



ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
УПРАВЛЕНИЕ ЦИФРОВЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра «Естественные науки»

Учебно-методическое пособие
«Гидролиз солей»
для иностранных слушателей
дополнительных общеобразовательных
программ
по дисциплине
«Химия»



Авторы
Власенко И. В.,
Ярышева Т. В.

Ростов-на-Дону, 2020

Аннотация

Учебно-методическое пособие является частью рабочей программы дисциплины (РПД) и фонда оценочных средств (ФОС) по химии для иностранных слушателей дополнительных общеобразовательных программ и предназначено для использования при подготовке к текущему контролю и итоговой аттестации. В учебно-методическом пособии излагаются основные положения по теме «Гидролиз солей». В теоретической части даются определения понятий «ионное произведение воды», «водородный показатель», «гидролиз солей», «буферные растворы», приводятся примеры реакций основных случаев гидролиза солей, для которых рассчитываются соответствующие степени гидролиза и константы гидролиза.

Указания предназначены для аудиторной и самостоятельной работы иностранных слушателей дополнительных общеобразовательных программ очной формы обучения при изучении дисциплины «Химия».

Авторы

ст. преподаватель кафедры «Естественные науки» Власенко И.В.,
к.э.н., доцент кафедры «Экономика природопользования и кадастра»



Оглавление

1. Гидролиз солей	4
1.1. Факторы, влияющие на гидролиз солей	6
1.2. Степень гидролиза и константа гидролиза	7
1.3. Смещение равновесия гидролиза	13
1.4. Вопросы и задачи	14
2. Буферные растворы	14
2.1. Свойства буферных растворов	15
2.2. Расчет pH буферного раствора	17
2.3. Вопросы и задачи	18
Список литературы	20

1. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Вода – слабый амфотерный электролит, диссоциирует на ионы по схеме: $H_2O = H^+ + OH^-$ в весьма незначительной степени. При комнатной температуре константа диссоциации воды равна:

$$K_D = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,86 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрация недиссоциированных молекул воды практически постоянна (вследствие ничтожности диссоциации) и равна общему числу молей воды в литре, т.е. $1000г : 18г = 55,56$ моль/л, $M_{\text{воды}} = 18$ г/моль. Тогда $[H^+][OH^-] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$, т.е. в чистой воде и разбавленных растворах $[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$ (при комнатной температуре). K_{H_2O} называется **ионным произведением воды** и представляет собой весьма важную величину, так как оно остается постоянным для любых концентраций водородных и гидроксидных ионов в растворе и изменяется только с изменением температур. Даже незначительная диссоциация воды является причиной более или менее далеко идущего гидролиза солей при их растворении в воде.

Водородным показателем pH называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода: **$pH = - \lg [H^+]$** .

В водных растворах различают три типа сред: нейтральную, щелочную и кислую.

1. В нейтральной среде концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л; $pH = - \lg 10^{-7} = 7$.

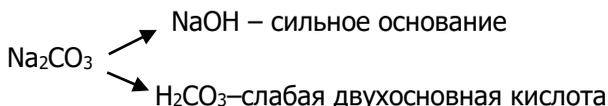
2. В кислой среде концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов: $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л; $pH < 7$.

3. В щелочной среде концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов: $[H^+] < [OH^-]$, $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л; $pH > 7$.

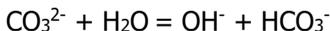
Гидролизом соли называется взаимодействие ионов соли с водой, в результате которого образуются слабые электролиты.

Различают четыре случая гидролиза:

1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой гидролизуются по аниону с образованием кислых солей и сильных оснований.

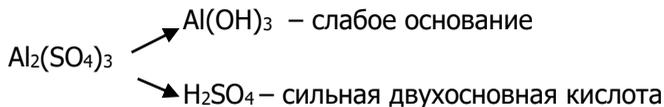


1 стадия: $Na_2CO_3 + H_2O = NaOH + NaHCO_3$

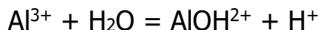


Сокращенное уравнение показывает, что ионы OH^- накапливаются в растворе, а ионы H^+ связываются в слабодиссоциирующие частицы HCO_3^- . Поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию, $pH > 7$.

2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой гидролизуются по катиону с образованием основных солей и сильных кислот.

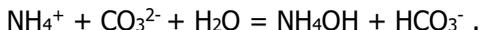
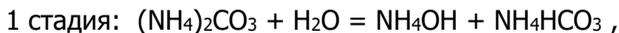
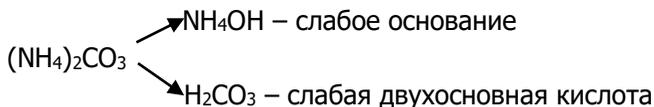


1 стадия: $Al_2(SO_4)_3 + H_2O = 2AlOHSO_4 + H_2SO_4$



Сокращенное ионное уравнение показывает, что раствор $Al_2(SO_4)_3$ имеет кислую реакцию среды, $pH < 7$.

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой гидролизуются одновременно по катиону и по аниону.



Сокращенное ионное уравнение показывает, что ионы водорода и гидроксида связываются с ионами соли в слабодиссоциирующие частицы (NH_4OH и HCO_3^-) и реакция раствора зависит от относительной силы кислоты и основания. Раствор может иметь нейтральную реакцию, $\text{pH} \approx 7$.

Частный случай этого типа – гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, когда в результате гидролиза образуются одновременно легколетучие и труднорастворимые соединения.

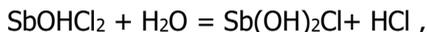
Например, $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$. Такие соли в растворах не существуют.

4. Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями гидролизу не подвергаются. Например, NaCl , KNO_3 ... Растворы таких солей имеют нейтральную реакцию.

1.1. Факторы, влияющие на гидролиз солей

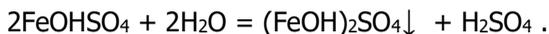
Гидролиз усиливается при разбавлении растворов и нагревании. Например:

1) $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOHCl}_2 + \text{HCl}$. При добавлении воды появляется муть $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ вследствие усиления гидролиза:



2) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{FeOHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Несмотря на гидролиз, раствор сульфата железа (III) прозрачен. При

нагревании вследствие усиления гидролиза выпадает осадок $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$:



1.2. Степень гидролиза и константа гидролиза

Количественно гидролиз солей характеризуется степенью гидролиза (h). Степень гидролиза определяется отношением числа молекул соли, подвергшихся гидролизу к общему числу молекул соли в растворе. Обычно эта величина выражается в процентах. Как и степень диссоциации электролитов степень гидролиза солей увеличивается при разбавлении и нагревании. К такому выводу приводит и вычисление степени гидролиза соли, например, KCN:



Применим закон действующих масс к данному обратимому процессу

$$K_p = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} .$$

Так как вода в разбавленных растворах

находится в огромном избытке, то концентрация ее практически не изменяется при любом смещении равновесия гидролиза. Поэтому величину $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать постоянной и перенести в левую часть уравнения, то есть объединить две постоянные величины

$$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K_{\text{гидр}}, \quad K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}} \quad (1)$$

Произведение двух констант $K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ представляет собой тоже величину постоянную, которую называют константой гидролиза и обозначают через $K_{\text{гидр}}$. Числовую величину $K_{\text{гидр}}$ легко найти из величины $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и K_{HCN} . Действительно, из ионного произведения воды $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ имеем

$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$. Подставив это значение $[\text{OH}^-]$ в уравнение

(1) получим:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}, \quad \text{но} \quad \frac{[\text{HCN}]}{[\text{H}^+][\text{CN}^-]} = \frac{1}{K_{\text{HCN}}} \quad \text{поэтому}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}}, \quad K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} \quad (2)$$

где $K_{\text{кисл.}}$ – константа диссоциации образующейся при гидролизе слабой кислоты.

Уравнение (2) позволяет вычислить искомую степень гидролиза соли. Примем, что концентрация соли равна c моль/л, при h – степени гидролиза гидролизовано hc – молей/л соли и образовалось hc – молей/л HCN , и hc – моль/л ионов OH^- , осталось не гидролизованными: $c - hc = c(1 - h)$ моль/л соли.

Подставив в уравнение (2) значение концентраций $[\text{OH}^-]$, $[\text{HCN}]$, и $[\text{CN}^-]$ (концентрацию негидролизованных молей соли), получим $\frac{h^2 c^2}{c - hc} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}}$, откуда $\frac{h^2 c}{1 - h} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}}$.

Так как h обычно мала в сравнении с единицей, можно принять, что $(1 - h)$ равняется приблизительно 1. Тогда,

$$Ch^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}}} \quad \text{или} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{соли}}}} \quad (3)$$

Из полученного уравнения (3) видно, что степень гидролиза тем больше:

а) чем больше $K_{\text{H}_2\text{O}}$, т.е. чем выше температура;

б) чем меньше $K_{\text{кисл.}}$, т.е. чем слабее кислота, соль которой подвергается гидролизу;

в) чем меньше $C_{\text{соли}}$, т.е. чем сильнее разбавлен раствор.

Если в уравнение (3) подставить числовые величины, то для 1М раствора KCN ($K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}$) получим $h = 1,2 \cdot 10^{-2}$, т.е. 1,2%. Для 1М раствора CH_3COONa ($K_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$), получим $h = 0,007\%$.

Аналогичным образом легко вывести формулу для вычисления степени гидролиза солей сильных кислот и слабых оснований, например, для NH_4Cl :



$$K_p = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}, \text{ так как } [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} \text{ и } [\text{H}_2\text{O}]$$

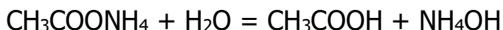
постоянная величина, то $\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = K_{\text{гидр}}$,

$$\text{но } \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \text{ поэтому } \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = K_{\text{гидр}} \text{ или в}$$

общем виде $\boxed{K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ОСН}}}}$, откуда $\boxed{h = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ОСН}} \cdot C_{\text{СОЛИ}}}}} \quad (4)$

Для 1М раствора NH_4Cl ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$) степень гидролиза равна 0,007%.

Рассмотрим теперь вычисление степени гидролиза солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:



$$K_p = \frac{[CH_3COOH][NH_4OH]}{[CH_3COO^-][NH_4^+][H_2O]}$$

$$K_{\text{гидр}} = K_p \cdot [H_2O] = \frac{[CH_3COOH][NH_4OH]}{[CH_3COO^-][NH_4^+]} \quad (5)$$

Так как $K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$ и $K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]}$,

то $[CH_3COOH] = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{K_{CH_3COOH}}$; $[NH_4OH] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{K_{NH_4OH}}$

Подставив эти величины в уравнение (5) и заменив $[H^+][OH^-]$ на K_{H_2O} , получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+] [OH^-] [NH_4^+]}{[CH_3COO^-] \cdot K_{CH_3COOH} \cdot [NH_4^+] \cdot K_{NH_4OH}} \quad \text{или}$$

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}} \quad (6)$$

Если C – концентрация соли, моль/л;

h – степень гидролиза соли,

hc – число молей/л гидролизованной соли.

Тогда в результате гидролиза NH_4CH_3COO :

$$[CH_3COOH] = [NH_4OH] = hc, \text{ моль/л.}$$

Принимая во внимание, что соль полностью диссоциирует на ионы, можно написать: $[CH_3COO^-] = [NH_4^+] = C(1 - h)$ моль/л.

Подставляя найденные значения в уравнение (5) и учитывая уравнение (6), получим:

$$\frac{hc \cdot hc}{c(1-h) \cdot c(1-h)} = \frac{K_{H_2O}}{K_{ОСН} \cdot K_{КИСЛ}} \quad \text{или} \quad \frac{h^2}{(1-h)^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{ОСН} \cdot K_{КИСЛ}}$$

извлекая из общих частей квадратный корень, находим

$$\frac{h}{(1-h)} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{ОСН} \cdot K_{КИСЛ}}} \quad (7)$$

Поскольку знаменатель представляет собой произведение двух малых величин значение степени гидролиза для этого случая должно быть достаточно большим.

Это значит, что гидролиз для такого типа солей заходит особенно далеко.

Убедимся на примере, рассчитав степень гидролиза такой соли:



$$K_{NH_4OH} = 1,79 \cdot 10^{-5}; \quad K_{HS^-} = 1,2 \cdot 10^{-15}.$$

$$\text{Следовательно} \quad \frac{h}{(1-h)} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15}}} = 682,2,$$

$$\text{отсюда} \quad h = \frac{682,2}{683,2} = 0,9986.$$

Таким образом, сульфид аммония в водных растворах почти нацело (на 99,86%) гидролизован, т.е. превращен в кислую соль (обычно для подавления гидролиза этой соли к ее раствору добавляют избыток раствора NH_4OH). Уравнение (7) не содержит величины $S_{соли}$. Таким образом, в отличие от разнообразных первых двух случаев, степень гидролиза солей, образованных слабой кислотой и слабым основанием не зависит от концентрации соли в растворе.

Удобным показателем количественного выражения степени гидролиза является концентрация водородных ионов раствора или pH.

1. Если гидролиз протекает по уравнению



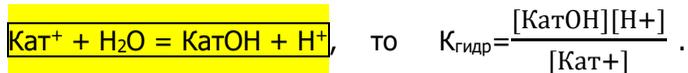
Так как гидролизу подвержена небольшая часть молекул, то концентрацию иона $[A^-]$ можно приравнять к концентрации растворенной соли $C_{\text{соли}}$. Концентрации иона $[OH^-]$ и молекул $[HA]$ равны между собой согласно ионному уравнению. Тогда $[OH^-] = [HA] = x$ и подставив буквенные обозначения в выражения константы гидролиза, получим

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{c}; \quad x = [OH^-], \quad \text{поэтому}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{соли}}} \quad (8)$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

2. Если гидролиз протекает по уравнению:



Так как $[КатОН] = [H^+] = x$, а $[Cat^+] = C_{\text{соли}}$, то

$$K_{\text{гидр}} = \frac{x^2}{C_{\text{соли}}}, \quad \text{откуда} \quad [H^+] = \sqrt{K_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{соли}}} \quad (9)$$

А так как $K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл}}}$ (для первого случая) и $K_{\text{гидр}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{осн}}}$

(для второго случая), то подставив их соответственно вместо $K_{\text{гидр}}$

в уравнения (8) и (9) получим для первого случая, т.е. когда в результате гидролиза накапливаются OH^- ионы:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{КИСЛ}}} \cdot C_{\text{СОЛИ}}} \quad \text{и для второго случая, когда в результате}$$

гидролиза накапливаются H^+ -ионы:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{ОСНОВ}}} \cdot C_{\text{СОЛИ}}}$$

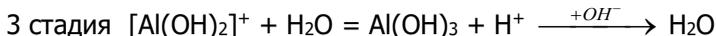
Эти выражения позволяют рассчитать довольно просто концентрацию H^+ – ионов и pH раствора соли.

1.3. Смещение равновесия гидролиза

Вследствие обратимости процесс гидролиза для большинства солей не протекает до конца, равновесие устанавливается при определенных концентрациях продуктов гидролиза. Однако, если выводить продукты гидролиза из сферы реакции, то гидролиз соли можно довести до конца. Например, гидролиз соли AlCl_3 протекает по уравнению:



Если же связывать ионы H^+ добавлением соответствующих количеств щелочи, то гидролиз может дойти до конца:



При накоплении ионов OH^- усилению гидролиза соли способствует выведение из сферы реакции именно ионов OH^- , добавлением соответствующих количеств кислоты.

1.4. Вопросы и задачи

1. Что называется гидролизом солей?
2. Какие соли не подвергаются гидролизу?
3. Для каких солей гидролиз проходит до конца?
4. Какие факторы усиливают гидролиз?
5. Добавлением каких реагентов можно довести гидролиз солей до конца?
6. Что такое степень гидролиза?
7. От каких факторов зависит степень гидролиза солей?
8. Какова степень гидролиза, $[\text{OH}^-]$ и pH в 0,01M растворе ацетата натрия? $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.
9. Каково значение константы гидролиза для ацетата натрия?
10. Вычислите степень гидролиза и pH в 0,03M растворе нитрата аммония $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.
11. Каково значение константы гидролиза для нитрата аммония?
12. Вычислите pH 0,02M раствора нитрата аммония.

2. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Многие химические процессы, применяемые при очистке воды, идут только при определенном pH среды. Однако в ходе технологического процесса может происходить разбавление раствора или добавление некоторых количеств кислот или щелочей. Если не принять соответствующих мер, то это приведет к значительному изменению pH раствора и будет препятствовать нужному направлению технологического процесса очистки воды.

Так если к чистой воде с pH = 7 добавить 0,01 моль/л HCl, то в полученном растворе

$$[\text{H}^+] = 0,01 \text{ г-ион/л} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}; \text{pH} = 2.$$

Если к чистой воде добавить 0,01 моль/л NaOH, то pH с 7 изменится до 12. Так как $[\text{OH}^-]$ 0,01M раствора NaOH равна 10^{-2} г-ион/л.

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}; \text{pH} = \lg 10^{-12} = 12.$$

Иначе будет изменяться pH раствора, если вместо чистой воды взять смесь CH_3COOH и CH_3COONa , содержащую, например, по 0,1 моль/л этих веществ и имеющих $\text{pH} = 4,73$. Действительно, прибавив к такому раствору 0,01 моль/л HCl , мы изменим pH всего на 0,09, т.е. с 4,73 оно изменится до 4,64; добавление к такой смеси 0,01 моль/л NaOH повысит pH до 4,82. Поэтому можно сказать, что pH раствора в данном случае практически не изменится. При разбавлении такого раствора в 100 раз pH опять-таки практически не изменяется. Такие растворы, в которых регулируется концентрация водородных и гидроксидных ионов при воздействии внешних факторов называются регуляторами или буферными смесями.

Буферные смеси состоят:

- 1) из слабых кислот и их солей (CH_3COOH и CH_3COONa);
- 2) из слабых оснований и их солей (NH_4OH и NH_4Cl);
- 3) из кислых солей многоосновных кислот (NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4).

Каждому численному значению отношения концентраций обоих химических веществ, образующих данную буферную смесь, отвечает определенное значение pH, создаваемое смесью. Для наиболее употребительных буферных смесей создаваемые ими pH измерены и сведены в таблицы.

2.1. Свойства буферных растворов

1. Концентрация водородных ионов в буферных растворах не зависит от разбавления.

2. Концентрация водородных ионов буферных растворов мало изменяется от прибавления кислот и оснований. Но при добавлении кислоты и щелочи следует помнить, что количество их не должно превышать половины концентрации соли или

кислоты, образующих буфер. В противном случае емкость буфера будет превышена и pH может измениться.

Механизм буферного действия разберем на примере буферной смеси, состоящей из CH_3COOH и CH_3COONa по 0,1 моль/л. Уксусная кислота в водном растворе слабо диссоциирует по схеме: $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$.

Рассчитаем концентрацию водородных ионов в 0,1М растворе CH_3COOH . $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$. Выражение константы диссоциации CH_3COOH имеет вид: $K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
 $= 1,86 \cdot 10^{-5}$.

Так как $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = x$, а $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0,1$ моль/л, тогда $K_d = \frac{x^2}{0,1} = 1,86 \cdot 10^{-5}$;

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,35 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg 1,35 \cdot 10^{-3} = 2,87.$$

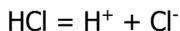
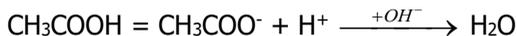
При добавлении к 0,1М раствору CH_3COOH 0,1 моль/л раствора CH_3COONa уменьшается диссоциация уксусной кислоты за счет введения одноименного иона CH_3COO^- и pH такой смеси становится равной 4,73.



1. При добавлении к данному буферу кислоты, например, $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ происходит связывание добавленных H^+ с CH_3COO^- - ионами соли, концентрация которых достаточно велика, так как CH_3COONa практически нацело диссоциирована на ионы.

2. При добавлении $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ добавленные OH^- - ионы связываются с ионами H^+ , которые посылает в раствор CH_3COOH и равновесие диссоциации ее смещается вправо, т.е.

увеличивается диссоциация кислоты. Коротко это можно представить такой схемой:



3. При разбавлении буферного раствора, например в 100 раз, уменьшается во столько же раз концентрация соли CH_3COONa подавляющей диссоциацию CH_3COOH и диссоциация кислоты увеличивается. Это приводит к увеличению количества H^+ - ионов.

При разбавлении 0,1M раствора CH_3COOH в 100 раз pH изменяется на единицу.

$$\frac{0,1M}{100} = 0,001M, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C} = \sqrt{1,86 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 1,36 \cdot 10^{-4},$$

$$\text{pH} = -\lg 1,36 \cdot 10^{-4} = 3,87.$$

2.2. Расчет pH буферного раствора

1. Рассчитаем pH буфера, состоящего из слабой кислоты и ее соли. Например, буфер состоит из CH_3COOH и CH_3COONa по 0,1 моль/л.

Из уравнения константы диссоциации слабой кислоты определяем концентрацию водородных ионов

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ равна концентрации кислоты $C_{\text{кисл}}$ моль/л, степенью диссоциации ее можно пренебречь. $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ равна

концентрации соли $C_{\text{соли}}$ моль/л. Тогда $[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 \text{ моль / л}}{0,1 \text{ моль / л}} = 4,73.$$

2. pH буфера, состоящего из слабого основания и его соли NH_4OH и NH_4Cl по 0,1 моль/л, рассчитаем аналогично.

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad [\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$[\text{NH}_4\text{OH}] = C_{\text{основ}}; \quad [\text{NH}_4^+] = C_{\text{соли}}.$ Тогда $[\text{OH}^-] = K_{\text{основ}} \frac{C_{\text{основ}}}{C_{\text{соли}}}$

$$[\text{OH}^-] = 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,1 \text{ моль / л}}{0,1 \text{ моль / л}} = 1,79 \cdot 10^{-5}.$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{1,79 \cdot 10^{-5}} = \frac{10^{-9}}{1,79}; \quad \text{pH} = -\lg \frac{10^{-9}}{1,79} = 9,25.$$

3. К буферной смеси, состоящей из 0,1 моль/л CH_3COOH и 0,1 моль/л CH_3COONa с $\text{pH} = 4,73$ добавлено 0,02 моль/л HCl . Рассчитать pH полученного раствора.

Так как 0,02 моль/л HCl диссоциирует нацело, то это дает 0,02 моль/л ионов H^+ , которые связывают 0,02 моль/л CH_3COO^- - ионов соли CH_3COONa . Т.е. $[\text{CH}_3\text{COOH}] = (0,1 + 0,02)$ моль/л = 0,12 моль/л, а $[\text{CH}_3\text{COONa}] = (0,1 - 0,02)$ моль/л = 0,08 моль/л.

$$\text{Тогда } [\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \cdot \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}} = 1,86 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,12}{0,08} = 2,79 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 2,79 \cdot 10^{-5} = 4,55.$$

2.3. Вопросы и задачи

1. Что такое буферная смесь?
2. Из каких веществ составляются буферные смеси?
3. Какими свойствами обладают буферные смеси?

4. Каков механизм действия буферов?
5. Какое значение имеют буферные смеси?
6. Вычислите pH раствора, полученного при смешении 0,5л 0,2н CH_3COOH и 0,5л 0,2н CH_3COONa .
7. Вычислите $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и pH раствора, полученного при смешении 1л 0,2н NH_4OH и 1л 2н NH_4Cl . $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.
8. Вычислите pH раствора, полученного при смешивании 0,5л 0,4н раствора фтористоводородной кислоты и 0,5л 0,2н раствора фторида калия, $K_{\text{HF}} = 7,4 \cdot 10^{-4}$.
9. Сколько молей твердого ацетата натрия необходимо растворить в 1л 0,04М раствора уксусной кислоты, чтобы получить раствор с $\text{pH} = 5,43$. $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$.
10. Сколько граммов хлорида аммония необходимо растворить в 20мл 0,5М раствора гидроксида аммония, чтобы получить концентрацию гидроксильных ионов, равную $5 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л.
11. Рассчитать, как изменяется pH раствора, если к 30 мл 0,1н CH_3COOH добавить 30мл 0,02н раствора HCl , считая $\alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1\%$, а $\alpha_{\text{HCl}} = 100\%$.
12. Рассчитать, как изменится pH буферного раствора, состоящего из 0,1н раствора CH_3COOH и 0,1н раствора CH_3COONa , если к 30мл его добавить 30мл 0,02н раствора HCl .
13. Рассчитать, как изменится pH раствора, если к 30мл 0,1н раствора NH_4OH добавить 30мл 0,02н раствора NaOH .
14. Рассчитать, как изменится pH буферного раствора, состоящего из 0,1н раствора NH_4OH и 0,1н раствора NH_4Cl , если к 30мл его добавить 30мл 0,02н раствора NaOH .
15. Рассчитать, как изменится pH буферного раствора, состоящего из 0,1н раствора NH_4OH и 0,1н раствора NH_4Cl , если к 30мл его добавить 6мг 0,02н раствора NaOH .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров А.С., Попков В.А., Иванченко Н.М. Основы химии для иностранных учащихся подготовительных факультетов (отделений). – М.: Высш. шк., 2005.- 551 с.: ил.
2. Громов Ю.Ю., Дьячкова Т.П., Шеина О.А., Лагутин А.В. Общая химия: Учебное пособие для иностранных граждан, 2005. - Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/006/38006>
3. Егоров А.С., Дионисьев В.Д.и др. Химия. Пособие-репетитор. Ростов-на-Дону. Издательство «Феникс», 1997. 736 с.
4. Романцева Л.М., Лещинская З.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. – М.: Высш. шк., 1991. - 290 с.