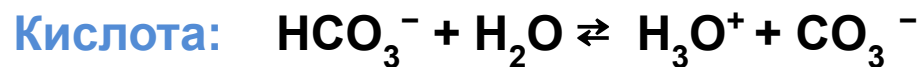


## 4. Состояние солей в водных растворах

Амфолиты. Кислые соли. Примеры:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$



Формулы для расчета pH кислых солей:

для  $\text{NaHCO}_3$ :  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$

для  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a2} \cdot K_{a3}}$

для  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ :  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$

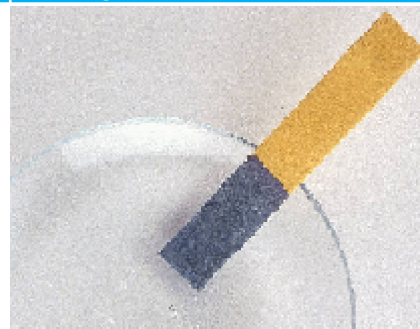


## Гидролизующиеся соли

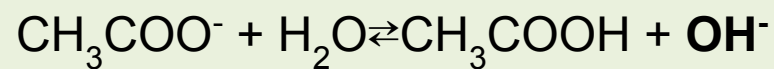
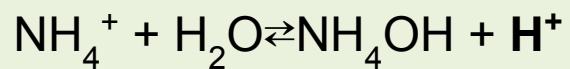
ГИДРОЛИЗ – реакция взаимодействия солей с водой

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

NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub> COONa
------	--------------------	-----------------------



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

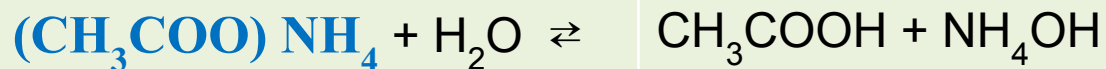


Соль, которая подвергается гидролизу и по аниону и по катиону:



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



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

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

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

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



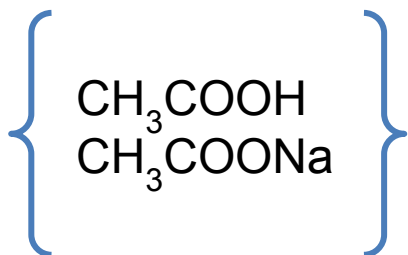
# Кисотно-основные буферные растворы

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

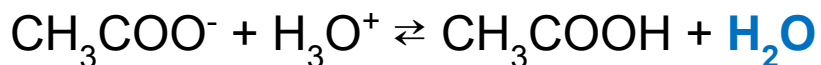
Название буферной системы	Компоненты буферной системы	Состав сопряженной кислотно-основной пары	Область буферирования
<b>карбонатная буферная система</b>	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$	$\text{H}_2\text{CO}_3$ – слабая кислота; $\text{HCO}_3^-$ – сопряженное основание (анион соли)	<b>5,4 – 7,4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



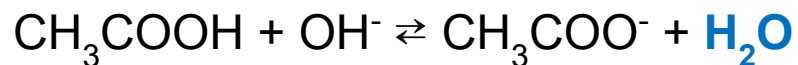
## Сущность буферного действия на примере кислой буферной смеси:



При добавлении к раствору кислоты:



При добавлении к раствору щелочи:



## Расчет pH буферных растворов:

Кислые буферные растворы

Основные буферные растворы

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

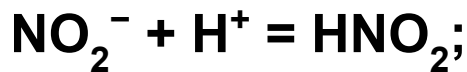
$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c(\text{основания})}{c(\text{соли})}; [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{K_b} \frac{c(\text{соли})}{c(\text{основания})}$$

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

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



**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  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{HNO}_2$  (буферный раствор); 2) смесь кислот  $\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3) только слабая кислота  $\text{HNO}_2$ .**

**Рассчитаем количества моль эквивалентов сливаемых веществ:**

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

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

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

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



## 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

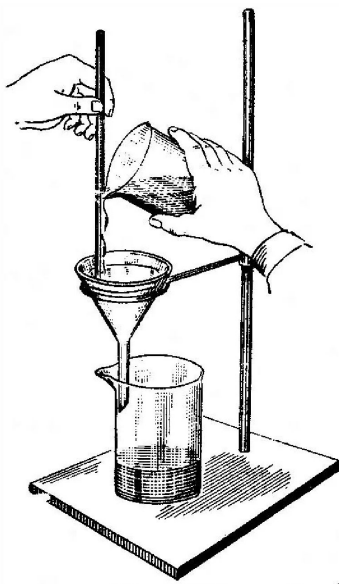
Тип протолита	Расчетные формулы
<b>сильные кислоты/основания, <math>K_{a(b)} &gt; 10^{-2}</math></b>	$[H^+] = c(f_{\text{ЭКВ КИСЛ}}); \quad [OH^-] = c(f_{\text{ЭКВ ОСН}})$
<b>слабые одноосновные кислоты/основания <math>K_{a(b)} &lt; 10^{-2}</math></b>	$[H^+] = \sqrt{K_a c_{\text{КИСЛ}}}, \quad [OH^-] = \sqrt{K_b c_{\text{ОСНОВ}}}$
<b>слабые многоосновные кислоты (<math>H_3PO_4</math>)</b>	$[H^+] \approx \sqrt{K_{a1} c_{\text{КИСЛ}}}$
<b>соли кислые (<math>NaH_2PO_4</math>)</b>	
<b>соли гидролизующиеся (<math>CH_3COONa, NH_4Cl</math>)</b>	





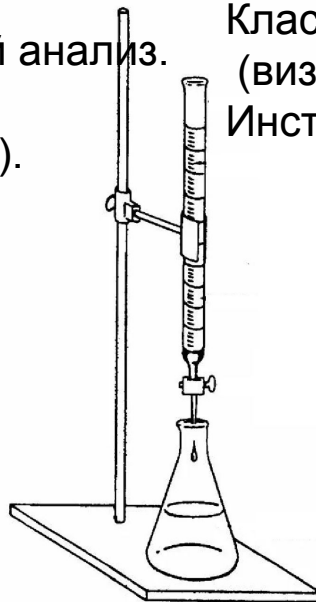
# Количественный анализ

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



**Титриметрия:**

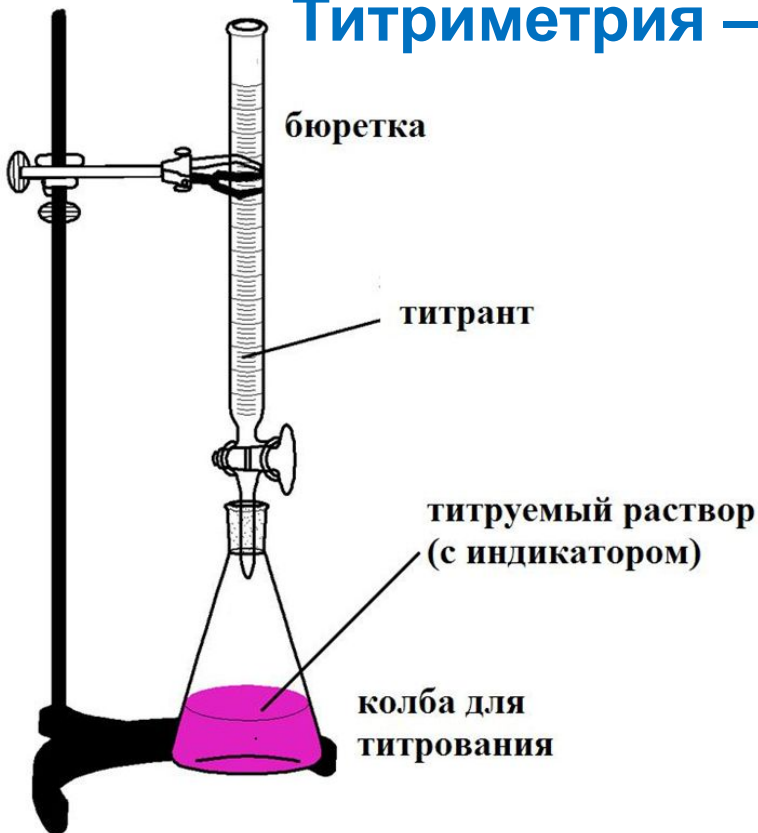
Классические методы титриметрии (визуальная индикация КТТ)  
Инструментальная индикация КТТ



**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.

