

Расчеты величины рН растворов кислот, оснований и солей

Примеры расчетов концентрации ионов водорода в водных растворах сильных и слабых кислот, оснований и амфолитов.

1. Сильные протолиты. Сильные кислоты и сильные основания диссоциируют в водных растворах полностью. Следовательно, для сильных кислот

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HNA}}, \text{ откуда } \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{HNA}}$$

Для сильных оснований $[\text{OH}^-] = C_{\text{B}}$, где C_{B} – концентрация основания в водном растворе. Тогда $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{B}}$, учитывая, что $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_{\text{W}}$,

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{W}} - \text{pC}_{\text{B}}$$

Подобные расчеты можно проводить лишь в том случае, если в растворе нет других источников протонов или ими можно пренебречь. Равновесие автопротолиза воды подавлено при c_{HNA} и $c_{\text{B}} > 10^{-6}$ М. Если c_{HNA} и $c_{\text{B}} < 10^{-6}$ М, то вкладом ионов водорода, которые получаются при автопротолизе воды пренебрегать нельзя. В этом случае общее количество ионов H^+ складывается из получившихся при диссоциации кислоты и в результате автопротолиза воды.

Уравнение электронейтральности: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$. $[\text{H}^+] = c_{\text{HNA}} + K_{\text{W}}/[\text{H}^+]$
 $[\text{H}^+]^2 - c_{\text{HNA}} [\text{H}^+] - K_{\text{W}} = 0$ и $[\text{H}^+] = \frac{1}{2} (c_{\text{HNA}} + \sqrt{c_{\text{HNA}}^2 + 4 K_{\text{W}}})$

2. Растворы слабых протолитов.

Слабые кислоты диссоциируют по схеме: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

степень диссоциации $\alpha = \sqrt{K_{\text{HNA}} / c_{\text{HNA}}} \cdot 100\%$

Если кислота диссоциирована мало ($\alpha < 5\%$), то можно считать, что $c_{\text{HNA}} = [\text{HA}]$.

При $c_{\text{HNA}} > 10^{-6}$, можно полагать $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$. С учетом этих допущений константа равновесия данного процесса выражается формулой:

$$K_{\text{HNA}} = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = [\text{H}^+]^2 / c_{\text{HNA}}, \text{ отсюда } [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HNA}} c_{\text{HNA}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{HNA}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HNA}},$$

если степень диссоциации $> 5\%$, то $[\text{H}^+] = \frac{1}{2} (-K_{\text{HNA}} + \sqrt{K_{\text{HNA}}^2 + 4K_{\text{HNA}} \cdot c_{\text{HNA}}})$

если $c_{\text{HNA}} < 10^{-6}$ М и $K_{\text{HNA}} < 10^{-6}$, то $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HNA}} c_{\text{HNA}} + K_{\text{W}}}$

Раствор слабого основания: $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

если степень диссоциации $< 5\%$, то $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B \cdot c_B}$ или $[\text{H}^+] = K_W / \sqrt{K_B \cdot c_B}$
 $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_B + \frac{1}{2} \lg c_B$

если степень диссоциации $> 5\%$, то $[\text{H}^+] = 2 K_W / (-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B \cdot c_B})$

3. Протолитические равновесия в водных растворах, содержащих несколько кислот или оснований. В таких системах устанавливается довольно сложное равновесие: электролиты взаимно подавляют диссоциацию друг друга, причем степень диссоциации каждого электролита зависит от силы и концентрации всех компонентов смеси. Наличие более сильной кислоты подавляет диссоциацию более слабой кислоты. Так, если одна из кислот намного сильнее другой, то наличием последней можно пренебречь; если кислоты сравнимы по силе, то учитывать придется обе кислоты.

Для описания равновесия используем уравнение электронейтральности. Для смеси кислот HA_1 и HA_2 с концентрациями c_1 и c_2 $[\text{H}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-]$. Выражая $[\text{A}_1^-]$, $[\text{A}_2^-]$ и $[\text{OH}^-]$ через соответствующие константы, получаем:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HA}_1} [\text{HA}_1] / [\text{H}^+] + K_{\text{HA}_2} [\text{HA}_2] / [\text{H}^+] + K_W / [\text{H}^+]$$

Отсюда, если степень диссоциации $< 5\%$, то $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}_1} \cdot c_1 + K_{\text{HA}_2} \cdot c_2 + K_W}$

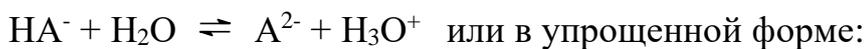
Обычно автопротолиз в присутствии двух кислот подавлен и последний член в уравнении не учитывают. $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}_1} \cdot c_1 + K_{\text{HA}_2} \cdot c_2}$

Можно ли пренебречь присутствием одной из кислот – вопрос решается конкретно в каждой ситуации с учетом требуемой точности, заданных условий и силы кислот. В случае раствора многоосновной кислоты, если K_{HA_1} превышает K_{HA_2} в 10 раз, то диссоциацию по второй ступени можно не учитывать.

Общая формула расчета концентрации ионов водорода для n кислот, содержащихся в растворе, представляет собой: $[\text{H}^+] = \sqrt{(K_{\text{HA}_1} \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2 + \dots + K_n \cdot c_n)}$, где K_1, K_2, K_n – константы диссоциации кислот; c_1, c_2, \dots, c_n – их концентрации. Аналогичные рассуждения справедливы и для смесей оснований и многоосновных оснований.

4. Протолитические равновесия в водных растворах амфолитов. Это растворы так называемых кислых солей, аминокислот и т.п.

Рассмотрим амфолит вида NaHA: $\text{NaHA} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HA}^-$. Уравнение кислотной диссоциации для кислой соли NaHA записывается следующим образом:



Так как HA^- является сопряженным основанием кислоты H_2A , устанавливается и второе равновесие:



В одной из этих реакций образуется ион водорода, в другой – ион гидроксила. Если реакция (1) идет в большей степени, чем реакция (2), то концентрация H^+ превышает концентрацию OH^- и раствор амфолита будет иметь кислую реакцию. При обратном соотношении реакция раствора будет щелочной. Выражения для констант равновесия этих двух процессов имеют вид:

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HA}^-] / [\text{H}_2\text{A}]; \quad (3) \quad K_2 = [\text{H}^+][\text{A}^{2-}] / [\text{HA}^-]. \quad (4)$$

Так как в растворе идут одновременно две реакции, то в отличие от раствора слабой кислоты $[\text{H}^+] \neq [\text{A}^{2-}]$, так как часть ионов водорода присоединяется к HA^- с образованием H_2A . Следовательно, $[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}]$. Учитывая равновесие автопротолиза воды, получаем: $[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-]$ Выражая $[\text{A}^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{OH}^-]$ через соответствующие константы, получаем:

$$[\text{H}^+] = K_2 [\text{HA}^-] / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] [\text{HA}^-] / K_1 + K_w / [\text{H}^+]$$

После преобразований получаем: $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1(K_2 [\text{HA}^-] + K_w) / K_1 + [\text{HA}^-]}$

Формулу можно упростить. Если K_1 и K_2 различаются так, что $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$ можно полагать, что $[\text{HA}^-] = c_{\text{HA}}$, а если еще пренебречь автопротолизом, т.е. $K_2 c_{\text{HA}} \gg K_w$, то при $K_1 \ll c_{\text{HA}}$ $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$ или $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2$

Таким образом, показатель кислотности среды при гидролизе амфолитов может быть найден, как среднее арифметическое двух последовательных констант кислотности.

Например, определим pH 0.1M раствора гидрокарбоната натрия. Это раствор амфолита. Устанавливаются равновесия:



$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4.5 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad K_{\text{HCO}_3} = 5.0 \cdot 10^{-11}$$

Как видим $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \ll c_{\text{HCO}_3}$ и $K_{\text{HCO}_3} c_{\text{HCO}_3} \gg K_w$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{M} \quad \text{pH} = 8.3$$

5. Протолитические равновесия в водных растворах солей

Кроме реакции диссоциации в растворе происходят реакции обмена между протолитом и растворителем (для водных растворов – гидролиз, для неводных – сольволиз).

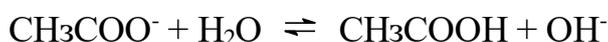
Гидролиз солей. Взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называется гидролизом соли. Опыт показывает, что растворы средних солей могут иметь щелочную, кислую или нейтральную реакции, хотя они и не содержат ни водородных, ни гидроксильных ионов. Объяснение этому факту следует искать во взаимодействии солей с водой.

Рассмотрим основные типы гидролиза солей.

1. ***Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой*** (NaCl, KNO₃) гидролизу не подвергаются и раствор такой соли в воде имеет нейтральную реакцию (pH = 7).

2. ***Соли сильного основания и слабой кислоты***, например, Na₂S, NaNO₂, Na₂CO₃, KClO, CH₃COONa. При растворении в воде таких солей раствор приобретает щелочную реакцию (pH > 7).

Рассмотрим гидролиз ацетата натрия (CH₃COONa). Ацетат натрия как сильный электролит при растворении в воде полностью диссоциирует на ионы Na⁺ и CH₃COO⁻. Последние взаимодействуют с H⁺ и OH⁻ - ионами воды. При этом ионы Na⁺ не могут связать ионы OH⁻ в молекулы, так как NaOH является сильным электролитом и существует в растворе только в виде ионов. В то же время ацетат-анионы связывают ионы H⁺ с образованием молекул слабого электролита - уксусной кислоты, в результате чего устанавливается равновесие:



Это уравнение показывает, что в результате образования слабого электролита (уксусной кислоты) смещается ионное равновесие диссоциации воды и создается избыток OH^- -ионов, поэтому среда становится щелочной..

3. **Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием**, также подвергаются гидролизу (CuBr_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Cl). В результате раствор приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$), как это имеет место в растворе хлорида аммония: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$ или в ионном виде $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$. В этом случае образуется слабый электролит – гидроксид аммония (NH_4OH).

4. Еще легче подвергаются гидролизу **соли слабого основания и слабой кислоты**, например, Al_2S_3 , Cr_2S_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. При растворении таких солей образуются малодиссоциированные кислота и основание. Например: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$. В этом случае реакция раствора зависит от относительной силы кислоты и основания. Водные растворы таких солей могут иметь нейтральную, кислую или щелочную реакцию в зависимости от константы диссоциации образующихся кислот и оснований. Поскольку в рассматриваемом примере константы диссоциации CH_3COOH и NH_4OH , примерно равны, то раствор соли будет практически нейтральным.

Процесс гидролиза характеризуется **константой гидролиза ($K_{\text{гидр}}$)** и **степенью гидролиза (α)**.

Степень гидролиза представляет собой отношение концентраций гидролизованной соли к общей концентрации соли: $\alpha = x/c$

Факторы, влияющие на степень гидролиза.

1. Константа диссоциации кислоты или основания, образовавшихся в результате гидролиза: чем меньше константа диссоциации кислоты или основания, тем больше степень гидролиза.
2. Температура: чем выше температура, тем выше степень гидролиза, так как с повышением температуры увеличивается константа диссоциации воды.
3. Концентрация: чем выше концентрация кислоты или основания, тем меньше степень гидролиза.

Изменяя указанные факторы, можно управлять процессом гидролиза (сольволиза). Обычно гидролиз (сольволиз) протекает ступенчато, в несколько стадий, как правило, первая стадия выражена более сильно. Для подавления гидролиза соли, образованной слабым основанием, к раствору следует добавить сильную кислоту, добавление гидроксид-ионов усилит процесс гидролиза.

1. Гидролиз по катиону. Рассчитаем константу гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой: $V^+ + H_2O \rightleftharpoons VOH + H^+$, где V^+ – катион соли, а VOH – основание. Соответствующая ей константа гидролиза: $K_{гидр} = [VOH][H^+] / [V^+] = [VOH][H^+] [OH^-] / [V^+][OH^-] = K_W / K_{VOH}$

Для вычисления концентрации водородных ионов (**pH**) в растворе гидролизующейся соли обозначим концентрацию соли через x , тогда

$[VOH] = [H^+] = x$ и $[V^+] = c - x$. Отсюда выражение для $K_{гидр}$ можно записать следующим образом: $K_{гидр} = x^2 / c - x$. Приведем это выражение к общему знаменателю: $x^2 + K_{гидр}x - K_{гидр}c = 0$ Решение этого квадратного уравнения имеет вид: $x = K_{гидр} / 2 \pm \sqrt{(K_{гидр})^2 / 4 + K_{гидр} \cdot c}$

Из двух решений оставляем только одно – со знаком «+» перед корнем, так как концентрация является неотрицательной величиной. Если константа гидролиза мала и концентрация соли больше 10^{-3} моль/л, то приближительная равновесная концентрация ионов водорода равна: $[H^+] = \sqrt{K_{гидр} \cdot c}$ (1)

Выражение для константы гидролиза можно записать в следующем виде:

$$K_{гидр} = K_W / K_{VOH} = [H^+]^2 / [V^+] \quad (2)$$

Тогда, учитывая, что $pH = -\lg[H^+]$, логарифмируем это выражение и получаем:

$$pH = \lg \sqrt{K_{гидр} \cdot c} = \frac{1}{2} \cdot \lg(K_{гидр} \cdot c) = \frac{1}{2} \lg K_{гидр} + \frac{1}{2} \lg c = \frac{1}{2} pK_{гидр} - \frac{1}{2} \lg c$$

Учитывая (2), получаем: **pH = 1/2 pK_W - 1/2 lg c - 1/2 pK_{VOH}**.

Согласно определению для случая соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, степень гидролиза определяется следующим образом:

$$\alpha = [H^+] / c_{соли} \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_W / K_{VOH} \cdot c_{соли}}$$

2. Гидролиз по аниону. Рассчитаем константу гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой: $A^- + HOH \rightleftharpoons HA + OH^-$

$$K_{гидр} = [HA][OH^-] / [A^-] = [HA][OH^-][H^+] / [A^-] [H^+] = K_W / K_{HA}$$

Проведя аналогичные преобразования, получаем выражение для расчета основности водного раствора соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием: $pOH = \frac{1}{2} pK_W - \frac{1}{2} \lg c - \frac{1}{2} pK_{HA}$.

При этом несложно перейти к формуле расчета pH среды:

$$pH = \frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \lg c.$$

В этом случае степень гидролиза рассчитывается по формуле:

$$\alpha = [OH^-] / C_{соли}. \quad \alpha = \sqrt{K_W / K_{HA} \cdot C}$$

3. Гидролиз по катиону и аниону одновременно.



$$K_{гидр} = K_W / K_{BOH} \cdot K_{HA} \quad pH = \frac{1}{2} pK_W + \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} pK_{BOH}$$

$$\alpha = \sqrt{K_W / K_{HA} K_{BOH}}.$$

Значения соответствующих констант гидролиза должны учитываться при приготовлении растворов солей железа (III), олова (IV), (II), сурьмы, висмута и др. Если не подкислять раствор, смещая равновесие в сторону исходных реагентов, то мы никогда не получим раствора солей этих элементов. Большое значение учет процесса гидролиза имеет при проведении качественных реакций на ионы элементов, разделении ионов, а также качественном обнаружении различных ионов.