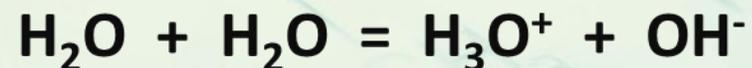
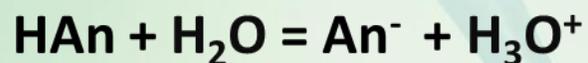


• Химические равновесия в растворах

1. Кислотно-основное (протолитическое) взаимодействие



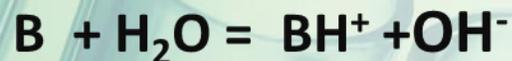
$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ - ионное произведение воды, 10^{-14}



An^- - сопряженное основание

$K_a(\text{HAn}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}$ – константа кислотности

$K'_b(\text{An}^-) = K_w / K_a(\text{HAn})$ - константа основности



BH^+ - сопряженная кислота

$K_b(\text{B}) = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ – константа основности

$K'_a(\text{BH}^+) = K_w / K_b(\text{B})$ - константа кислотности

Расчет концентрации ионов водорода

1. В растворах сильных кислот и оснований

Кислота $[H^+] \approx C(HAn)$

Основание $[OH^-] \approx C(KtOH)$

Пример.

Рассчитать рН в растворе 0,01 М HCl.

HCl – сильная кислота, следовательно, $[H^+] = c(HCl) = 0,01$ моль/л.

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = 2$$

2. В растворах слабых кислот и оснований

Одноосновные кислоты (HAn)

$$K_a(\text{HAn}) = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}; \quad [\text{H}^+] = [\text{An}^-]; \quad [\text{HAn}] = C(\text{HAn}) - [\text{H}^+]; \quad C(\text{HAn}) > [\text{H}^+]; \quad [\text{H}^+]^2 = K_a(\text{HAn}) C(\text{HAn})$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{HAn}) \cdot C(\text{HAn})}$$

Многоосновные кислоты (H_nAn)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} C(\text{H}_n\text{An})}$$

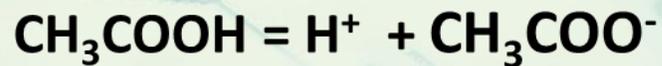
Основания

$$K_b(\text{B}) = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-] \quad [\text{OH}^-]^2 = K_b(\text{B}) \cdot C(\text{B})$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{B}) \cdot C(\text{B})} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b(\text{B}) \cdot C(\text{B})}}$$

Пример. Рассчитать pH в 0,1M растворе CH_3COOH .

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} .$$



$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) C(\text{CH}_3\text{COOH})$$

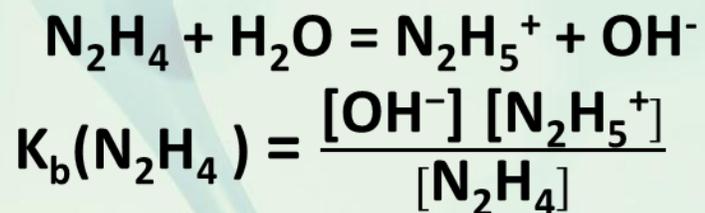
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} .$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3 - 0,12 = 2,88$$

Зная величину рН, можно рассчитать константу кислотности (основности)

Пример.

Рассчитать константу основности раствора гидразина с концентрацией 0,5 моль/л и рН = 10,83.



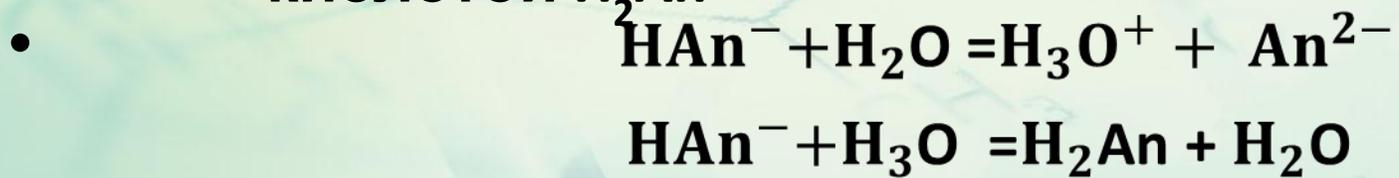
$$\text{pOH} = 14 - 10,83 = 3,17; \quad [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3,17} = 6,76 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4] = 0,5 - 6,76 \cdot 10^{-4} = 0,49 \text{ моль/л.}$$

$$K_b(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{[\text{OH}^-] [\text{N}_2\text{H}_5^+]}{[\text{N}_2\text{H}_4]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{N}_2\text{H}_4]} = \frac{(6,76 \cdot 10^{-4})^2}{0,49} = 9,3 \cdot 10^{-7} .$$

3. В растворах кислых солей типа NaHAn (амфолитов)

Для соли, образованной двухосновной кислотой H_2An



$$[\text{H}^+] \neq [\text{An}^{2-}], \quad [\text{H}^+] = [\text{An}^{2-}] - [\text{H}_2\text{An}],$$

$$[\text{An}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HAn}^-]}{[\text{H}^+]}; \quad [\text{H}_2\text{An}] = \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HAn}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{K_{a1}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}(\text{H}_2\text{An})K_{a2}(\text{H}_2\text{An})}$$

•
Для соли, образованной трехосновной кислотой H_3An :
Если соль образована по первой степени диссоциации
кислоты,

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}(H_3An)K_{a_2}(H_3An)};$$

Если соль образована по второй степени диссоциации
кислоты,

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_2}(H_3An)K_{a_3}(H_3An)};$$

Примеры.

Рассчитать pH в водном растворе NaHCO_3 .

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}, K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5,0 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9},$$
$$\text{pH} = 9 - 0,67 = 8,33$$

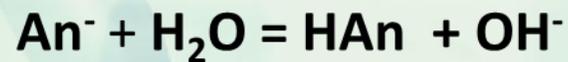
Рассчитать pH в водных растворах NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

$$K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}; K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}; K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) K_2(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \sqrt{7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}} = 2,1 \cdot 10^{-6},$$
$$\text{pH} = 6 - 0,32 = 5,68$$

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) K_3(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 5,0 \cdot 10^{-13}} = 1,76 \cdot 10^{-11},$$
$$\text{pH} = 11 - 0,25 = 10,75$$

- **4. В растворах гидролизующихся солей**
Соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (CH₃COONa).



$$K = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}(\text{HAn})} = K'_{\text{b}}(\text{An}^-)$$

$$[\text{An}^-] = C(\text{KtAn}); \quad [\text{OH}^-] = [\text{HAn}]; \quad K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C(\text{KtAn})} ;$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}} C(\text{KtAn})} = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} C(\text{KtAn})}{K_{\text{a}}(\text{HAn})}} = \sqrt{K'_{\text{b}}(\text{An}^-) C(\text{An}^-)} ; \quad [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{w}} K_{\text{a}}(\text{HAn})}{C(\text{KtAn})}}$$

• Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (NH_4Cl)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w C(\text{KtAn})}{K_b(\text{KtOH})}}$$

Соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a(\text{HAn})}{K_b(\text{KtOH})}}$$

Примеры.

Рассчитать pH в 0,1 М растворе CH_3COONa .

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5} .$$



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1,32 \cdot 10^{-9} .$$

$$\text{pH} = 9 - 0,12 = 8,88$$

Рассчитать pH в 0,1М растворе NH_4Cl .

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$$



$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w c(\text{NH}_4\text{Cl})}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 6 - 0,88 = 5,12$$

• Рассчитайте pH 0,01 М раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

$$K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_b(\text{NH}_4\text{OH})}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-14} .$$

$$\text{pH} = 7$$

5. Буферные растворы

Слабая кислота и ее соль с сильным основанием ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HAn}) \frac{C(\text{HAn})}{C(\text{KtAn})}$$

Слабое основание и его соль с сильной кислотой ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{KtOH}) \frac{C(\text{KtOH})}{C(\text{KtAn})}$$

Смесь кислых солей ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$)

$$[\text{H}^+] = K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \frac{C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{C(\text{Na}_2\text{HPO}_4)}$$

Примеры.

Рассчитать pH в растворах, состоящих из:

1. 0,05 М NH_4OH 0,05 М NH_4Cl . $K_b(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$

2. 0,1 М NaH_2PO_4 и 0,05 М Na_2HPO_4 .

$K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-13}$

$$1. [\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_4\text{OH}) \frac{C(\text{NH}_4\text{OH})}{C(\text{NH}_4\text{Cl})} = 1,75 \cdot 10^{-5} \frac{0,05}{0,05} = 1,75 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 14 - 4,76 = 9,24;$$

$$2. [\text{H}^+] = K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) \frac{C(\text{NaH}_2\text{PO}_4)}{C(\text{Na}_2\text{HPO}_4)} = 6,2 \cdot 10^{-8}; \quad \frac{0,1}{0,05} = 2, \quad \text{pH} = 8 - 1,1 = 6,9$$

Задача 1.

Рассчитать pH в 0,1 М растворе муравьиной кислоты.

$$K_a(\text{НСООН}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

Задача 2.

Рассчитать pH в 0,1 М растворе фторида натрия (NaF).

$$K_a(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}$$

Задача 3.

Рассчитать pH в растворе, состоящем из 0,02 М CH_3COOH и 0,01М CH_3COONa

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$