

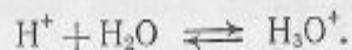
4. Кислотно-основные равновесия

4.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ И pH РАСТВОРОВ

4.1.1. Электролитическая диссоциация воды

Основным растворителем, применяемым в практике анализа, является вода. Вода — очень слабый электролит, диссоциирующий на H^+ - и OH^- -ионы лишь в незначительной степени. Ион H^+ находится в гидратированном состоянии и существует в виде иона гидроксония H_3O^+ (точнее, в виде гидратированного иона

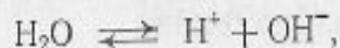
гидроксония):



Следовательно, уравнение диссоциации воды имеет вид:



Однако чаще его пишут в упрощенном виде:



где под ионом H^+ понимают ион гидроксония H_3O^+ .

Применяя закон действующих масс к этому уравнению, получим:

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}} = K_d$$

Так как вода очень слабый электролит, в чистой воде активности ионов H^+ и OH^- практически равны их концентрациям. Тогда, при 298 К

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}. \quad (4.1)$$

Численное значение K_d определено экспериментально различными методами.

4.1.2. Ионное произведение воды

В уравнении (4.1) концентрация недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ — величина практически постоянная, численно равная общей концентрации воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$. Общую концентрацию воды можно рассчитать:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}} = 997/18,02 = 55,37 \text{ моль/л.}$$

Здесь 997 — масса 1 л воды (при $T = 298 \text{ K}$), г; 18,02 — молярная масса воды, моль/л.

Преобразуем уравнение (4.1):

$$K_d [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-].$$

В левой части уравнения имеем произведение двух постоянных величин. Следовательно, это произведение тоже величина постоянная. Обозначив эту постоянную K_b , получим:

$$K_b = K_d C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,37 = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Отсюда следует, что

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_b = 1,0 \cdot 10^{-14}. \quad (4.2)$$

Константа K_b носит название *ионное произведение воды*.

Ионное произведение воды равно произведению концентраций ионов H^+ и OH^- и является величиной постоянной при по-

стоянной температуре. При повышении температуры K_w увеличивается:

T, K	273	298	333	373
$K_w \cdot 10^{-14}$	0,11	1,0	9,55	55

Из уравнения (4.2) следует, что в любом водном растворе кроме ионов данного электролита присутствуют как ионы H^+ , так и OH^- . Концентрация ионов H^+ и OH^- не может изменяться независимо друг от друга. Данному значению H^+ соответствует точно определенное значение OH^- . Концентрации ионов H^+ и OH^- могут быть рассчитаны друг через друга:

$$[H^+] = K_w / [OH^-]; \quad [OH^-] = K_w / [H^+]. \quad (4.3)$$

В чистой воде концентрации ионов H^+ и OH^- равны:

$$[H^+] = [OH^-]. \quad (4.4)$$

Это — условие электронейтральности: общее число положительных и отрицательных зарядов равно.

Из уравнений (4.3) и (4.4) следует:

$$[H^+]^2 = K_w, \quad [H^+] = \sqrt{K_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

4.1.3. Водородный и гидроксильный показатели

Если концентрация ионов водорода в каком-либо растворе больше, чем в чистой воде ($>10^{-7}$), то такие растворы называют *кислыми*. В этих растворах $[H^+] > [OH^-]$. Если концентрация ионов водорода $[H^+] < 10^{-7}$, растворы называют *щелочными*, если $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ — *нейтральными*.

Для того, чтобы удобнее характеризовать концентрацию ионов H^+ и OH^- в растворе, точнее, их активность, Бренстед ввел понятия о водородном и гидроксильном показателях. *Водородный показатель*, обозначаемый pH , представляет собой отрицательный десятичный логарифм концентрации H^+ -ионов:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Соответственно *гидроксильный показатель* $pOH = -\lg [OH^-]$. Например, если $[H^+] = 10^{-4}$ моль/л, то $pH = -\lg 10^{-4} = 4$. Таким образом, в воде и нейтральных растворах $pH = pOH = 7$, в кислых растворах $pH < 7 < pOH$, в щелочных растворах $pH > 7 > pOH$. Величины pH количественно характеризуют кислотность и щелочность растворов:

pH	0—3	4—6	7	8—10	11—14
Среда раствора	Сильнокислая	Слабокислая	Нейтральная	Слабощелочная	Сильнощелочная

Если прологарифмировать уравнение (4.2) и сменить знаки на обратные, получим:

$$-\lg K_w = pK_w = pH + pOH = 14 \quad \text{при} \quad T = 298K.$$

Определенное значение рН раствора — важнейшее условие проведения аналитических реакций. Величину рН можно определить экспериментально или рассчитать. При экспериментальном определении точное значение рН измеряют на специальных приборах — рН-метрах с помощью стеклянного электрода. Менее точным, но более быстрым и доступным способом является определение рН с помощью различных кислотно-основных индикаторов. *Индикаторы* — это особые вещества, окраска которых зависит от рН раствора. Индикаторы могут быть использованы как в виде растворов, так и в виде индикаторной бумаги. Каждый индикатор дает возможность определить рН в определенном интервале. Например, метиловый оранжевый при значении $\text{pH} < 3$ имеет розовую окраску, при $\text{pH} > 4,4$ — желтую, а при рН от 3 до 4,4 — оранжевую.

Универсальный индикатор, представляющий собой смесь различных индикаторов, позволяет определить рН в широком интервале значений, например от 1 до 10, от 7 до 14. Каждому значению рН соответствует определенная окраска универсального индикатора:

рН	Окраска индикатора	рН	Окраска индикатора
1	Ярко-красная	6	Лимонно-желтая
2	Красная	7	Желто-зеленая
3	Красно-оранжевая	8	Зеленая
4	Оранжевая	9	Сине-зеленая
5	Желто-оранжевая	10	Фиолетовая

Шкала окраски прилагается к сухому индикатору и к индикаторной бумаге. рН анализируемого раствора определяют, нанося каплю этого раствора на полоску индикаторной бумаги и сравнивая полученную окраску с окраской шкалы.

4.2. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

4.2.1. pH в растворах сильных кислот и оснований

Сильные кислоты в водных растворах диссоциируют полностью. Например, $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Поэтому, если известна общая концентрация сильной кислоты в растворе C_k , то легко рассчитать концентрацию ионов водорода, образовавшихся при ее диссоциации:

$$[\text{H}^+] = C_k. \quad (4.5)$$

Отсюда

$$\text{pH} = -\lg C_k, \quad -\lg C_k = \text{p}C_k. \quad (4.6)$$

Тогда

$$\text{pH} = \text{p}C_k. \quad (4.7)$$

Некоторые затруднения возникают, когда появляется необходимость учесть при расчете диссоциацию самой воды. В этом случае концентрация ионов водорода будет несколько больше общей концентрации кислоты. В самом общем виде уравнение

электронейтральности для водного раствора HCl можно записать так:

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-].$$

Концентрация ионов Cl^- равна общей концентрации кислоты C_k . Концентрацию OH^- -ионов можно выразить из уравнения (4.3). Тогда

$$[\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+] = C_k,$$

отсюда

$$[\text{H}^+]^2 - C_k[\text{H}^+] - K_w = 0.$$

Решая это квадратное уравнение, найдем:

$$[\text{H}^+] = (C_k + \sqrt{C_k^2 + 4K_w})/2.$$

Очевидно, что такой расчет имеет смысл только в том случае, если концентрация кислоты очень мала. Если же $C_k^2 \gg 4K_w$, то справедливо уравнение (4.5).

Для растворов сильных оснований:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}}; \quad [\text{H}^+] = K_w/C_{\text{осн}}.$$

Отсюда

$$\text{pH} = 14 - \text{p}C_{\text{осн}}. \quad (4.8)$$

4.2.2. pH в растворах слабых одноосновных кислот и однокислотных оснований

В предыдущей главе мы уже рассмотрели диссоциацию одноосновной слабой кислоты и рассчитали степень ее диссоциации α .

Зная степень диссоциации, легко рассчитать pH в растворе слабой одноосновной кислоты. Пусть известна общая концентрация одноосновной кислоты C_{HAn} . Тогда концентрация ионов водорода равна:

$$[\text{H}^+] = \alpha C_{\text{HAn}}; \quad \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (\alpha C_{\text{HAn}}).$$

Однако pH раствора можно определить и не рассчитывая степень диссоциации. Согласно закону действующих масс

$$\frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = K_{\text{HAn}}.$$

Общую концентрацию одноосновной кислоты можно представить уравнением материального баланса:

$$C_{\text{HAn}} = [\text{HAn}] + [\text{An}^-].$$

В растворе одноосновной кислоты справедливо уравнение электронейтральности:

$$[\text{An}^-] = [\text{H}^+].$$

Подставив в выражение K_{HAn} значения $[\text{An}^-]$ и $[\text{HAn}]$, получим:

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HAn}} - [\text{H}^+]} = K_{\text{HAn}}$$

Решая это уравнение, найдем:

$$[\text{H}^+] = (-K + \sqrt{K^2 + 4KC})/2.$$

Ранее показано, что степень диссоциации α обычно мала. В этом случае

$$C_{\text{HAn}} \gg [\text{H}^+].$$

Тогда концентрацию ионов водорода можно рассчитать проще:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAn}} C_{\text{HAn}}}$$

$$\text{pH} = -1/2(\lg K_{\text{HAn}} + \lg C_{\text{HAn}}), \quad (4.9)$$

$$-\lg K_{\text{HAn}} = \text{p}K_{\text{HAn}}, \quad -\lg C_{\text{HAn}} = \text{p}C_{\text{HAn}}$$

$$\text{pH} = 1/2(\text{p}K_{\text{HAn}} + \text{p}C_{\text{HAn}}). \quad (4.10)$$

Аналогично можно рассчитать pH слабого однокислотного основания KtOH :

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{KtOH}} C_{\text{KtOH}}}$$

Здесь K_{KtOH} — константа диссоциации слабого основания; C_{KtOH} — общая концентрация слабого основания.

Отсюда

$$\text{pOH} = 1/2(\text{p}K_{\text{KtOH}} + \text{p}C_{\text{KtOH}}).$$

$$\text{pH} = 14 - 1/2(\text{p}K_{\text{KtOH}} + \text{p}C_{\text{KtOH}}). \quad (4.11)$$

4.2.3. Влияние pH раствора на диссоциацию слабых одноосновных кислот

При изменении pH раствора смещается равновесие диссоциации одноосновной кислоты $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$. При увеличении pH равновесие смещается в сторону прямого процесса, повышается концентрация анионов An^- , при уменьшении pH — в сторону обратного процесса; увеличивается концентрация недиссоциированных молекул HAn .

Для количественной характеристики этого процесса рассчитывают доли диссоциированной и недиссоциированной форм кислоты. Обозначим:

$\alpha_0 = [\text{HAn}]/C_{\text{HAn}}$ — доля недиссоциированной кислоты в растворе,

$\alpha_1 = [\text{An}^-]/C_{\text{HAn}}$ — доля анионов кислоты в растворе.

Нетрудно видеть, что $\alpha_0 + \alpha_1 = 1$.

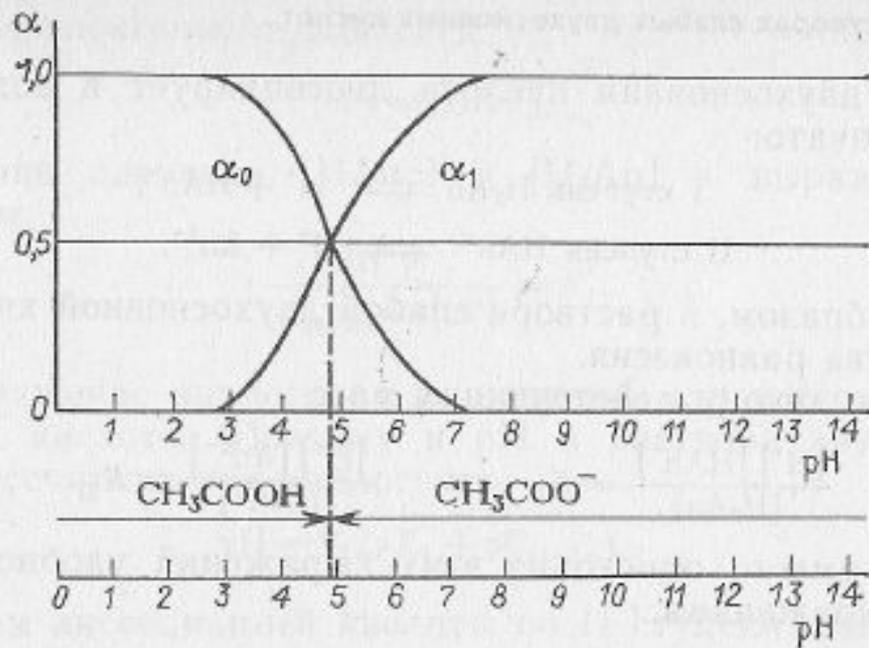


Рис. 2. Состав раствора уксусной кислоты в зависимости от pH раствора

Учитывая уравнения материального баланса и K_{HAc} , получим:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} = \frac{1}{1 + K_{\text{HAc}}/[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{HAc}}},$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]} = \frac{1}{[\text{H}^+]/K_{\text{HAc}} + 1} = \frac{K_{\text{HAc}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HAc}}}.$$

Из этих уравнений следует, что в кислых растворах, при $[H^+] \gg K_{HAп}$, $\alpha_0 \approx 1$, т. е. практически вся кислота находится в недиссоциированной форме. При $[H^+] \ll K_{HAп}$ $\alpha_1 \approx 1$, т. е. вся кислота в таких растворах практически полностью диссоциирована.

Условие $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$ выполняется, когда

$$[H^+] = K_{HAп}, \quad \text{т. е.} \quad pH = pK_{HAп}.$$

Пример. Рассчитать α_0 и α_1 для уксусной кислоты при pH равном 1, 3, 5, 7, 9, 11 и построить график зависимости α_0 и α_1 от pH.

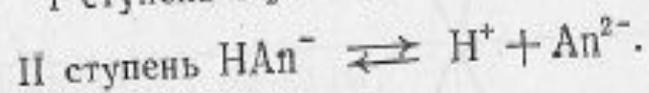
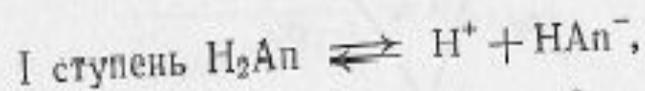
Решение. Расчет α_0 и α_1 выполняем по вышеприведенным формулам, результаты заносим в таблицу (при $K = 1,74 \cdot 10^{-5}$):

pH	1	3	5	7	9	11
α_0	0,999	0,983	0,365	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
α_1	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	0,635	0,0994	0,999	0,999

Эта зависимость представлена на рис. 2. При pH = 3 и ниже уксусная кислота практически полностью недиссоциирована, при pH = 7 и выше — в растворе только ацетат-ионы. Обе формы диссоциации уксусной кислоты в сравнимых концентрациях существуют при pH от 3 до 7.

4.2.4. pH в растворах слабых двухосновных кислот

Слабая двухосновная кислота диссоциирует в водном растворе ступенчато:



Таким образом, в растворе слабой двухосновной кислоты существуют два равновесия.

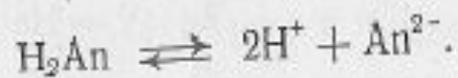
Согласно закону действующих масс

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HAn}^-]}{[\text{H}_2\text{An}]} = K_{\text{I}} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]} = K_{\text{II}}.$$

Иногда вместо одного из этих выражений удобно воспользоваться выражением:

$$\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{An}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{An}]} = K_{\text{I}} K_{\text{II}} = K_{\text{общ}}.$$

Нетрудно видеть, что $K_{\text{общ}}$ является константой равновесия для суммарного уравнения диссоциации кислоты:



K_1 и K_{11} носят название ступенчатых констант диссоциации. Зная константы диссоциации двухосновной кислоты, можно количественно характеризовать установившиеся равновесия, т. е. рассчитать все равновесные концентрации участвующих в равновесии молекул и ионов — $[H^+]$, $[H_2A_n]$, $[HA_n^-]$, $[A_n^{2-}]$. Рассчитаем, например, концентрацию ионов водорода $[H^+]$.

Пусть известна общая концентрация кислоты $C_{H_2A_n}$. Эта концентрация является суммарной для всех форм диссоциации кислоты, т. е.

$$C_{H_2A_n} = [H_2A_n] + [HA_n^-] + [A_n^{2-}].$$

С другой стороны, если в растворе находится только одна кислота, то будет соблюдаться условие электронейтральности:

$$[H^+] = [HA_n^-] + 2[A_n^{2-}].$$

Коэффициент 2 перед концентрацией $[A_n^{2-}]$ в этом уравнении появляется потому, что концентрация аниона A_n^{2-} всегда вдвое меньше концентрации ионов H^+ , образовавшихся при диссоциации кислоты H_2A_n до иона A_n^{2-} .

Из приведенных уравнений можно рассчитать равновесные концентрации $[H^+]$, $[H_2A_n]$, $[HA_n^-]$, $[A_n^{2-}]$. Однако обычно для двухосновных кислот имеет место условие $K_{11} \ll K_1$. Это означает, что диссоциация кислоты H_2A_n по I ступени идет в гораздо большей степени, чем по II ступени. Тогда уравнение материального баланса имеет вид:

$$C_{H_2A_n} \approx [H_2A_n] + [HA_n^-],$$

С другой стороны, если в растворе находится только одна кислота, то будет соблюдаться условие электронейтральности:

$$[H^+] = [HAp^-] + 2[Ap^{2-}].$$

Коэффициент 2 перед концентрацией $[Ap^{2-}]$ в этом уравнении появляется потому, что концентрация аниона Ap^{2-} всегда вдвое меньше концентрации ионов H^+ , образовавшихся при диссоциации кислоты H_2Ap до иона Ap^{2-} .

Из приведенных уравнений можно рассчитать равновесные концентрации $[H^+]$, $[H_2Ap]$, $[HAp^-]$, $[Ap^{2-}]$. Однако обычно для двухосновных кислот имеет место условие $K_{11} \ll K_1$. Это означает, что диссоциация кислоты H_2Ap по I ступени идет в гораздо большей степени, чем по II ступени. Тогда уравнение материального баланса имеет вид:

$$C_{H_2Ap} \approx [H_2Ap] + [HAp^-],$$

а уравнение электронейтральности:

$$[H^+] = [HA_n^-].$$

Подставив значения $[HA_n^-]$ и $[H_2A_n]$ в выражение для K_1 , получим:

$$\frac{[H^+]^2}{C_{H_2A_n} - [H^+]} = K_1.$$

Это выражение аналогично выражению для диссоциации одноосновной кислоты. Поэтому и рН в растворе двухосновной кислоты рассчитывается аналогично:

$$pH = 1/2 (pK_1 + pC_{H_2A_n}). \quad (4.12)$$

При этом диссоциацией кислоты по II ступени пренебрегают.

4.2.5. Влияние рН раствора на диссоциацию слабых двухосновных кислот

При изменении рН в растворе слабой двухосновной кислоты равновесия диссоциации кислоты смещаются в ту или иную сторону, при этом изменяются концентрации недиссоциированных молекул H_2A_n и анионов HA_n^- и A_n^{2-} .

Если известен рН раствора и концентрация ионов водорода $[H^+]$, то оказывается удобным рассчитать доли форм диссоциации двухосновной кислоты:

$$\alpha_0 = \frac{[H_2A_n]}{C_{H_2A_n}}, \quad \alpha_1 = \frac{[HA_n^-]}{C_{H_2A_n}}, \quad \alpha_2 = \frac{[A_n^{2-}]}{C_{H_2A_n}}.$$

Подставив значения K_1 и $K_{общ}$ в уравнение материального баланса (см. разд. 4.2.4), получим

$$C_{H_2A_n} = \left(\frac{[H^+]^2}{K_1 K_{II}} + \frac{[H^+]}{K_{II}} + 1 \right) [A_n^{2-}]$$

и отсюда найдем:

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{[H^+]^2}{K_1 K_{II}} + \frac{[H^+]}{K_{II}} + 1} = \frac{K_1 K_{II}}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_{II}}.$$

Аналогично найдем:

$$\alpha_1 = \frac{K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_{II}}, \quad \alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_{II}},$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Эти уравнения позволяют рассчитать долю той или иной формы диссоциации двухосновной кислоты при любой концентрации ионов водорода в растворе. Зная эти доли и $C_{H_2A_n}$, легко рассчитать и концентрации $[H_2A_n]$, $[HA_n^-]$ и $[A_n^{2-}]$.

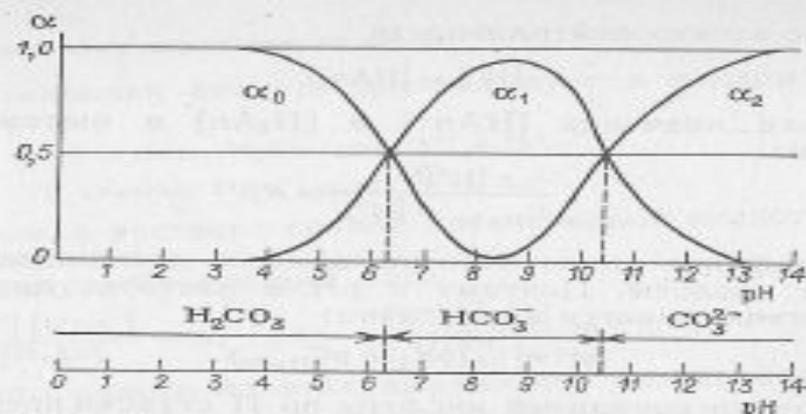


Рис. 3. Состав раствора угольной кислоты в зависимости от pH раствора

Отметим, что в сильноокислых растворах, когда $[H^+] > K_1$, $\alpha_0 \approx 1$. Это видно из уравнения для расчета α_0 . При повышении pH доля α_0 уменьшается и увеличивается доля α_1 .

$$\alpha_0 = \alpha_1 \text{ при } pH = pK_1.$$

Это условие следует из уравнений для расчета α_1 и α_0 . При дальнейшем повышении pH α_0 продолжает уменьшаться, а α_1 — увеличиваться и достигает максимума при

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2).$$

При дальнейшем росте pH доля α_1 начинает уменьшаться, а доля α_2 — увеличиваться. При $pH = pK_2$ наступает равенство: $\alpha_1 = \alpha_2$. Это следует из уравнений для расчета α_1 и α_2 . При дальнейшем увеличении pH доля α_1 продолжает уменьшаться, а доля α_2 — снижаться. Когда $[H^+] \ll K_2$ и $pH \gg pK_2$, доля α_2 доминирует в растворе. Изменение долей α_0 , α_1 , α_2 с изменением pH раствора показано на рис. 3. Таким образом, зная pH в растворе, содержащем двухосновную кислоту, можно определить, какая из форм кислоты преобладает в растворе: недиссоциированная полностью. Также можно узнать, при каких значениях pH в растворе находятся две формы кислоты в сравнимых концентрациях. Так, при pH от 1 до 5 в растворе преимущественно находится недиссоциированная H_2CO_3 , при pH от 7 до 9 — HCO_3^- , при pH от 11 до 13 — CO_3^{2-} . При $pH = pK_1 = 6,35$ концентрации H_2CO_3 и HCO_3^- равны; при $pH = pK_2 = 10,32$ в равных концентрациях находятся HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Пример. Рассчитать доли α_0 , α_1 и α_2 для угольной кислоты при pH равном 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13.

Решение. Расчет выполняем по формулам для расчетов α_0 , α_1 и α_2 при значениях $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{II} = 4,8 \cdot 10^{-11}$. Правильность расчетов соответствует условию $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$. Результаты расчетов помещаем в таблицу:

pH	1	3	5	7
α_0	0,999	0,999	0,957	0,182
α_1	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,0431	0,818
α_2	$2,16 \cdot 10^{-15}$	$2,16 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-4}$
pH	9	11	13	
α_0	$2,12 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$4,62 \cdot 10^{-10}$	
α_1	0,0522	0,172	$2,07 \cdot 10^{-3}$	
α_2	0,0457	0,827	0,998	

Аналогично можно рассмотреть диссоциацию трех- и более основных кислот в водных растворах.

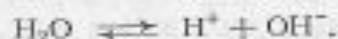
4.3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

4.3.1. Кислотно-основные равновесия в растворах солей

Соли, как правило, являются сильными электролитами и диссоциируют в водных растворах полностью. Например, соль общей формулы $KtAn$ (Kt^+ — однозарядный катион, An^- — однозарядный анион) диссоциирует по уравнению:



Однако в водных растворах всегда присутствуют, хотя и в очень малой концентрации, ионы H^+ и OH^- :



Если катион способен образовывать слабое основание $KtOH$, то в какой-то степени в растворе пойдет реакция его образования. В результате установится равновесие:



При этом концентрация OH^- -ионов уменьшится и, следовательно, увеличится концентрация ионов H^+ .

В растворе одновременно идут все процессы, соответствующие приведенным уравнениям. Суммарное уравнение этих процессов можно выразить реакцией:



Эта реакция взаимодействия катиона соли с водой носит название *реакции гидролиза*.

Аналогично, если анион соли An^- способен образовывать слабую кислоту HAn , то в растворе идет реакция гидролиза аниона:



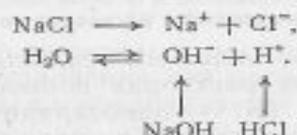
Таким образом, некоторые соли в водных растворах способны к реакциям гидролиза. В результате гидролиза смещается ионное равновесие воды, и в растворе этих солей появляется

избыток ионов H^+ или OH^- . Равновесие реакции гидролиза обычно смещено в сторону образования очень слабого электролита — воды, т. е. в сторону обратного процесса.

4.3.2. Типы гидролиза солей

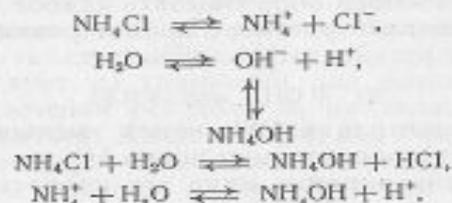
Известны соли четырех типов: образованные сильной кислотой и сильным основанием (например, $NaCl$), сильной кислотой и слабым основанием (NH_4Cl и др.), слабой кислотой и сильным основанием ($NaAc$ и др.), слабой кислотой и слабым основанием (NH_4Ac и др.). Соли первого типа в растворе не гидролизуются, для солей второго типа наблюдают гидролиз катиона, третьего — гидролиз аниона, четвертого типа — гидролиз и катиона, и аниона. Рассмотрим эти случаи подробнее.

1. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием.

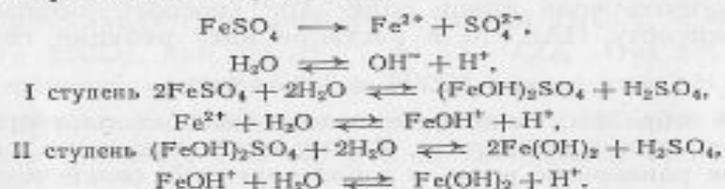


Связывания ионов H^+ и OH^- не происходит, концентрация этих ионов остается такой же, как в воде, реакция раствора нейтральная, $pH = 7$. Следовательно, соли данного типа гидролизу не подвергаются.

2. Соли, образованные сильными кислотами и слабыми основаниями.

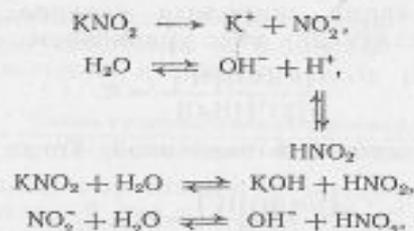


В этом случае гидролизу подвергается катион соли, который связывает ионы OH^- в молекулы слабого электролита NH_4OH . При этом в растворе накапливаются ионы H^+ , среда раствора кислая, $pH < 7$. Если основание, образующее соль, многокислотное, гидролиз идет ступенчато:

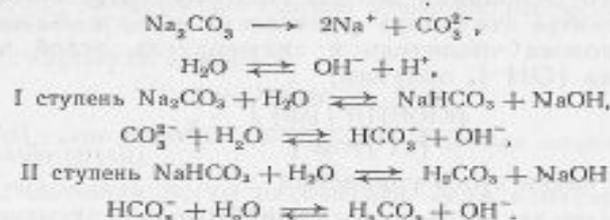


Практически гидролиз подобных солей протекает по I ступени и сопровождается образованием основных солей. Однако, если создать соответствующие условия, гидролиз пойдет до конца.

3. Соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами.



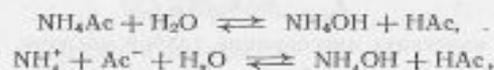
Гидролизу подвергается анион соли, в молекулы слабого электролита связываются ионы H^+ , а в растворе накапливаются свободные ионы OH^- . Реакция раствора щелочная, $\text{pH} > 7$. Если соль образована многоосновной кислотой, гидролиз идет ступенчато:



Гидролиз по I ступени сопровождается образованием кислой соли, по II ступени — образованием слабой кислоты.

4. Соли, образованные слабыми кислотами и слабыми основаниями.

В растворах этих солей гидролизуются и катион, и анион. Реакция раствора может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной в зависимости от относительной силы кислоты и основания, образующих соль. Так, реакция раствора NH_4Ac нейтральная



поскольку $K_{\text{дNH}_4\text{OH}}$ и $K_{\text{дHAc}}$ практически равны.

Соли, образованные слабыми трехкислотными основаниями и слабыми летучими многоосновными кислотами, подвергаются полному гидролизу:



Гидролиз этих солей необратим, они не существуют в водных растворах и не могут быть получены реакциями обмена в водных растворах.

4.3.3. Константа гидролиза

Равновесие реакции гидролиза катиона описывается согласно закону действующих масс уравнением:

$$\frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+][H_2O]} = K. \quad (4.13)$$

$[H_2O]$ является постоянной величиной. Тогда уравнение (4.13) принимает вид:

$$\frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]} = K_{гидр}. \quad (4.14)$$

Здесь $K_{гидр}$ — константа гидролиза.

Равновесие гидролиза не какое-то новое равновесие, а является по сути дела суммарным результатом двух равновесий — равновесия диссоциации воды и диссоциации (ассоциации) слабого основания $KtOH$. Поэтому $K_{гидр}$ легко выразить через константы этих двух равновесий — K_w и K_{KtOH} . Действительно, умножив числитель и знаменатель левой части этого уравнения на $[OH^-]$, получим:

$$\frac{[KtOH][H^+][OH^-]}{[Kt^+][OH^-]} = K_{гидр}$$

В левой части этого уравнения

$$[H^+][OH^-] = K_w, \text{ а } \frac{[KtOH]}{[Kt^+][OH^-]} = \frac{1}{K_{KtOH}}.$$

Отсюда следует:

$$K_{гидр} = K_w / K_{KtOH}. \quad (4.15)$$

При гидролизе аниона имеет место равновесие, для которого справедливо уравнение:

$$\frac{[HA_n][OH^-]}{[A_n^-]} = K_{гидр}$$

или

$$K_{гидр} = K_w / K_{HA_n}. \quad (4.16)$$

Здесь K_{HA_n} — константа диссоциации слабой кислоты.

Если у соли гидролизуются и катион, и анион, например:



то равновесие гидролиза можно описать уравнением:

$$\frac{[KtOH][HA_n]}{[Kt^+][A_n^-]} = K_{гидр}.$$

Умножая и числитель, и знаменатель левой части уравнения на $[H^+]$ и $[OH^-]$, получим:

$$K_{гидр} = K_w / (K_{HAп} K_{KtOH}) \quad (4.17)$$

4.3.4. Степень гидролиза

Процесс гидролиза часто характеризуют степенью гидролиза. Под *степенью гидролиза* h понимают отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных молекул:

$$h = \frac{\text{Число гидролизованных молекул}}{\text{Число растворенных молекул}}$$

Степень гидролиза выражается в процентах или долях и изменяется в пределах $0 \leq h \leq 1$ или $0\% \leq h \leq 100\%$.

Число гидролизованных молекул и число растворенных молекул пропорциональны их концентрациям в растворе. Поэтому степень гидролиза можно выражать следующим образом.

В случае гидролиза катиона:

$$h = [KtOH] / C_{KtAп} \quad (4.18)$$

Здесь $[KtOH]$ — концентрация слабого основания, равная концентрации гидролизованной соли $[KtAп]$.

В случае гидролиза аниона:

$$h = [HAп] / C_{KtAп} \quad (4.19)$$

Здесь $[HAп]$ — концентрация слабой кислоты, равная концентрации гидролизованной соли $[KtAп]$.

Степень гидролиза легко рассчитать, если известна концентрация гидролизующейся соли $C_{KtAп}$ и $K_{гидр}$. Найдем степень гидролиза соли $KtAп$, у которой гидролизует катион, т. е. идет процесс:



Это равновесие описывается уравнением

$$\frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]} = K_{гидр}$$

Из уравнения (4.18) следует, что

$$[KtOH] = h C_{KtAп}$$

Из уравнения гидролиза имеем:

$$[KtOH] = [H^+]$$

следовательно

$$[KtOH] = [H^+] = h C_{KtAп}$$

Общая концентрация соли $KtAп$ складывается из концентрации негидролизованных ионов $[Kt^+]$ и гидролизованных

молекул $[KtOH]$:

$$C_{KtAn} = [Kt^+] + [KtOH].$$

Подставив значения $[Kt^+]$ и $[KtOH]$ в выражения (4.14) и (4.15), получим:

$$\frac{Ch \cdot Ch}{C - Ch} = \frac{K_b}{K_{KtOH}}; \quad \frac{C^2 h^2}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} = \frac{K_b}{K_{KtOH}}.$$

Если $h \ll 1$, то $1-h \rightarrow 1$. Тогда

$$Ch^2 = K_b / K_{KtOH};$$

$$h = \sqrt{K_b / (K_{KtOH} C_{KtAn})}. \quad (4.20)$$

Из уравнения (4.20) следует:

1. Степень гидролиза увеличивается при повышении температуры, так как при этом возрастает K_b .
2. Степень гидролиза тем больше, чем слабее основание, образующее соль.
3. Степень гидролиза увеличивается при разбавлении раствора соли.

Для солей, образованных одноосновными слабыми кислотами и однокислотными сильными основаниями, степень гидролиза рассчитывают аналогично:

$$h = \sqrt{K_a / (K_{HAn} C_{KtAn})}. \quad (4.21)$$

Для солей, у которых гидролизуются и катион, и анион:

$$[HAn] - [KtOH] = h C_{KtAn},$$

$$[Kt^+] - [An^-] = C_{KtAn} - h C_{KtAn}.$$

Тогда, если $h \ll 1$:

$$h = \sqrt{K_{гидр}} = \sqrt{K_a / K_{KtOH} K_{HAn}}. \quad (4.22)$$

Из уравнения (4.22) следует:

1. Степень гидролиза солей этого типа значительно больше, чем у рассмотренных выше.
2. Степень гидролиза солей, образованных слабыми одноосновными кислотами и слабыми однокислотными основаниями, не зависит от концентрации.

4.3.5. Расчет pH растворов гидролизующихся солей

Растворы гидролизующихся солей характеризуются определенным значением pH.

1. Расчет pH растворов солей, образованных сильными одноосновными кислотами и слабыми однокислотными основаниями.

Как уже отмечено, $Kt^+ + H_2O \rightleftharpoons KtOH + H^+$,

$$K_{гидр} = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]}$$

Из уравнения реакции гидролиза следует, что

$$[KtOH] = [H^+]$$

В случае малого значения степени гидролиза, $h \ll 1$, концентрация негидролизованной части соли $[Kt^+] = C_{KtAn} - h C_{KtAn} \approx C_{KtAn}$. Подставив в выражение $K_{гидр}$ значения $[KtOH]$ и $[H^+]$, получим:

$$\frac{[H^+]^2}{C_{KtAn}} = K_{гидр}$$

Отсюда

$$[H^+] = \sqrt{K_{гидр} C_{KtAn}} = \sqrt{K_w C_{KtAn} / K_{KtOH}} \quad (4.23)$$

или

$$pH = 1/2 (14 + pC_{KtAn} - pK_{KtOH}) \quad (4.24)$$

2. Расчет pH растворов солей, образованных сильными однокислотными основаниями и слабыми одноосновными кислотами.

Как известно



$$K_{гидр} = \frac{[HAn][OH^-]}{[An^-]}$$

Выполнив соответствующие преобразования, получим:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{гидр} C_{KtAn}} = \sqrt{K_w C_{KtAn} / K_{HAn}} \quad (4.25)$$

Отсюда

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_{HAn}}{C_{KtAn}}} \quad (4.26)$$

или

$$pH = 1/2 (14 + pK_{HAn} - pC_{KtAn}) \quad (4.27)$$

3. Расчет pH растворов солей, образованных слабыми одноосновными кислотами и слабыми однокислотными основаниями.



$$K_{гидр} = \frac{[KtOH][HAn]}{[Kt^+][An^-]}$$

Из уравнения реакции следует, что $[KtOH] = [HAn]$, т. е. $[KtOH], [HAn] = [AAn]^2$. Если $h \ll 1$, концентрация негидролизованной части соли практически равна концентрации соли, а следовательно, $[Kt^+] = [An^-] \approx C_{KtAn}$. Тогда

$$[HAn]^2 / C_{KtAn}^2 = K_{гидр} \quad (4.28)$$

Из выражения $K_{\text{дисс}}$ кислоты HAn получим:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAn}} [\text{HAn}] / [\text{An}^-].$$

Из уравнения (4.28) следует $[\text{HAn}] = C_{\text{K1An}} \sqrt{K_{\text{гидр}}}$. Кроме того, выше показано, что $[\text{An}^-] \approx C_{\text{K1An}}$. Тогда

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAn}} \sqrt{K_{\text{гидр}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{HAn}}^2 K_{\text{гидр}}}{K_{\text{HAn}} K_{\text{K1OH}}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{HAn}} K_{\text{гидр}}}{K_{\text{K1OH}}}}$$

или

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_{\text{HAn}} - \text{p}K_{\text{K1OH}}) \quad (4.29)$$

4. Расчет pH растворов солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и сильными одноосновными основаниями.

В растворах солей типа Na_2CO_3 , Na_3PO_4 и других, у которых гидролизует анион с образованием кислых солей, pH обычно вычисляют по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_{\text{Iк}} - \text{p}C_{\text{K1An}}) \quad (4.30)$$

Здесь $K_{\text{Iк}}$ — константа ионизации многоосновной кислоты по I ступени (гидролизом по II ступени пренебрегаем).

Вычисление pH в растворах кислых солей типа NaHCO_3 , NaH_2PO_4 и других проводят по приближительной формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{Iк}} + \text{p}K_{\text{IIк}}) \quad (4.31)$$

а для Na_2HPO_4 по формуле:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{IIк}} + \text{p}K_{\text{IIIк}}) \quad (4.32)$$

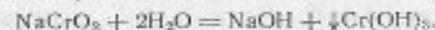
Здесь $K_{\text{IIк}}$ и $K_{\text{IIIк}}$ — константы ионизации многоосновной кислоты по II и III ступени.

4.3.6. Факторы, влияющие на гидролиз солей

Гидролиз солей очень часто встречается в практике анализа. Реакции гидролиза могут быть использованы для обнаружения некоторых катионов. Например, растворяя смесь катионов V группы, делают предварительный вывод о присутствии катиона Bi^{3+} , наблюдая образование белого осадка — продукта гидролиза хлорида висмута:



Реакция гидролиза лежит в основе разделения катионов Cr^{3+} и Al^{3+} . Раствор, содержащий хромиты и алюминаты, разбавляют водой и нагревают до выпадения осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



В некоторых случаях гидролиз является нежелательным процессом. Следовательно, необходимо знать факторы, влияющие на гидролиз, чтобы управлять этим процессом.

Гидролиз зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры, pH раствора. Зависимость гидролиза от природы соли, температуры и концентрации раствора вытекает из уравнений для степени гидролиза (4.18) и (4.19), рассмотренных ранее. Было показано, что чем слабее кислота и основание, образующие соль, тем сильнее эта соль гидролизуется при прочих равных условиях. Так, в 0,1 М растворах солей NaAc, NaCN, Na_3PO_4 степени гидролиза (по I ступени) соответственно равны $7 \cdot 10^{-3}$, 1,2, 32% ($K_{\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{HNa}_2\text{PO}_4} = 5,0 \cdot 10^{-13}$).

Чем интенсивнее процесс гидролиза, тем значительнее pH раствора отклоняется от 7. Так, значения pH растворов указанных солей соответственно равны 8,8, 11,1, 12,6.

При повышении температуры степень гидролиза всех типов солей увеличивается, так как K_b возрастает в большей мере, чем K_a слабой кислоты или слабого основания. Например, при 373 К $K_b = 55 \cdot 10^{-14}$, степень гидролиза NaAc в 0,1 М растворе при этой температуре приблизительно равна $5,6 \cdot 10^{-2}$ %, а не $7 \cdot 10^{-3}$ %, как при 298 К.

При разбавлении раствора степень гидролиза соли увеличивается. В 0,1 М растворе NH_4NO_3 степень гидролиза $7 \cdot 10^{-3}$ %, а в 0,01 М растворе — $2,4 \cdot 10^{-2}$ %.

Изменение степени гидролиза происходит при добавлении к раствору гидролизующейся соли кислоты или основания, т. е. при изменении pH раствора. Очевидно, что это связано со смещением ионного равновесия. Если соль образована слабым основанием и сильной кислотой, то для усиления гидролиза добавляют щелочь



Концентрация ионов H^+ уменьшается за счет связывания их в молекулы воды. Равновесие смещается в сторону прямого процесса, гидролиз идет более интенсивно. Для подавления гидролиза этой соли добавляют кислоту. Концентрация ионов H^+ при этом увеличивается, равновесие смещается в сторону обратного процесса, степень гидролиза уменьшается.

Если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то для усиления гидролиза добавляют кислоту, а для подавления гидролиза — щелочь.

Подавление гидролиза используют в лабораторной практике при приготовлении растворов легко гидролизующихся солей. Так, при растворении хлорида железа(III) в растворе появляется бурый осадок основных солей:



Поэтому в процессе приготовления раствор подкисляют HCl. По этой же причине раствор сульфата железа (II) подкисляют серной кислотой, раствор нитрата свинца — азотной.

4.4. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

4.4.1. Принцип буферного действия

В практике анализа выполнение многих операций возможно только при определенном значении pH раствора. Свойство растворов сохранять постоянное значение pH при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей и при разбавлении называется *буферным действием*. Растворы, оказывающие буферное действие, называют *буферными растворами* или *буферными смесями*.

Как правило, буферные растворы представляют собой смеси веществ, содержащих одноименные ионы: смесь слабой кислоты и соли этой кислоты и сильного основания, например HAc и NaAc; смесь слабого основания и соли этого основания и сильной кислоты, например NH_4OH и NH_4Cl ; смесь кислых солей разной основности или смесь средней и кислой соли слабой кислоты, например NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 или Na_2CO_3 и NaHCO_3 . Буферным действием обладают также растворы сильных кислот и щелочей достаточно большой концентрации.

Механизм действия буферных смесей основан на смещении ионных равновесий. Рассмотрим механизм действия ацетатного буферного раствора ($\text{HAc} + \text{NaAc}$), в котором присутствуют ионы H^+ , Ac^- , Na^+ , причем Ac^- -ионы образованы в основном за счет диссоциации сильного электролита — NaAc.



При добавлении к буферной смеси раствора сильной кислоты увеличивается концентрация ионов водорода. Однако pH раствора изменяется незначительно, так как эти ионы связываются Ac^- -ионами соли в молекулы слабой уксусной кислоты:



При добавлении щелочи концентрация OH^- -ионов увеличивается, но pH практически не изменяется, поскольку эти ионы связываются ионами H^+ уксусной кислоты в молекулы слабого электролита:



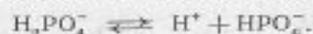
При этом равновесная концентрация ионов водорода H^+ восстанавливается почти до прежнего значения за счет диссоциации HAc.

Аналогичен механизм действия аммонийной буферной смеси ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

В растворе фосфатной буферной смеси ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) диссоциация ее компонентов протекает по уравнениям:



Ион H_2PO_4^- диссоциирует как слабая кислота:



Диссоциация иона HPO_4^{2-} крайне незначительна, следовательно, NaH_2PO_4 играет роль кислоты, а Na_2HPO_4 — ее соли, и механизм действия этого буферного раствора такой же, как и буферного раствора, образованного слабой кислотой и ее солью.

4.4.2. Расчет pH в растворе слабой кислоты и ее соли, слабого основания и его солей

Рассмотрим подробнее механизм действия буферного раствора, состоящего из слабой кислоты HAc с концентрацией C_{HAc} и ее соли NaAc с концентрацией C_{NaAc} . Ацетат-ион находится в растворе в свободном состоянии и в связанном — в недиссоциированных молекулах HAc . Материальный баланс по ацетат-иону:

$$C_{\text{NaAc}} + C_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

Ионы водорода находятся в связанном состоянии в молекулах HAc и в свободном состоянии за счет диссоциации HAc . Материальный баланс по иону H^+ , если пренебречь собственно диссоциацией воды:

$$C_{\text{HAc}} = [\text{HAc}] + [\text{H}^+]$$

Из уравнения диссоциации $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ получим:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAc}} [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-]$$

Концентрацию HAc выразим из уравнения материального баланса для H^+ -иона, а концентрацию $[\text{Ac}^-]$ — из уравнения

$$C_{\text{NaAc}} = [\text{Ac}^-] - [\text{H}^+]$$

которое получено вычитанием уравнения материального баланса для H^+ -иона из уравнения материального баланса для Ac^- -иона:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAc}} \frac{C_{\text{HAc}} - [\text{H}^+]}{C_{\text{NaAc}} + [\text{H}^+]}$$

Из этого уравнения можно рассчитать концентрацию ионов водорода и pH раствора. Если $[\text{H}^+] \ll C_{\text{HAc}}$ и $[\text{H}^+] \ll C_{\text{NaAc}}$, то

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HAc}} C_{\text{HAc}} / C_{\text{NaAc}} \quad (4.33)$$

Делая такие допущения, мы пренебрегаем диссоциацией собственно уксусной кислоты в растворе, считая, что концентрация недиссоциированных молекул уксусной кислоты $[HAc]$ равна ее общей концентрации C_{HAc} . Соответственно мы считаем, что концентрация ацетат-ионов равна концентрации соли C_{NaAc} , а концентрация ацетат-ионов, образовавшихся при диссоциации уксусной кислоты, ничтожно мала. Из уравнения (4.33) следует:

$$pH = pK_{HAc} - \lg(C_{HAc}/C_{NaAc}) \quad (4.34)$$

Аналогично для смеси слабого основания и его соли можно получить:

$$[OH^-] = K_{OeH} C_{OeH} / C_c$$

Отсюда

$$pH = 14 - pK_{OeH} + \lg(C_c / C_{OeH}) \quad (4.35)$$

Уравнения (4.34) и (4.35) носят название *уравнений буферного раствора* и часто применяются для расчетов.

4.4.3. Изменение pH буферного раствора. Буферная емкость

Рассмотрим, как будет изменяться pH буферного раствора, составленного из 0,1 моль/л HAc и 0,1 моль/л NaAc, если к нему прибавлять сильную кислоту или щелочь (табл. 5).

Таблица 5. Изменение pH буферного раствора при добавлении кислоты или щелочи

Состав буферного раствора: 0,1 моль/л NaAc и 0,1 моль/л HAc, $V = 1$ л.

Добавлено, мл		Концентрация, моль/л		pH
HCl	NaOH	NaAc	HAc	
0	0	0,1	0,1	4,75
1	—	0,099	0,101	4,74
10	—	0,09	0,110	4,66
50	—	0,05	0,15	4,27
—	1	0,101	0,099	4,76
—	10	0,110	0,09	4,84
—	50	0,15	0,05	5,23

Пусть к 1 л этого буферного раствора добавили 1 мл 1 M раствора HCl. Тогда количество ацетата натрия уменьшится, так как часть его в результате взаимодействия с HCl превратится в уксусную кислоту:



Уксусной кислоты образовалось столько же, сколько прореагировало соляной: $n = C_{HCl}V = 1 \cdot 0,001 = 0,001$ моль, и стало

$$0,1 + 0,001 = 0,101 \text{ моль.}$$

Следовательно, прореагировало 0,001 моль NaAc и стало
 $0,1 - 0,001 = 0,099$ моль.

Концентрации NaAc и HAc легко рассчитать:

$$C_{\text{NaAc}} = 0,099/V; \quad C_{\text{HAc}} = 0,101/V.$$

Здесь V — объем раствора, равный $1000 + 1 = 1001$ мл.

По уравнению (4.34) рассчитываем pH раствора:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HAc}} - \lg(C_{\text{HAc}}/C_{\text{NaAc}}) = 4,75 - \lg(0,101/0,099) = 4,74.$$

Из табл. 5 видно, что даже добавление больших количества сильной кислоты или щелочи мало изменяет pH буферного раствора. Способность буферных растворов сохранять определенное значение pH при добавлении кислоты или щелочи зависит от состава буферной смеси и концентрации ее компонентов. Добавление одинакового количества кислоты или щелочи к разным буферным смесям приводит к неоднозначному изменению pH растворов. Это объясняется разным буферным действием, которое количественно характеризуется величиной буферной емкости смеси.

Количество молей кислоты или щелочи, которое нужно прибавить к 1 л буферного раствора, чтобы значение pH его изменилось на 1, называют *буферной емкостью*. Для данного буферного раствора буферная емкость больше, чем больше концентрация его компонентов. Максимальную буферную емкость имеют растворы с равной концентрацией компонентов. По мере добавления к буферному раствору кислоты или щелочи буферная емкость его снижается вследствие уменьшения концентрации одного из компонентов.

4.4.4. Применение буферных смесей в анализе

Буферные смеси применяют как в качественном, так и в количественном анализе для создания и поддержания определенного значения pH растворов. Чаще всего для этих целей используют следующие буферные смеси:

Название смеси	Состав 1:1, моль	pH
Формиатная	$\text{HCOOH} + \text{KCOOH}$	3,8
Ацетатная	$\text{HAc} + \text{NaAc}$	4,8
Фосфатная	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,6
Аммонийная	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,2
Карбонатная	$\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	9,9

В присутствии буферных смесей проводят осаждение гидроксидов, солей слабых кислот. Например, $\text{Al}(\text{OH})_3$ осаждают аммонийной буферной смесью с pH ~ 9,0, так как при меньшем значении pH $\text{Al}(\text{OH})_3$ растворяется с образованием катиона Al^{3+} , а при pH большем 9 — с образованием аниона AlO_2^- .

Буферные растворы не всегда добавляют в реакционную смесь. Часто буферная смесь образуется в исследуемом растворе при добавлении одного из ее компонентов. Например, ион Ba^{2+} осаждают из смеси катионов III группы дихроматом калия, добавляя к исследуемому раствору ацетат натрия. При этом ацетат-ионы, взаимодействующие с ионами H^+ , накапливающимися в растворе, образуют уксусную кислоту, которая с одноименной солью дает ацетатную буферную смесь.

4.5. РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Рассмотрим равновесия, которые устанавливаются в растворе при смешивании кислоты и основания. Очевидно, что условие этого равновесия $[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$ вначале при добавлении кислоты к основанию (или наоборот) нарушено, так как велики концентрации и H^+ -, и OH^- -ионов. Поэтому идет реакция нейтрализации:



В результате реакции устанавливается химическое равновесие, и это условие выполняется.

Пусть смешивают V мл кислоты (V_k) с концентрацией $C_{\text{НАЛ}}^0$ и V мл основания ($V_{\text{осн}}$) с концентрацией $C_{\text{КЮН}}^0$. Рассчитаем $C_{\text{НАЛ}}$ и $C_{\text{КЮН}}$ — концентрации кислоты и основания в растворе после их смешивания, но до начала реакции нейтрализации. Их можно рассчитать по формулам:

$$C_{\text{НАЛ}} = \frac{C_{\text{НАЛ}}^0 V_k}{V_k + V_{\text{осн}}}; \quad C_{\text{КЮН}} = \frac{C_{\text{КЮН}}^0 V_{\text{осн}}}{V_k + V_{\text{осн}}}.$$

Общий объем смеси равен $V_{\text{общ}} = V_k + V_{\text{осн}}$.

В результате реакции нейтрализации устанавливается равновесие. При химическом равновесии выполняется условие электронейтральности:

$$[Kt^+] + [H^+] = [An^-] + [OH^-]. \quad (4.36)$$

Концентрация катионов Kt^+ определяется концентрацией основания $C_{\text{КЮН}}$. Для сильного основания:

$$[Kt^+] = C_{\text{КЮН}}$$

для слабого основания (см. разд. 4.2.2):

$$[Kt^+] = \alpha_1 C_{\text{КЮН}} = \frac{K_{\text{осн}}}{K_{\text{осн}} + [OH^-]} C_{\text{КЮН}}$$

Концентрация анионов An^- для сильной кислоты определяется концентрацией кислоты $C_{\text{НАЛ}}$:

$$[An^-] = C_{\text{НАЛ}}$$

для слабой кислоты (см. разд. 4.2.2):

$$[Aп^-] = \alpha_1 C_{HAп} = \frac{K_{HAп}}{K_{HAп} + [H^+]} C_{HAп}$$

В результате из уравнения электронейтральности с учетом условия равновесия получим:

$$[H^+] - K_w/[H^+] = [Aп^-] + [K1^+]. \quad (4.37)$$

Рассмотрим следующие случаи:

1. В растворе сильное основание и сильная кислота.

Тогда

$$[H^+] - K_w/[H^+] = C_{HAп} - C_{K1OH^-} \quad (4.38)$$

Если $C_{HAп} > C_{K1OH^-}$, то среда кислая, так как $[H^+] > \frac{K_w}{[H^+]}$.

Тогда

$$[H^+] = C_{HAп} - C_{K1OH^-} \quad (4.38a)$$

Если $C_{K1OH^-} > C_{HAп}$, среда щелочная. Тогда

$$[OH^-] - K_w/[H^+] = C_{K1OH^-} - C_{HAп},$$

откуда

$$[H^+] = K_w / (C_{K1OH^-} - C_{HAп}). \quad (4.38b)$$

В первом случае концентрация ионов водорода рассчитывается по концентрации оставшейся кислоты, во втором — по концентрации оставшегося основания.

2. В растворе слабая кислота и сильное основание.

В этом случае уравнение электронейтральности имеет вид:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{K_{HAп} C_{HAп}}{K_{HAп} + [H^+]} - C_{K1OH^-} \quad (4.39)$$

Если $C_{K1OH^-} = 0$, то $[H^+] \gg K_w/[H^+]$. Тогда получим:

$$[H^+] - K_{HAп} C_{HAп} / (K_{HAп} + [H^+]) = 0$$

Это уравнение аналогично уравнению для расчета концентрации ионов H^+ в растворах слабых кислот.

В том случае, если $[H^+] \gg K_{HAп}$, приходим к известному уравнению:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HAп} C_{HAп}} \quad (4.39a)$$

Если $C_{K1OH^-} \neq 0$, но $C_{HAп} > C_{K1OH^-}$, то по-прежнему среда кислая, т. е.

$$[H^+] \gg K_w/[OH^-].$$

Тогда

$$[H^+] = \frac{K_{HAп} C_{HAп}}{K_{HAп} + [H^+]} - C_{K1OH^-}$$

Преобразуя это уравнение, получим:

$$[H^+] = K_{HAl} \frac{C_{HAl} - C_{KlON} - [H^+]}{C_{KlON} + [H^+]}$$

Разность концентраций $C_{HAl} - C_{KlON}$ в числителе этого уравнения — избыточная концентрация кислоты после того, как пройдет реакция нейтрализации. C_{KlON} — концентрация соли $KlAl$ после нейтрализации, так как вся щелочь после нейтрализации превратится в соль. Обозначим $C_{HAl} - C_{KlON} = C_k$, $C_{KlON} = C_c$. Тогда получим:

$$[H^+] = K_{HAl} \frac{C_k - [H^+]}{C_c + [H^+]}$$

Это уравнение для буферного раствора выведено нами ранее. Если концентрация ионов водорода в растворе мала ($[H^+] \ll C_k$ и C_c), то это уравнение превращается в уравнение для буферного раствора (4.33):

$$[H^+] = K_{HAl} C_k / C_c \quad (4.39б)$$

В случае, если $C_{HAl} = C_{KlON}$, в растворе образуется соль с концентрацией C_{KlAl} :

$$C_{KlAl} = C_{KlON} - C_{HAl}$$

Раствор этой соли имеет щелочную реакцию, так как Al -соли — анион слабой кислоты гидролизуются в растворе с образованием OH^- -ионов. Следовательно, должно выполняться условие $[H^+] \ll K_b / [H^+]$. Условие электронейтральности в этом случае имеет вид:

$$\frac{K_b}{[H^+]} = \frac{K_{HAl} C_{KlAl}}{K_{HAl} + [H^+]} - C_{KlAl}$$

Отсюда

$$[H^+] = \sqrt{K_b (K_{HAl} + [H^+]) / C_{KlAl}}$$

При условии $K_{HAl} \gg [H^+]$, которое обычно имеет место в щелочных растворах, получим:

$$[H^+] = \sqrt{K_b K_{HAl} / C_{KlAl}} \quad (4.39в)$$

Это уравнение (4.26) для гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой.

При избытке сильного основания $C_{KlON} > C_{HAl}$ среда раствора щелочная. Тогда приведенное уравнение электронейтральности по-прежнему справедливо. В щелочной среде $[H^+] \ll K_{HAl}$. Поэтому из уравнения электронейтральности для этого случая следует

$$[H^+] = K_b / (C_{KlON} - C_{HAl}) \quad (4.39г)$$

Таким образом, концентрация ионов водорода и pH раствора в этом случае определяются концентрацией избытка щелочи.

3. В растворе сильная кислота и слабое основание.

В этом случае на основании уравнения электронейтральности (4.38) аналогичным способом можно показать, что если $C_{\text{НАЛ}} > C_{\text{КИОН}}$, то справедливо уравнение (4.38a), если $C_{\text{НАЛ}} < C_{\text{КИОН}}$, то в растворе образуется соль слабого основания, которая с избытком слабого основания составит буферный раствор. Концентрацию ионов водорода в этом растворе следует рассчитывать по уравнению:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{н}}}{K_{\text{КИОН}}} \frac{C_{\text{с}}}{C_{\text{осн}}}. \quad (4.39\text{д})$$

Это уравнение аналогично уравнению (4.39б).

Если $C_{\text{НАЛ}} = C_{\text{КИОН}}$, то в растворе находится только соль слабого основания и сильной кислоты. При гидролизе катиона этой соли раствор приобретает кислую реакцию. Концентрация ионов водорода в этом растворе рассчитывается по уравнению (4.23), выведенному ранее. Это же уравнение можно вывести на основании уравнения (4.38) аналогично уравнению (4.39в).

4. В растворе слабая кислота и слабое основание.

На основании уравнения (4.38) можно показать, что если в растворе $C_{\text{НАЛ}} > C_{\text{КИОН}}$, то в нем находятся слабая кислота и ее соль. Для этого буферного раствора справедливо уравнение (4.39б).

Если в растворе $C_{\text{НАЛ}} < C_{\text{КИОН}}$, то в нем находятся слабое основание и его соль. Для такого буферного раствора справедливо уравнение (4.39д). Если $C_{\text{НАЛ}} = C_{\text{КИОН}}$, то в растворе образуется соль слабого основания и слабой кислоты. Гидролиз этой соли рассмотрен ранее. Для этого случая на основании уравнения (4.38), считая, что $[\text{H}^+] \approx [\text{ОН}^-]$, получим:

$$\frac{K_{\text{НАЛ}}}{K_{\text{НАЛ}} + [\text{H}^+]} = \frac{K_{\text{КИОН}}}{K_{\text{КИОН}} + [\text{ОН}^-]}.$$

Откуда

$$K_{\text{НАЛ}}K_{\text{КИОН}} + \frac{K_{\text{НАЛ}}K_{\text{н}}}{[\text{H}^+]} = K_{\text{НАЛ}}K_{\text{НАЛ}} + K_{\text{КИОН}}[\text{H}^+]$$

или

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{НАЛ}}K_{\text{н}}/K_{\text{КИОН}}}.$$

Это уравнение совпадает с уравнением (4.29) для гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой.

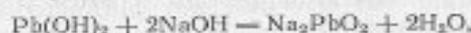
4.6. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ АМФОТЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. КОНСТАНТА КИСЛОТНОСТИ И КОНСТАНТА ОСНОВНОСТИ

С позиций кислотно-основного взаимодействия можно рассматривать одно из важнейших химических свойств ряда гидроксидов — их способность растворяться не только в кислотах,

но и в щелочах. Это свойство носит название *амфотерности*, а сами гидроксиды называются *амфотерными*. Например, гидроксид свинца $Pb(OH)_2$ растворяется в HNO_3 с образованием нитрата свинца:



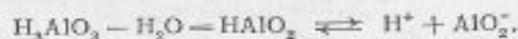
а в щелочах — с образованием плюмбита:



Амфотерными являются $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Sb(OH)_3$ и некоторые другие гидроксиды.

Эти формулы дают упрощенное представление о составе гидроксидов. Правильнее рассматривать их как водные оксиды состава $MO \cdot xH_2O$, $M_2O_3 \cdot xH_2O$, $MO_2 \cdot xH_2O$ (здесь M — металл).

Для упрощения написания уравнений реакций в дальнейшем будем записывать формулы амфотерных гидроксидов без учета гидратации. В соответствии с классической теорией диссоциации амфотерные электролиты диссоциируют и по типу кислот, и по типу оснований. Диссоциация по типу кислот может быть охарактеризована *константой кислотности*:



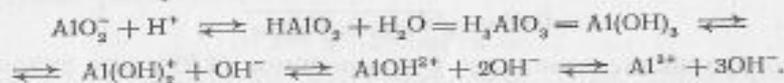
$$K_{\text{кисл}} = \frac{[H^+][AlO_2^-]}{[HAlO_2]} = 6,0 \cdot 10^{-12}.$$

Диссоциация по типу оснований характеризуется *константой основности*:



$$K_{\text{осн}} = \frac{[Al(OH)_2^+][OH^-]}{[Al(OH)_3]} = 2,0 \cdot 10^{-10}.$$

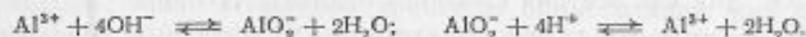
Таким образом, в растворе амфотерного гидроксида существует сложное равновесие:



Приведенная схема объясняет способность $Al(OH)_3$ растворяться при действии кислот и щелочей. При добавлении щелочи увеличивается $[OH^-]$, диссоциация по типу основания подавляется и равновесие смещается в сторону диссоциации по типу кислоты. При этом ионы H^+ связываются ионами OH^- , что приводит к растворению осадка и накоплению в растворе AlO_2^- -ионов. При добавлении кислоты подавляется диссоциация по

типу кислоты, и равновесие смещается в сторону диссоциации по типу основания. Растворение осадка приводит к накоплению в растворе ионов Al^{3+} . Таким образом, в кислой среде ионы алюминия находятся преимущественно в виде катионов Al^{3+} , а в щелочной — в виде анионов AlO_2^- .

При прибавлении избытка щелочи к раствору соли алюминия катион Al^{3+} превращается в AlO_2^- -ион, а при добавлении кислоты к раствору алюмината анион AlO_2^- превращается в катион Al^{3+} :



Применяя закон действующих масс для приведенных реакций, можно написать:

$$K' = \frac{[Al^{3+}][H_2O]^2}{[AlO_2^-][H^+]^4},$$

откуда

$$\frac{K'}{[H_2O]^2} = K = \frac{[Al^{3+}]}{[AlO_2^-][H^+]^4},$$

$$\frac{[Al^{3+}]}{[AlO_2^-]} = K [H^+]^4.$$

Из полученного уравнения следует, что при увеличении концентрации ионов H^+ концентрация ионов Al^{3+} возрастает, а концентрация ионов AlO_2^- уменьшается и наоборот.

Сказанное о гидроксиде алюминия в полной мере приложимо и к другим амфотерным гидроксидам. Амфотерность имеет большое значение в практике при проведении анализа по кислотно-щелочной схеме (см. гл. 15). Катионы IV группы амфотерны, что позволяет выделить их из общей смеси действием избытка щелочи. Амфотерные свойства используют и для обнаружения катионов. Так, для обнаружения иона Al^{3+} из раствора катионов IV группы необходимо сначала получить $Al(OH)_3$ из сильнощелочного раствора, в котором содержатся AlO_2^- -ионы. Для этого следует понизить pH, связывая OH^- -ионы, что достигается добавлением кислоты или солей аммония. В другом случае, используя амфотерные свойства соединений свинца, удаляют $PbSO_4$ действием избытка щелочи из осадка сульфатов III группы, которые в щелочах не растворяются.

4.7. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Более общий подход к описанию кислотно-основного взаимодействия предложили Бренстед и Лоури (1923 г.) в протолитической теории кислот и оснований. Эта теория применима не только к водным, но и к неводным растворам.

Установлено, что в зависимости от природы растворителя один и тот же электролит может быть кислотой, основанием или вообще не проявлять кислотно-основных свойств.

Кислотами являются вещества, способные отдавать ионы H^+ , т. е. протоны; основаниями — вещества, способные присоединять эти протоны. Вещества, способные как отдавать, так и присоединять протоны, проявляют амфотерные свойства. Кислотами и основаниями могут быть нейтральные молекулы и ионы: катионы и анионы. Так, кислотами являются HCl , NH_4^+ , H_2CO_3 , так как все они способны отдавать H^+ -ионы:



Основаниями являются OH^- , NH_3 , CH_3COO^- , поскольку все они способны присоединять H^+ -ионы:



Проявляют свойства как кислот, так и оснований H_2O , HSO_3^- :



к-та



к-та



осн.



осн.

Таким образом, протолитическая теория определяет кислоты и основания по их отношению к протону: *кислоты — доноры протона, основания — акцепторы протона*. Это позволяет объединить кислоты и основания общим названием — *протолиты*. Протолиты с амфотерными свойствами называют *амфипротонными*, реакции между протолитами — *протолитическими*.

Так как протоны не могут существовать в растворах в свободном состоянии, процесс отщепления протона кислотой всегда сопровождается процессом присоединения его основанием. Таким образом, возникает понятие *кислотно-основной пары*. При отдаче кислотой протона образуется сопряженное с ней основание и наоборот. Например:



к-та

сопряженное осн.



осн.

сопряженная к-та

К протолитическим реакциям относят: реакции нейтрализации, которые рассматривают как переход протона от кислоты к основанию



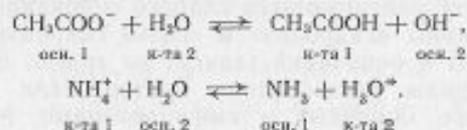
к-та 1

осн. 2

осн. 1

к-та 2

реакции гидролиза, рассматриваемые как реакции между ионной кислотой или ионным основанием и молекулами воды



Согласно протолитической теории гидролиз не является самостоятельной реакцией, а одним из случаев протолитического взаимодействия. Рассмотрим процессы, происходящие при растворении в воде соли KtAp , образованной сильным основанием KtOH и слабой кислотой HAp . Как сильный электролит — эта соль полностью диссоциирует на ионы Kt^+ и Ap^- . Так как HAp — слабая кислота, то сопряженное с ней основание — сильное. Следовательно, процесс протекает по уравнению:



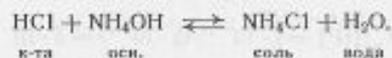
В растворе накапливаются свободные ионы OH^- , среда раствора щелочная, $\text{pH} > 7$.

Если соль образована слабым основанием KtOH и сильной кислотой HAp , то соль полностью диссоциирует, и слабому основанию KtOH соответствует сильная кислота Kt^+ . Процесс идет по уравнению:



В растворе накапливаются ионы H^+ , среда раствора кислая, $\text{pH} < 7$.

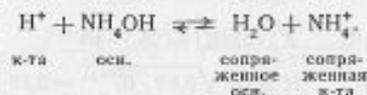
Как видно из приведенных примеров, протолитическая теория не использует понятие «соль». В классических же представлениях это понятие обозначает продукт взаимодействия кислоты и основания. Например:



Соль в водном растворе полностью диссоциирует:



По теории Бренстеда это взаимодействие можно представить уравнением:



Таким образом, как и во всех протолитических процессах, продуктом взаимодействия кислоты и основания является не

«соль», а сопряженные кислота и основание. Иначе говоря, «соль», получаемая в этой реакции, представляет собой сопряженную кислоту реагирующего слабого основания. Однако традиционно термины «гидролиз» и «соль» сохраняются.

Сила кислот и оснований зависит не только от их природы, но и от природы растворителя. Растворители делят на три группы: кислые, основные и амфипротонные. Молекулы *кислых растворителей* легко отдают протоны, поэтому ионизация оснований в этих растворителях увеличивается, т. е. увеличивается сила оснований. К кислым растворителям относят уксусную, муравьиную, серную, циановодородную, фтороводородную кислоты.

Молекулы *основных растворителей* присоединяют протоны, т. е. обладают сродством к протону. Чем больше выражено сродство к протону у растворителя, тем больше этот растворитель влияет на ионизацию кислот, увеличивая их силу. К основным растворителям относятся диметилформамид, пиридин, бутиламин, жидкий аммиак, этилендиамид и др.

К *амфипротонным растворителям* относят воду, пероксид водорода, этанол, метанол и др.

Изменение силы кислот и оснований в различных растворителях используют в кислотно-основном методе титрования неводных растворов.