

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

«Могилевский государственный университет продовольствия»

Кафедра химии

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
АНАЛИЗА**

Методические указания  
к самостоятельной подготовке по теме «Кислотно-основное титрование»  
для студентов технологических специальностей

Могилев  
МГУП  
2015

УДК 543  
ББК 24.4

Рассмотрено и рекомендовано к изданию  
на заседании кафедры химии  
Протокол № 4 от 13 ноября 2014 г.

Авторы:  
Дудкина Е. Н., Поляченко О. Г.

Рецензент  
к.т.н., доцент кафедры химии Трилинская Е. А.

УДК 543  
ББК 24.4

© Учреждение образования  
«Могилевский государственный  
университет продовольствия», 2015

*Учебное издание*

## АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания

Авторы:  
**Дудкина** Елена Николаевна  
**Поляченко** Олег Георгиевич

Редактор *А. А. Щербакова*  
Технический редактор *Н. Г. Тверская*

Подписано в печать 05.06.2015.  
Формат 60×84 1/16. Гарнитура Times New Roman.  
Уч.-изд. л. 1,8. Усл. печ. л. 2,1. Тираж 86 экз. Заказ 56.

Учреждение образования  
«Могилевский государственный университет продовольствия».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/272 от 04.04.2014.  
Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев.

Отпечатано в учреждении образования  
«Могилевский государственный университет продовольствия».  
Пр-т Шмидта, 3, 212027, Могилев

## Введение

В данных методических указаниях представлены задания по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов технологических специальностей очной и заочной форм обучения. Методические указания включают в себя задания по теме «Равновесие в растворах электролитов, расчет рН в растворах сильных и слабых кислот и оснований, в растворах гидролизующихся солей, буферных растворах». Эти задания расчетно-теоретического характера предназначены для самостоятельной подготовки студентов к лабораторному практикуму, зачетам и экзаменам, а также для промежуточного контроля знаний студентов.

В каждом задании 70 вариантов, для первых 30 вариантов приведены ответы. Даны методические указания по решению этих заданий и рассмотрен подробный ход решения одного из вариантов задания. Выполнение этих заданий позволит студенту самостоятельно подготовиться к выполнению лабораторных работ и закрепить навыки расчета рН в растворах электролитов.

Выполнение заданий является формой самостоятельной работы студентов и важным этапом подготовки к экзамену и зачету по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа».

На следующих 3-х страницах даны принятые обозначения, основные используемые формулы и приведены пояснения общего характера. Кроме того, необходимые пояснения приводятся также при рассмотрении решений конкретных заданий

Молярная концентрация вещества равна числу его молей ( $n$ ), находящихся в 1 л раствора. В данном пособии она обозначается буквой  $C$ :

$$C = n \text{ (моль)}/V \text{ (л)}, \quad (1)$$

т.е. она выражается в единицах (моль/л). Легко можно показать, что

$$C \text{ (моль/л)} = C \text{ (ммоль/мл)} = C \text{ (кмоль/м}^3\text{)}.$$

Последняя единица измерения  $C$  соответствует системе СИ, но редко используется в химических расчетах. В настоящем пособии мы будем использовать, преимущественно,  $C$  (ммоль/мл), т.к. это позволяет уменьшить число десятичных нулей в цифрах, а при устных ответах на зачетах и экзаменах дает возможность проводить несложные вычисления с «круглыми» цифрами в уме, без использования калькулятора.

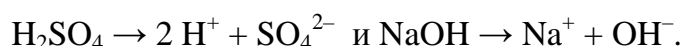
Число молей вещества ( $n$ ) в уравнении (1) вычисляется по уравнению:

$$n \text{ (моль)} = m \text{ (г)}/M \text{ (г/моль)}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса вещества (г), а  $M$  – его молярная масса (г/моль). Такое же уравнение используется при расчетах в миллимолях (ммоль) и миллиграммах (мг), при этом  $M$  выражается в единицах «мг/ммоль».

Рассмотрим в качестве примера простую задачу: необходимо определить pH раствора, полученного следующим путем: в мерную колбу на 1 л добавили 100 мл 0,1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,4 г твердого  $\text{NaOH}$ , раствор разбавили до метки водой.

Записываем реакции диссоциации:



В растворе кислоты содержится  $0,1(\text{ммоль/мл}) \cdot 100(\text{мл}) = 10$  ммоль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, по уравнению реакции, 20 ммоль ионов  $\text{H}^+$ . В добавленном  $\text{NaOH}$  содержится  $400(\text{мг})/40(\text{мг/ммоль}) = 10$  ммоль щелочи и столько же ионов  $\text{OH}^-$ . В полученном растворе ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  реагируют, давая воду. В избытке остаются ионы  $\text{H}^+$  в количестве  $20$  (ммоль) –  $10$  (ммоль) =  $10$  (ммоль). Эти избыточные ионы водорода находятся в растворе объемом 1 л, т.е. 1000 мл. Следовательно, их концентрация равна  $10$  (ммоль)/ $1000$  (мл) =  $0,01$  М, а  $\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = 2$ .

Обращаем внимание на необходимость всегда, по крайней мере, в начальном периоде обучения, писать единицы измерения (указывать размерность) всех величин, входящих в расчетные уравнения. Это позволяет избежать грубых ошибок в расчетах и дает возможность лучше понять смысловую часть вычислений.

Приготовленные растворы часто необходимо разбавить до требуемой концентрации, а иногда выпарить часть воды. В таком случае используется закон разбавления (3), смысл которого состоит в том, что при разбавлении раствора или его упаривании количество содержащегося в нем вещества не изменяется:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (3)$$

Здесь  $C_1$  и  $V_1$  – концентрация и объем исходного раствора, а  $C_1$  (ммоль/мл)· $V_1$  (мл) равно числу ммолей вещества; аналогичный смысл имеют и величины для конечного раствора.

Например, при упаривании 500 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,2 М до объема 200 мл концентрация кислоты возрастает:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2(\text{ммоль/мл}) \cdot 500(\text{мл}) / 200(\text{мл}) = 0,5 \text{ М (моль/л)},$$

$$C(\text{H}^+) = 1 \text{ М, а рН такого раствора равен 0.}$$

Нормальная (или эквивалентная) концентрация обозначается в настоящем пособии  $C_n$ , она равна числу эквивалентов вещества, находящихся в 1 л раствора:

$$C_n(\text{экв/л}) = n(\text{экв}) / V(\text{л}), \quad (4)$$

т. е. она выражается в единицах (экв/л) и кратко будет нами обозначаться буквой «н». В данных методических указаниях мы используем вместо термина «моль эквивалента» более короткий термин «эквивалент».

Число эквивалентов вещества ( $n$ ) в уравнении (4) вычисляется по уравнению:

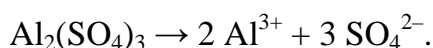
$$n(\text{экв}) = m(\text{г}) / M_{\text{э}}(\text{г/экв}), \quad (5)$$

где  $m$  – масса вещества (г), а  $M_{\text{э}}$  – молярная масса его эквивалента (г/экв).

В основе использования понятий «эквивалент» и «эквивалентная (нормальная) концентрация» лежит закон эквивалентов – любые вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. Один эквивалент заключен в 1 моле ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , поэтому они реагируют между собой в соотношении 1:1, давая  $\text{H}_2\text{O}$ . В 1 моле любой кислоты содержится такое количество эквивалентов, которое равно числу атомов водорода, замещаемых на металл с образованием соли (средней или кислой). В 1 моле любого основания содержится такое количество эквивалентов, которое равно числу гидроксильных групп, замещаемых на анион с образованием соли (средней или основной). В ионно-молекулярных реакциях число эквивалентов в моле ионов обычно равно их заряду; в окислительно-восстановительных – рассчитывается по числу электронов, отданных или полученных рассматриваемым веществом.

Например, 1 М раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  содержит 0,2 М ионов  $\text{Na}^+$  и 0,1 М ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , а эквивалентная концентрация обоих ионов одинакова и равна 0,2 н.

Другой пример: сульфат алюминия диссоциирует по уравнению



В 1 моле этой соли содержится  $2 \cdot 3 = 6$  эквивалентов ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $3 \cdot 2 = 6$  эквивалентов ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . 1 М раствор этой соли содержит 2 (моль/л) ионов  $\text{Al}^{3+}$  и 3 (моль/л) ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , а нормальная концентрация как самой соли, так и образовавшихся ионов одинакова и равна 6 (экв/л).

Приведенные соотношения позволяют легко перейти от молярной концентрации к нормальной и наоборот. Нормальная концентрация оказывается всегда или равна, или больше молярной в целое число раз, равное количеству эквивалентов в моле.

Однако для таких переходов часто используется также понятие «фактор эквивалентности». Фактор эквивалентности  $f$  равен числу молей, содержащихся в одном эквиваленте вещества, поэтому он имеет размерность «моль/экв». Очевидно, что  $f$  либо равен единице, либо меньше единицы в целое число раз.

Например,  $f$  для приведенного выше сульфата алюминия равен  $1/6$  (моль/экв), а для ионов  $Al^{3+}$  и  $SO_4^{2-}$ , соответственно,  $1/3$  и  $1/2$  (моль/экв).

При использовании фактора эквивалентности у студентов часто возникает вопрос – при пересчетах одних концентраций в другие надо умножать или делить рассматриваемую концентрацию на фактор эквивалентности? Этот вопрос не возникает или решается очень просто, если не забывать использовать размерность фактора эквивалентности «моль/экв»:

$$C \text{ (моль/л)} = C_n \text{ (экв/л)} \cdot f \text{ (моль/экв)} \text{ или } C_n \text{ (экв/л)} = C \text{ (моль/л)} / f \text{ (моль/экв)}. \quad (6)$$

В приведенных далее задачах широко используется закон эквивалентов, который для растворов может быть записан в следующей форме:

$$C_{n1} \cdot V_1 = C_{n2} \cdot V_2. \quad (7)$$

В этом уравнении  $C_{n1}$  и  $C_{n2}$  – нормальность растворов кислоты и щелочи (или молярная концентрация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ ), а  $V_1$  и  $V_2$  – их объемы.

При решении задач с участием сильных кислот и оснований, которые мы для простоты считаем диссоциирующими полностью, удобно сразу переходить к концентрациям реагирующих ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , так что реакция нейтрализации во всех случаях записывается как



Например, необходимо вычислить, какой объем  $0,1$  н ( $C_{n2}$ ) раствора щелочи необходимо взять для полной нейтрализации  $100$  мл ( $V_1$ )  $0,5$  М ( $C_1$ ) раствора  $H_2SO_4$ . В этой задаче не указано, какая конкретно щелочь взята для проведения реакции нейтрализации, но это и не нужно, т.к. результат не зависит от конкретного взятого вещества. В данном случае нормальность кислоты вычисляется по уравнению:

$$C_{n1} = 0,5 \text{ (моль/л)} / (1/2 \text{ (моль/экв)}) = 1 \text{ (экв/л)}, \text{ т.е. } 1 \text{ н.}$$

В этом растворе кислоты содержится число эквивалентов, равное  $0,1$  (л)  $\cdot$   $1$  (экв/л) =  $0,1$  (экв). Следовательно, столько же эквивалентов щелочи необходимо взять для реакции нейтрализации:

$$0,1 \text{ (экв)} = C_{n2} \cdot V_2 = 0,1 \text{ (экв/л)} \cdot V_2. \text{ Отсюда получаем } V_2 = 1 \text{ л.}$$

Задача №1. В мерную колбу объемом  $V_1$  мл внесли  $V_2$  мл раствора вещества  $S$  с концентрацией  $C_2$  моль/л (таблица 1). Рассчитать молярную ( $C_1$ ) и нормальную ( $C_N$ ) концентрации приготовленного раствора и его pH.

Таблица 1 – Условие задачи 1

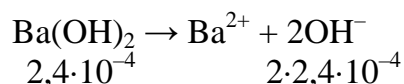
№	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	$C_2$ , моль/л	$S$	№	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	$C_2$ , моль/л	$S$
1	50	5	0,0022	HCl	36	50	5	0,0139	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
2	100	10	0,0024	Ba(OH) <sub>2</sub>	37	100	10	0,0202	HCl
3	200	15	0,0027	NaOH	38	200	15	0,0168	Ba(OH) <sub>2</sub>
4	250	20	0,0043	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39	250	20	0,0243	NaOH
5	500	25	0,0042	HCl	40	500	25	0,0151	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
6	50	30	0,004	Ba(OH) <sub>2</sub>	41	50	30	0,0222	HCl
7	100	35	0,0051	NaOH	42	100	35	0,0184	Ba(OH) <sub>2</sub>
8	200	5	0,0055	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43	200	5	0,0267	NaOH
9	250	10	0,0062	HCl	44	250	10	0,0163	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10	500	15	0,0056	Ba(OH) <sub>2</sub>	45	500	15	0,0242	HCl
11	50	20	0,0075	NaOH	46	50	20	0,02	Ba(OH) <sub>2</sub>
12	100	25	0,0067	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47	100	25	0,0291	NaOH
13	200	30	0,0082	HCl	48	200	30	0,0175	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
14	250	35	0,0072	Ba(OH) <sub>2</sub>	49	250	35	0,0262	HCl
15	500	5	0,0099	NaOH	50	500	5	0,0216	Ba(OH) <sub>2</sub>
16	50	10	0,0079	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	51	50	10	0,0315	NaOH
17	100	15	0,0102	HCl	52	100	15	0,0187	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
18	200	20	0,0088	Ba(OH) <sub>2</sub>	53	200	20	0,0282	HCl
19	250	25	0,0123	NaOH	54	250	25	0,0232	Ba(OH) <sub>2</sub>
20	500	30	0,0091	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55	500	30	0,0339	NaOH
21	50	35	0,0122	HCl	56	50	35	0,0199	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
22	100	5	0,0104	Ba(OH) <sub>2</sub>	57	100	5	0,0302	HCl
23	200	10	0,0147	NaOH	58	200	10	0,0248	Ba(OH) <sub>2</sub>
24	250	15	0,0103	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59	250	15	0,0363	NaOH
25	500	20	0,0142	HCl	60	500	20	0,0211	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
26	50	25	0,012	Ba(OH) <sub>2</sub>	61	50	25	0,0322	HCl
27	100	30	0,0171	NaOH	62	100	30	0,0264	Ba(OH) <sub>2</sub>
28	200	35	0,0115	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63	200	35	0,0387	NaOH
29	250	5	0,0162	HCl	64	250	5	0,0223	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
30	500	10	0,0136	Ba(OH) <sub>2</sub>	65	500	10	0,0342	HCl
31	50	15	0,0195	NaOH	66	50	15	0,028	Ba(OH) <sub>2</sub>
32	100	20	0,0127	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67	100	20	0,0411	NaOH
33	200	25	0,0182	HCl	68	200	25	0,0235	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
34	250	30	0,0152	Ba(OH) <sub>2</sub>	69	250	30	0,0362	HCl
35	500	35	0,0219	NaOH	70	500	35	0,0296	Ba(OH) <sub>2</sub>

Разберем решение задачи 1 на примере второго варианта. По закону разбавления (3) рассчитаем молярную концентрацию полученного раствора:

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{5(\text{мл}) \cdot 0,0024(\text{моль/л})}{50(\text{мл})} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Фактор эквивалентности гидроксида бария равен 1/2 (моль/экв). Рассчитаем нормальную концентрацию приготовленного раствора по формуле (б).

$$C_N = 2,4 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л}) / 1/2 (\text{моль/экв}) = 4,8 \cdot 10^{-4} (\text{экв/л})$$



$$C(\text{OH}^-) = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л, } \text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-) = -\lg 4,8 \cdot 10^{-4} = 3,319$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,3187 = 10,681.$$

Таблица 2 – Ответы к задаче 1

№	C, моль/л	C <sub>н</sub> , экв/л	pH	№	C, моль/л	C <sub>н</sub> , экв/л	pH
1	0,000220	0,000220	3,658	16	0,001580	0,003160	2,500
2	0,000240	0,000480	10,681	17	0,001530	0,001530	2,815
3	0,000203	0,000202	10,306	18	0,000880	0,001760	11,246
4	0,000344	0,000688	3,162	19	0,001230	0,001230	11,090
5	0,000210	0,000210	3,678	20	0,000546	0,001092	2,962
6	0,002400	0,004800	11,681	21	0,008540	0,008540	2,068
7	0,001785	0,001785	11,252	22	0,000520	0,001040	11,017
8	0,000138	0,000275	3,561	23	0,000735	0,000735	10,866
9	0,000248	0,000248	3,606	24	0,000618	0,001236	2,908
10	0,000168	0,000336	10,526	25	0,000568	0,000568	3,246
11	0,003000	0,003000	11,477	26	0,006000	0,012000	12,079
12	0,001675	0,003350	2,475	27	0,005130	0,005130	11,710
13	0,001230	0,001230	2,910	28	0,002013	0,004025	2,395
14	0,001008	0,002016	11,304	29	0,000324	0,000324	3,490
15	0,000099	0,000099	9,996	30	0,000272	0,000544	10,736

Задача № 2. Смешали  $V_1$  мл раствора вещества  $S_1$  с концентрацией  $C_1$  (М или н),  $V_2$  мл раствора вещества  $S_2$  с концентрацией  $C_2$  (М или н) и  $V_3$  мл воды (таблица 3). Рассчитать молярную и нормальную концентрации всех ионов в полученном растворе и его pH.



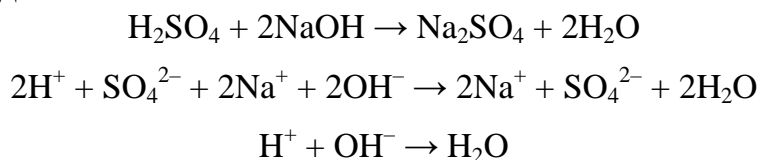
Таблица 3 – Условие задачи 2

№	$V_1$ , мл	$C_1$	М/н	$S_1$	$V_2$ , мл	$C_2$	М/н	$S_2$	$V_3$ , мл
1	47	0,050	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70	0,096	н	NaOH	30
2	49	0,070	н	HNO <sub>3</sub>	72	0,105	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	35
3	51	0,090	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	74	0,114	н	HCl	40
4	53	0,110	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	76	0,123	М	HNO <sub>3</sub>	45
5	55	0,130	М	KOH	78	0,132	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50
6	57	0,150	н	HCl	80	0,141	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	55
7	59	0,170	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	82	0,150	н	NaOH	60
8	61	0,190	н	HNO <sub>3</sub>	84	0,159	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	65
9	63	0,210	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	86	0,168	н	HCl	70
10	65	0,230	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	88	0,177	М	HNO <sub>3</sub>	75
11	67	0,250	М	KOH	90	0,186	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80
12	69	0,270	н	HCl	92	0,195	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	85
13	71	0,290	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94	0,204	н	NaOH	90
14	73	0,310	н	HNO <sub>3</sub>	96	0,213	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	95
15	75	0,330	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	98	0,222	н	HCl	100
16	77	0,350	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	100	0,231	М	HNO <sub>3</sub>	105
17	79	0,370	М	KOH	102	0,24	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110
18	47	0,390	н	HCl	104	0,096	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	115
19	49	0,410	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	106	0,105	н	NaOH	120
20	51	0,430	н	HNO <sub>3</sub>	108	0,114	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	125
21	53	0,450	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	110	0,123	н	HCl	130
22	55	0,050	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	112	0,132	М	HNO <sub>3</sub>	135
23	57	0,070	М	KOH	114	0,141	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140
24	59	0,090	н	HCl	70	0,15	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	145
25	61	0,110	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	72	0,159	н	NaOH	150
26	63	0,130	н	HNO <sub>3</sub>	74	0,168	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	155
27	65	0,150	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	76	0,177	н	HCl	160
28	67	0,170	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	78	0,186	М	HNO <sub>3</sub>	165
29	69	0,190	М	KOH	80	0,195	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	170
30	71	0,210	н	HCl	82	0,204	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	30
31	73	0,230	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84	0,213	н	NaOH	35
32	75	0,250	н	HNO <sub>3</sub>	86	0,222	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	40
33	77	0,270	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	88	0,231	н	HCl	45
34	79	0,290	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	90	0,24	М	HNO <sub>3</sub>	50
35	47	0,310	М	KOH	92	0,096	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55
36	49	0,330	н	HCl	94	0,105	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	60
37	51	0,350	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96	0,114	н	NaOH	65
38	53	0,370	н	HNO <sub>3</sub>	98	0,123	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	70
39	55	0,390	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	100	0,132	н	HCl	75
40	57	0,410	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	102	0,141	М	HNO <sub>3</sub>	80
41	59	0,430	М	KOH	104	0,15	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85
42	61	0,450	н	HCl	106	0,159	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	90
43	63	0,050	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	108	0,168	н	NaOH	95

Продолжение таблицы 3

№	V1, мл	C1	М/Н	S1	V2, мл	C2	М/Н	S2	V3, мл
44	65	0,070	н	HNO <sub>3</sub>	110	0,177	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	100
45	67	0,090	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	112	0,186	н	HCl	105
46	69	0,110	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	114	0,195	М	HNO <sub>3</sub>	110
47	71	0,130	М	KOH	70	0,204	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	115
48	73	0,150	н	HCl	72	0,213	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	120
49	75	0,170	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74	0,222	н	NaOH	125
50	77	0,190	н	HNO <sub>3</sub>	76	0,231	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	130
51	79	0,210	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	78	0,24	н	HCl	135
52	47	0,230	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	80	0,096	М	HNO <sub>3</sub>	140
53	49	0,250	М	KOH	82	0,105	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	145
54	51	0,270	н	HCl	84	0,114	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	150
55	53	0,290	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	86	0,123	н	NaOH	155
56	55	0,310	н	HNO <sub>3</sub>	88	0,132	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	160
57	57	0,330	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	90	0,141	н	HCl	165
58	59	0,350	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	92	0,15	М	HNO <sub>3</sub>	170
59	61	0,370	М	KOH	94	0,159	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30
60	63	0,390	н	HCl	96	0,168	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	35
61	65	0,410	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	0,177	н	NaOH	40
62	67	0,430	н	HNO <sub>3</sub>	100	0,186	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	45
63	69	0,450	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	102	0,195	н	HCl	50
64	71	0,050	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	104	0,204	М	HNO <sub>3</sub>	55
65	73	0,070	М	KOH	106	0,213	н	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60
66	75	0,090	н	HCl	108	0,222	н	Ca(OH) <sub>2</sub>	65
67	77	0,110	М	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	110	0,231	н	NaOH	70
68	79	0,130	н	HNO <sub>3</sub>	112	0,24	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	75
69	47	0,150	М	Ca(OH) <sub>2</sub>	114	0,096	н	HCl	80
70	49	0,170	М	Ba(OH) <sub>2</sub>	70	0,105	М	HNO <sub>3</sub>	85

Рассмотрим решение этой задачи на примере первого варианта. При смешении сильной кислоты и сильного основания протекает реакция нейтрализации. Запишем уравнение протекающей в данном случае реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде:



В растворе протекает реакция между ионами водорода и группами OH<sup>-</sup>, и в ходе реакции будет меняться концентрация только этих ионов. Найдем число ммоль серной кислоты, взятой для реакции и число ммоль содержащихся в ней ионов:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 47(\text{мл}) \cdot 0,05(\text{ммоль/мл}) = 2,35 \text{ ммоль};$$

$$n(\text{H}^+) = 2 \cdot 2,35 = 4,7 \text{ ммоль}; \quad n(\text{SO}_4^{2-}) = 2,35 \text{ ммоль},$$

и число ммоль гидроксида натрия:

$$n(\text{NaOH}) = 70(\text{мл}) \cdot 0,096(\text{ммоль/мл}) = 6,72 \text{ ммоль}; n(\text{OH}^-) = n(\text{Na}^+) = 6,72 \text{ ммоль}.$$



$$4,7 \quad 6,72$$

Ионы  $\text{OH}^-$  находятся в избытке, равном:  $n(\text{OH}^-)_{\text{изб.}} = 6,72 - 4,7 = 2,02 \text{ ммоль}$ .

Найдем общий объем раствора и концентрации (молярную и нормальную) всех оставшихся ионов в растворе:  $V_{\text{общ.}} = 47 + 70 + 30 = 147 \text{ мл}$ .

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{n}{V_{\text{общ.}}} = \frac{2,35 \text{ ммоль}}{147 \text{ мл}} = 0,01599 \text{ ммоль/мл} = 0,01599 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{н}}(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{C}{f_{\text{экв}}} = \frac{0,01599 \text{ моль/л}}{1/2 \text{ моль/экв}} = 0,03197 \text{ экв/л}$$

$$C(\text{Na}^+) = \frac{n}{V_{\text{общ.}}} = \frac{6,72 \text{ ммоль}}{147 \text{ мл}} = 0,04571 \text{ моль/л}; C_{\text{н}}(\text{Na}^+) = \frac{C}{f_{\text{экв}}} = \frac{0,04571 \text{ моль/л}}{1 \text{ моль/экв}} = 0,04571 \text{ экв/л}$$

$$C(\text{OH}^-) = \frac{n}{V_{\text{общ.}}} = \frac{2,02 \text{ ммоль}}{147 \text{ мл}} = 0,01374 \text{ моль/л}; p\text{OH} = -\lg C(\text{OH}^-) = -\lg 0,01374 = 1,862$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 1,8620 = 12,138$$

Таблица 4 – Ответы к задаче 2

№	ион	$n_{\text{изб.}}$ ммоль	$C$ , моль/л ( $\text{OH}^-/\text{H}^+$ )	pH	ион	$C_{\text{н}}$ , экв/л	$C$ , моль/л	ион	$C_{\text{н}}$ , экв/л	$C$ , моль/л
1	$\text{OH}^-$	2,020	0,01374	12,138	$\text{SO}_4^{2-}$	0,03197	0,01599	$\text{Na}^+$	0,04571	0,04571
2	$\text{OH}^-$	11,69	0,07494	12,875	$\text{NO}_3^-$	0,02199	0,02199	$\text{Ba}^{2+}$	0,09692	0,04846
3	$\text{OH}^-$	0,744	0,00451	11,654	$\text{Ca}^{2+}$	0,05564	0,02782	$\text{Cl}^-$	0,05113	0,05113
4	$\text{OH}^-$	2,312	0,01329	12,123	$\text{Ba}^{2+}$	0,06701	0,03351	$\text{NO}_3^-$	0,05372	0,05372
5	$\text{H}^+$	3,146	0,01719	1,765	$\text{K}^+$	0,03907	0,03907	$\text{SO}_4^{2-}$	0,05626	0,02813
6	$\text{OH}^-$	2,730	0,01422	12,153	$\text{Cl}^-$	0,04453	0,04453	$\text{Ca}^{2+}$	0,05875	0,02938
7	$\text{H}^+$	7,760	0,03861	1,4133	$\text{SO}_4^{2-}$	0,09980	0,04990	$\text{Na}^+$	0,06119	0,06119
8	$\text{OH}^-$	15,12	0,07201	12,857	$\text{NO}_3^-$	0,05519	0,05519	$\text{Ba}^{2+}$	0,12720	0,06360
9	$\text{OH}^-$	12,01	0,05485	12,739	$\text{Ca}^{2+}$	0,12082	0,06041	$\text{Cl}^-$	0,06597	0,06597
10	$\text{OH}^-$	14,32	0,06282	12,798	$\text{Ba}^{2+}$	0,13114	0,06557	$\text{NO}_3^-$	0,06832	0,06832
11	$\text{OH}^-$	0,010	0,00004	9,625	$\text{K}^+$	0,07068	0,07068	$\text{SO}_4^{2-}$	0,07063	0,03532
12	$\text{H}^+$	0,690	0,00280	2,552	$\text{Cl}^-$	0,07573	0,07573	$\text{Ca}^{2+}$	0,07293	0,03646
13	$\text{H}^+$	22,00	0,08629	1,064	$\text{SO}_4^{2-}$	0,16149	0,08075	$\text{Na}^+$	0,07520	0,07520
14	$\text{OH}^-$	18,27	0,06919	12,840	$\text{NO}_3^-$	0,08572	0,08572	$\text{Ba}^{2+}$	0,15491	0,07745
15	$\text{OH}^-$	27,74	0,10163	13,007	$\text{Ca}^{2+}$	0,18132	0,09066	$\text{Cl}^-$	0,07969	0,07969
16	$\text{OH}^-$	30,80	0,10922	13,038	$\text{Ba}^{2+}$	0,19113	0,09557	$\text{NO}_3^-$	0,08191	0,08191
17	$\text{OH}^-$	4,750	0,01632	12,213	$\text{K}^+$	0,10045	0,10045	$\text{SO}_4^{2-}$	0,08412	0,04206
18	$\text{H}^+$	8,346	0,03138	1,503	$\text{Cl}^-$	0,06891	0,06891	$\text{Ca}^{2+}$	0,03753	0,01877
19	$\text{H}^+$	29,05	0,10564	0,976	$\text{SO}_4^{2-}$	0,14611	0,07305	$\text{Na}^+$	0,04047	0,04047
20	$\text{OH}^-$	2,694	0,00949	11,977	$\text{NO}_3^-$	0,07722	0,07722	$\text{Ba}^{2+}$	0,08670	0,04335
21	$\text{OH}^-$	34,17	0,11662	13,067	$\text{Ca}^{2+}$	0,16280	0,08140	$\text{Cl}^-$	0,04618	0,04618
22	$\text{H}^+$	9,284	0,03074	1,512	$\text{Ba}^{2+}$	0,01821	0,00911	$\text{NO}_3^-$	0,04895	0,04895
23	$\text{H}^+$	12,08	0,03886	1,410	$\text{K}^+$	0,01283	0,01283	$\text{SO}_4^{2-}$	0,05168	0,02584
24	$\text{OH}^-$	5,190	0,01894	12,277	$\text{Cl}^-$	0,01938	0,01938	$\text{Ca}^{2+}$	0,03832	0,01916
25	$\text{H}^+$	1,972	0,00697	2,157	$\text{SO}_4^{2-}$	0,04742	0,02371	$\text{Na}^+$	0,04045	0,04045
26	$\text{OH}^-$	16,67	0,05710	12,757	$\text{NO}_3^-$	0,02805	0,02805	$\text{Ba}^{2+}$	0,08515	0,04258

Продолжение таблицы 4

№	ион	пизб., ммоль	С, моль/л (ОН <sup>-</sup> /Н <sup>+</sup> )	рН	ион	СН, экв/л	С, моль/л	ион	СН, экв/л	С, моль/л
27	ОН <sup>-</sup>	6,048	0,02009	12,303	Ca <sup>2+</sup>	0,06478	0,03239	Cl <sup>-</sup>	0,04469	0,04469
28	ОН <sup>-</sup>	8,272	0,02668	12,426	Ba <sup>2+</sup>	0,07348	0,03674	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,04680	0,04680
29	H <sup>+</sup>	2,490	0,00781	2,108	K <sup>+</sup>	0,04110	0,04110	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,04890	0,02445
30	ОН <sup>-</sup>	1,818	0,00993	11,997	Cl <sup>-</sup>	0,08148	0,08148	Ca <sup>2+</sup>	0,09141	0,04570

Задача № 3. В мерную колбу объемом  $V_1$  мл перенесли  $V_2$  мл слабого электролита  $S$  с концентрацией  $C$  моль/л и константой диссоциации  $K$  (таблица 5). Рассчитать рН раствора и степень диссоциации слабого электролита (в большинстве вариантов это – слабая кислота).

Таблица 5 – Условие задачи 3

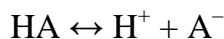
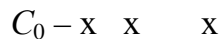
№	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	$C$ , моль/л	$S$	$K$	№	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	$C$ , моль/л	$S$	$K$
1	100	6,19	0,018	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	36	500	12,14	0,263	диметиламин	$6,00 \cdot 10^{-4}$
2	200	6,36	0,025	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$	37	100	12,31	0,270	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$
3	250	6,53	0,032	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$	38	200	6,19	0,277	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$
4	500	6,7	0,039	три-хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$	39	250	6,36	0,284	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$
5	100	6,87	0,046	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$	40	500	6,53	0,291	три-хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$
6	200	7,04	0,053	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$	41	100	6,7	0,298	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$
7	250	7,21	0,06	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	42	200	6,87	0,305	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$
8	500	7,38	0,067	муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$	43	250	7,04	0,312	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$
9	100	7,55	0,074	диметиламин	$6,00 \cdot 10^{-4}$	44	500	7,21	0,319	муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$
10	200	7,72	0,081	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	45	100	7,38	0,326	диметиламин	$6,00 \cdot 10^{-4}$
11	250	7,89	0,088	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$	46	200	7,55	0,333	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$
12	500	8,06	0,095	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$	47	250	7,72	0,340	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$
13	100	8,23	0,102	три-хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$	48	500	7,89	0,347	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$
14	200	8,4	0,109	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$	49	100	8,06	0,354	три-хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$
15	250	8,57	0,116	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$	50	200	8,23	0,361	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$
16	500	8,74	0,123	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	51	250	8,4	0,368	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$

Продолжение таблицы 5

№	V1, мл	V2, мл	C, моль/л	S	K	№	V1, мл	V2, мл	C, моль/л	S	K
17	100	8,91	0,130	муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$	52	500	8,57	0,375	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$
18	200	9,08	0,137	диметиламин	$6,00 \cdot 10^{-4}$	53	100	8,74	0,382	муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$
19	250	9,25	0,144	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	54	200	8,91	0,018	диметиламин	$6,00 \cdot 10^{-4}$
20	500	9,42	0,151	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$	55	250	9,08	0,025	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$
21	100	9,59	0,158	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$	56	500	9,25	0,032	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$
22	200	9,76	0,165	три- хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$	57	100	9,42	0,039	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$
23	250	9,93	0,172	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$	58	200	9,59	0,046	три- хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$
24	500	10,1	0,179	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$	59	250	9,76	0,053	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$
25	100	10,27	0,186	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	60	500	9,93	0,060	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$
26	200	10,44	0,193	муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$	61	100	10,1	0,067	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$
27	250	10,61	0,200	диметиламин	$6,00 \cdot 10^{-4}$	62	200	10,27	0,074	муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$
28	500	10,78	0,207	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$	63	250	10,44	0,081	диметиламин	$6,00 \cdot 10^{-4}$
29	100	10,95	0,214	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$	64	500	10,61	0,088	пропионовая	$1,34 \cdot 10^{-5}$
30	200	11,12	0,221	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$	65	100	10,78	0,095	бензойная	$6,30 \cdot 10^{-5}$
31	250	11,29	0,228	три- хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$	66	200	10,95	0,102	хлоруксусная	$1,36 \cdot 10^{-3}$
32	500	11,46	0,235	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$	67	250	11,12	0,109	три- хлоруксусная	$2,00 \cdot 10^{-1}$
33	100	11,63	0,242	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$	68	500	11,29	0,116	масляная	$1,51 \cdot 10^{-5}$
34	200	11,8	0,249	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$	69	100	11,46	0,123	гидроксид аммония	$1,77 \cdot 10^{-5}$
35	250	11,97	0,256	муравьиная	$1,77 \cdot 10^{-4}$	70	200	11,63	0,130	уксусная	$1,75 \cdot 10^{-5}$

В этой задаче рассматривается пример электролитической диссоциации слабого электролита. В отличие от сильных электролитов, молекулы слабых электролитов распадаются на ионы не полностью и, между молекулами вещества и образовавшимися в растворе ионами устанавливается равновесие, которое описывается константой равновесия. Диссоциация слабой кислоты на ионы и соответствующая этому процессу константа диссоциации могут быть записаны в общем виде следующим образом:

$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ , или в короткой форме:



$$K_{\text{HA}} = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{A}^-)}{C(\text{HA})}$$

Если концентрацию образовавшихся ионов водорода принять равной  $x$  моль/л, тогда равная ей концентрация ионов  $\text{A}^-$  тоже равна  $x$  моль/л, а равновесная концентрация оставшейся не продиссоциировавшей кислоты будет равна  $(C_0 - x)$ . Подставим эти обозначения в выражение константы диссоциации:

$$K = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{A}^-)}{C(\text{HA})} = \frac{x \cdot x}{C_0 - x} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

Для нахождения  $x$  необходимо решить квадратное уравнение:  $x^2 + Kx - K \cdot C_0 = 0$

$$x = -\frac{K}{2} + \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K \cdot C_0} \quad (9)$$

Если  $x \ll C_0$ , то  $(C_0 - x) \approx C_0$ , выражение константы диссоциации принимает вид:

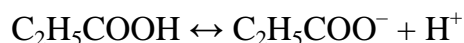
$$K = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{A}^-)}{C(\text{HA})} = \frac{x^2}{C_0}$$

$$\text{Отсюда } x \text{ равен: } x = \sqrt{K \cdot C_0} \quad (10)$$

Одной из основных характеристик способности вещества к электролитической диссоциации является степень диссоциации ( $\alpha$ ) – это доля продиссоциировавших молекул. Она может быть рассчитана по формуле:

$$a = \frac{C(\text{HA})_{\text{продис.}}}{C_0(\text{HA})} \cdot 100 \% = \frac{x}{C_0} \cdot 100 \% \quad (11)$$

Рассмотрим решение задачи 3 на примере варианта 1, используя уравнения (9–11). Запишем реакцию электролитической диссоциации и выражение для константы диссоциации пропионовой кислоты:



$$K = \frac{C(\text{H}^+) \cdot C(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-)}{C(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})} = \frac{x \cdot x}{C_0 - x} = \frac{x^2}{C_0 - x}$$

Для решения уравнения необходимо знать концентрацию  $C_0$  приготовленного разбавлением раствора. Выразим ее из закона разбавления (3):

$$C_0 = \frac{6,19_{мл} \cdot 0,018_{моль / л}}{100_{мл}} = 0,00111 \text{ моль/л}$$

Найдем  $x$  исходя из предположения, что он значительно меньше  $C_0$  (10):

$$x = \sqrt{1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001114} = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Рассчитаем степень диссоциации (11):

$$a = \frac{x}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{1,22 \cdot 10^{-4}}{1,11 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 10,99 \%$$

Мы видим, что принятое ранее условие  $x \ll C_0$  в данном случае не соблюдается. Допустимость такой ошибки определяется используемым методом анализа. В титриметрическом методе анализа ошибка не должна превышать 1%, поэтому приведенное решение не может быть окончательным в заданных условиях – для указанной константы диссоциации и концентрации раствора. Расчет необходимо повторить, решая точное квадратное уравнение (9):

$$x = -\frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,34 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 + 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 1,11 \cdot 10^{-3}} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Рассчитаем степень диссоциации и pH приготовленного раствора:

$$a = \frac{x}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{1,16 \cdot 10^{-4}}{1,11 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 10,45 \% ; \quad \text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 1,16 \cdot 10^{-4} = 3,937.$$

Приведенные в таблице 6 результаты показывают, что в некоторых случаях решение по приближенной формуле дает совершенно неверный результат – степень диссоциации получена больше 100 %. Эти результаты отмечены в таблице 6 знаком \*.

Таблица 6 – Ответы к задаче 3

№	Приближенный расчет			Точный расчет		
	$C(H^+)$ , моль/л	pH	$\alpha$ , %	$C(H^+)$ , моль/л	pH	$\alpha$ , %
1	$1,222 \cdot 10^{-4}$	3,913	10,97	$1,157 \cdot 10^{-4}$	3,937	10,38
2	$2,238 \cdot 10^{-4}$	3,650	28,15	$1,945 \cdot 10^{-4}$	3,711	24,47
3	$1,066 \cdot 10^{-3}$	2,972	128*	$5,846 \cdot 10^{-4}$	3,233	69,94
4	$1,022 \cdot 10^{-2}$	1,990	1960*	$5,212 \cdot 10^{-4}$	3,283	99,74
5	$2,184 \cdot 10^{-4}$	3,661	6,91	$2,110 \cdot 10^{-4}$	3,676	6,68
6	$1,817 \cdot 10^{-4}$	10,259	9,74	$1,731 \cdot 10^{-4}$	3,762	9,28
7	$1,740 \cdot 10^{-4}$	3,759	10,06	$1,655 \cdot 10^{-4}$	3,781	9,56
8	$4,184 \cdot 10^{-4}$	3,378	42,31	$3,391 \cdot 10^{-4}$	3,470	34,29
9	$1,831 \cdot 10^{-3}$	11,263	32,77	$1,555 \cdot 10^{-3}$	2,808	27,84
10	$2,047 \cdot 10^{-4}$	3,689	6,55	$1,981 \cdot 10^{-4}$	3,703	6,34
11	$4,183 \cdot 10^{-4}$	3,379	15,06	$3,880 \cdot 10^{-4}$	3,411	13,97
12	$1,443 \cdot 10^{-3}$	2,841	94,24	$9,153 \cdot 10^{-4}$	3,038	59,77
13	$4,097 \cdot 10^{-2}$	1,387	488*	$8,069 \cdot 10^{-3}$	2,093	96,12
14	$2,629 \cdot 10^{-4}$	3,580	5,74	$2,555 \cdot 10^{-4}$	3,593	5,58
15	$2,653 \cdot 10^{-4}$	10,424	6,67	$2,566 \cdot 10^{-4}$	3,591	6,45
16	$1,940 \cdot 10^{-4}$	3,712	9,02	$1,854 \cdot 10^{-4}$	3,732	8,62
17	$1,432 \cdot 10^{-3}$	2,844	12,36	$1,346 \cdot 10^{-3}$	2,871	11,62
18	$1,932 \cdot 10^{-3}$	11,286	31,06	$1,655 \cdot 10^{-3}$	2,781	26,61
19	$2,672 \cdot 10^{-4}$	3,573	5,01	$2,606 \cdot 10^{-4}$	3,584	4,89
20	$4,233 \cdot 10^{-4}$	3,373	14,88	$3,930 \cdot 10^{-4}$	3,406	13,82
21	$4,539 \cdot 10^{-3}$	2,343	29,96	$3,910 \cdot 10^{-3}$	2,408	25,81
22	$4,013 \cdot 10^{-2}$	1,397	498*	$7,752 \cdot 10^{-3}$	2,111	96,27
23	$3,212 \cdot 10^{-4}$	3,493	4,70	$3,137 \cdot 10^{-4}$	3,504	4,59
24	$2,530 \cdot 10^{-4}$	10,403	7,00	$2,443 \cdot 10^{-4}$	3,612	6,76
25	$5,782 \cdot 10^{-4}$	3,238	3,03	$5,695 \cdot 10^{-4}$	3,244	2,98
26	$1,335 \cdot 10^{-3}$	2,874	13,25	$1,250 \cdot 10^{-3}$	2,903	12,41
27	$2,257 \cdot 10^{-3}$	11,353	26,59	$1,977 \cdot 10^{-3}$	2,704	23,29
28	$2,445 \cdot 10^{-4}$	3,612	5,48	$2,379 \cdot 10^{-4}$	3,624	5,33
29	$1,215 \cdot 10^{-3}$	2,915	5,19	$1,184 \cdot 10^{-3}$	2,927	5,05
30	$4,088 \cdot 10^{-3}$	2,388	33,27	$3,464 \cdot 10^{-3}$	2,460	28,19

Задача № 4. Рассчитать pH и степень диссоциации по первой и второй ступени для раствора многоосновной кислоты  $S$ , концентрация которого равна  $C$  моль/л, а константы диссоциации  $K_1$  и  $K_2$  соответственно (таблица 7).

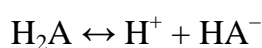
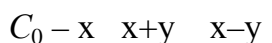


Таблица 7 – Условие задачи 4

№	C, моль/л	S	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	№	C, моль/л	S	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
1	0,010	о-фталевая	1,12·10 <sup>-3</sup>	3,91·10 <sup>-6</sup>	36	0,115	сероводородная	1,10·10 <sup>-7</sup>	3,63·10 <sup>-12</sup>
2	0,013	фумаровая	9,50·10 <sup>-4</sup>	4,80·10 <sup>-5</sup>	37	0,118	угольная	4,45·10 <sup>-7</sup>	4,69·10 <sup>-11</sup>
3	0,016	щавелевая	6,50·10 <sup>-2</sup>	5,18·10 <sup>-5</sup>	38	0,121	фосфорная	7,11·10 <sup>-3</sup>	6,34·10 <sup>-8</sup>
4	0,019	янтарная	6,21·10 <sup>-5</sup>	2,31·10 <sup>-6</sup>	39	0,124	адипиновая	3,71·10 <sup>-5</sup>	3,87·10 <sup>-6</sup>
5	0,022	малоновая	1,40·10 <sup>-3</sup>	2,01·10 <sup>-6</sup>	40	0,127	малеиновая	1,42·10 <sup>-2</sup>	8,57·10 <sup>-7</sup>
6	0,025	сероводородная	1,10·10 <sup>-7</sup>	3,63·10 <sup>-12</sup>	41	0,130	о-фталевая	1,12·10 <sup>-3</sup>	3,91·10 <sup>-6</sup>
7	0,028	угольная	4,45·10 <sup>-7</sup>	4,69·10 <sup>-11</sup>	42	0,133	фумаровая	9,50·10 <sup>-4</sup>	4,80·10 <sup>-5</sup>
8	0,031	фосфорная	7,11·10 <sup>-3</sup>	6,34·10 <sup>-8</sup>	43	0,136	щавелевая	6,50·10 <sup>-2</sup>	5,18·10 <sup>-5</sup>
9	0,034	адипиновая	3,71·10 <sup>-5</sup>	3,87·10 <sup>-6</sup>	44	0,139	янтарная	6,21·10 <sup>-5</sup>	2,31·10 <sup>-6</sup>
10	0,037	малеиновая	1,42·10 <sup>-2</sup>	8,57·10 <sup>-7</sup>	45	0,142	малоновая	1,40·10 <sup>-3</sup>	2,01·10 <sup>-6</sup>
11	0,040	о-фталевая	1,12·10 <sup>-3</sup>	3,91·10 <sup>-6</sup>	46	0,145	сероводородная	1,10·10 <sup>-7</sup>	3,63·10 <sup>-12</sup>
12	0,043	фумаровая	9,50·10 <sup>-4</sup>	4,80·10 <sup>-5</sup>	47	0,148	угольная	4,45·10 <sup>-7</sup>	4,69·10 <sup>-11</sup>
13	0,046	щавелевая	6,50·10 <sup>-2</sup>	5,18·10 <sup>-5</sup>	48	0,151	фосфорная	7,11·10 <sup>-3</sup>	6,34·10 <sup>-8</sup>
14	0,049	янтарная	6,21·10 <sup>-5</sup>	2,31·10 <sup>-6</sup>	49	0,154	адипиновая	3,71·10 <sup>-5</sup>	3,87·10 <sup>-6</sup>
15	0,052	малоновая	1,40·10 <sup>-3</sup>	2,01·10 <sup>-6</sup>	50	0,157	малеиновая	1,42·10 <sup>-2</sup>	8,57·10 <sup>-7</sup>
16	0,055	сероводородная	1,10·10 <sup>-7</sup>	3,63·10 <sup>-12</sup>	51	0,160	о-фталевая	1,12·10 <sup>-3</sup>	3,91·10 <sup>-6</sup>
17	0,058	угольная	4,45·10 <sup>-7</sup>	4,69·10 <sup>-11</sup>	52	0,163	фумаровая	9,50·10 <sup>-4</sup>	4,80·10 <sup>-5</sup>
18	0,061	фосфорная	7,11·10 <sup>-3</sup>	6,34·10 <sup>-8</sup>	53	0,166	щавелевая	6,50·10 <sup>-2</sup>	5,18·10 <sup>-5</sup>
19	0,064	адипиновая	3,71·10 <sup>-5</sup>	3,87·10 <sup>-6</sup>	54	0,169	янтарная	6,21·10 <sup>-5</sup>	2,31·10 <sup>-6</sup>
20	0,067	малеиновая	1,42·10 <sup>-2</sup>	8,57·10 <sup>-7</sup>	55	0,172	малоновая	1,40·10 <sup>-3</sup>	2,01·10 <sup>-6</sup>
21	0,070	о-фталевая	1,12·10 <sup>-3</sup>	3,91·10 <sup>-6</sup>	56	0,175	сероводородная	1,10·10 <sup>-7</sup>	3,63·10 <sup>-12</sup>
22	0,073	фумаровая	9,50·10 <sup>-4</sup>	4,80·10 <sup>-5</sup>	57	0,178	угольная	4,45·10 <sup>-7</sup>	4,69·10 <sup>-11</sup>
23	0,076	щавелевая	6,50·10 <sup>-2</sup>	5,18·10 <sup>-5</sup>	58	0,181	фосфорная	7,11·10 <sup>-3</sup>	6,34·10 <sup>-8</sup>
24	0,079	янтарная	6,21·10 <sup>-5</sup>	2,31·10 <sup>-6</sup>	59	0,184	адипиновая	3,71·10 <sup>-5</sup>	3,87·10 <sup>-6</sup>
25	0,082	малоновая	1,40·10 <sup>-3</sup>	2,01·10 <sup>-6</sup>	60	0,187	малеиновая	1,42·10 <sup>-2</sup>	8,57·10 <sup>-7</sup>
26	0,085	сероводородная	1,10·10 <sup>-7</sup>	3,63·10 <sup>-12</sup>	61	0,190	о-фталевая	1,12·10 <sup>-3</sup>	3,91·10 <sup>-6</sup>
27	0,088	угольная	4,45·10 <sup>-7</sup>	4,69·10 <sup>-11</sup>	62	0,193	фумаровая	9,50·10 <sup>-4</sup>	4,80·10 <sup>-5</sup>
28	0,091	фосфорная	7,11·10 <sup>-3</sup>	6,34·10 <sup>-8</sup>	63	0,196	щавелевая	6,50·10 <sup>-2</sup>	5,18·10 <sup>-5</sup>
29	0,094	адипиновая	3,71·10 <sup>-5</sup>	3,87·10 <sup>-6</sup>	64	0,199	янтарная	6,21·10 <sup>-5</sup>	2,31·10 <sup>-6</sup>
30	0,097	малеиновая	1,42·10 <sup>-2</sup>	8,57·10 <sup>-7</sup>	65	0,202	малоновая	1,40·10 <sup>-3</sup>	2,01·10 <sup>-6</sup>
31	0,100	о-фталевая	1,12·10 <sup>-3</sup>	3,91·10 <sup>-6</sup>	66	0,205	сероводородная	1,10·10 <sup>-7</sup>	3,63·10 <sup>-12</sup>
32	0,103	фумаровая	9,50·10 <sup>-4</sup>	4,80·10 <sup>-5</sup>	67	0,208	угольная	4,45·10 <sup>-7</sup>	4,69·10 <sup>-11</sup>
33	0,106	щавелевая	6,50·10 <sup>-2</sup>	5,18·10 <sup>-5</sup>	68	0,211	фосфорная	7,11·10 <sup>-3</sup>	6,34·10 <sup>-8</sup>
34	0,109	янтарная	6,21·10 <sup>-5</sup>	2,31·10 <sup>-6</sup>	69	0,214	адипиновая	3,71·10 <sup>-5</sup>	3,87·10 <sup>-6</sup>
35	0,112	малоновая	1,40·10 <sup>-3</sup>	2,01·10 <sup>-6</sup>	70	0,217	малеиновая	1,42·10 <sup>-2</sup>	8,57·10 <sup>-7</sup>

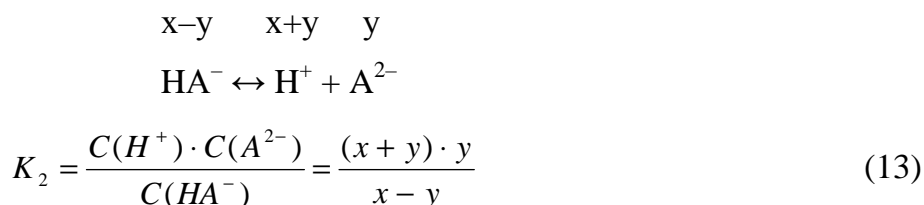
Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато, и каждая степень диссоциации характеризуется константой диссоциации.

В общем виде реакции диссоциации двухосновной кислоты H<sub>2</sub>A и соответствующие им константы диссоциации можно записать следующим образом:



$$K_1 = \frac{C(H^+) \cdot C(HA^-)}{C(H_2A)} = \frac{(x+y)(x-y)}{(C_0 - x)} \quad (12)$$

Если известна начальная концентрация кислоты  $C_0$  и протиссоциировало  $x$  моль/л молекул кислоты, тогда равновесная концентрация не протиссоциировавших молекул равна  $(C_0 - x)$ , а равновесные концентрации ионов водорода и ионов  $HA^-$  равны  $x$  моль/л.



После диссоциации  $y$  моль/л слабой двухосновной кислоты по второй ступени в растворе осталось  $(x-y)$  ионов  $HA^-$  и образовалось  $y$  моль/л ионов водорода и ионов  $A^{2-}$ . Равновесная концентрация ионов водорода после установления равновесия в обеих стадиях диссоциации кислоты равна  $(x+y)$ .

Если  $K_1 \gg K_2$ , т.е. диссоциация по второй ступени протекает значительно в меньшей степени, чем по первой ( $x \gg y$ ), тогда  $(x+y)$  и  $(x-y) \approx x$ . В этом случае полученные соотношения могут быть упрощены:

$$K_1 = \frac{C(H^+) \cdot C(HA^-)}{C(H_2A)} = \frac{(x+y)(x-y)}{(C_0 - x)} = \frac{x^2}{C_0 - x} \quad (14)$$

Выражение для первой константы диссоциации аналогично выражению для константы диссоциации одноосновной кислоты, и  $x$  может быть рассчитан с использованием уравнений (9) или (10). Тогда  $y$  может быть найден по уравнению:

$$K_2 = \frac{C(H^+) \cdot C(A^{2-})}{C(HA^-)} = \frac{(x+y) \cdot y}{x-y} = \frac{x \cdot y}{x} = y \quad (15)$$

Используем полученные выражения (9) и (15) для решения задачи 4 (вариант 1):

$$x = -\frac{K}{2} + \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K \cdot C_0} = -\frac{1,12 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\left(\frac{1,12 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + 1,12 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01} = 2,833 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$y = 3,91 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем степень диссоциации по первой и второй ступеням:

$$a_1 = \frac{x}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{2,833 \cdot 10^{-3}}{0,01} \cdot 100 \% = 28,33 \%$$

$$a_2 = \frac{y}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{3,91 \cdot 10^{-6}}{0,01} \cdot 100 \% = 3,91 \cdot 10^{-6} \%$$

Для расчета рН в растворе двухосновной кислоты необходимо учитывать, что равновесная концентрация ионов водорода равна  $(x + y)$ . В случаях, когда  $x \gg y$  расчет рН проводится только с учетом ионов водорода, образовавшихся по первой ступени:

$$\text{pH} = -\lg 2,833 \cdot 10^{-3} = 2,548.$$

В некоторых случаях, когда обе константы диссоциации двухосновной кислоты достаточно велики, а концентрация раствора мала, для получения верных значений степени диссоциации и рН раствора расчет следует вести с использованием метода последовательных приближений.

Преобразуем уравнение (12) в уравнение (16), уравнение (13) в уравнение (17):

$$K_1 = \frac{(x+y)(x-y)}{(C_0-x)} = \frac{x^2-y^2}{(C_0-x)}; \quad x^2-y^2 = K_1 C_0 - K_1 x; \quad x^2 + K_1 x - (K_1 C_0 + y^2) = 0$$

$$x = -\frac{K_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_1}{2}\right)^2 + (K_1 \cdot C_0 + y^2)} \quad (16)$$

$$K_2 = \frac{(x+y) \cdot y}{x-y}; \quad xy + y_2 = K_2 x - K_2 y$$

$$y^2 + y(K_2 + x) - K_2 x = 0$$

$$y = -\frac{(K_2 + x)}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_2 + x}{2}\right)^2 + (K_2 \cdot x)} \quad (17)$$

В первом приближении принимается, что  $y = 0$ , тогда уравнение (16) превращается в уравнение (9). Рассчитанное значение  $x$  подставляется в уравнение (17), которое позволяет найти  $y$ . Полученное значение  $y$  подставляется в уравнение (16) – находим  $x$ . Повторяем подстановку  $x$  и так до получения не меняющихся значений  $x$  и  $y$ .

Наш расчет показал, что для всех приведенных в задаче 4 примеров нет необходимости в использовании метода последовательных приближений, так как даже для кислот с близкими и достаточно большими константами диссоциации значения, полученные в результате расчета по приближенным уравнениям (9 или 10 и 15) или методом последовательных приближений (уравнения 16 и 17) дают практически одинаковый результат. Так, для варианта 3 результаты приближенного расчета следующие:  $C_1(\text{H}^+) = 1,328 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $\alpha_1 = 83,03 \%$ ,  $C_2(\text{H}^+) = 5,18 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\alpha_1 = 3,24 \cdot 10^{-1} \%$ ,  $\text{pH} = 1,877$ . Расчет с использованием метода последовательных приближений дал следующие значения:  $C_1(\text{H}^+) = 1,328 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $\alpha_1 = 83,03 \%$ ,  $C_2(\text{H}^+) = 5,14 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\alpha_1 = 3,21 \cdot 10^{-1} \%$ ,  $\text{pH} = 1,875$ . Для остальных вариантов полученные значения отличаются еще меньше.

Применять метод последовательных приближений следует лишь в том случае, когда константы диссоциации кислоты достаточно велики, а концентрация раствора мала. Например, рассчитаем рН,  $\alpha_1$ , и  $\alpha_2$  с использованием приближенных уравнений

(9 и 15) и методом последовательных приближений для кислоты с  $K_1 = 0,1$ ;  $K_2 = 0,05$ ,  $C_0 = 0,01$  моль/л.

Используем полученные выражения (9) и (15) для решения задачи 4 (вариант 1):

$$x = -\frac{K}{2} + \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K \cdot C_0} = -\frac{0,1}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + 0,1 \cdot 0,01} = 9,161 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$y = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Рассчитаем степень диссоциации по первой и второй ступеням:

$$a_1 = \frac{x}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{9,161 \cdot 10^{-3}}{0,01} \cdot 100 \% = 91,61 \%$$

$$a_2 = \frac{y}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{0,05}{0,01} \cdot 100 \% = 500 \%$$

Степень диссоциации по второй ступени больше, чем по первой ступени диссоциации и значительно больше 100 %. Полученный результат показывает невозможность применения в данном случае уравнений (9 и 15) для расчета концентрации ионов водорода и степени диссоциации.

Воспользуемся методом последовательных приближений. Примем, что  $y = 0$ , тогда уравнение (16) примет вид:

$$x_1 = -\frac{K_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_1}{2}\right)^2 + (K_1 \cdot C_0)} = -\frac{0,1}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + (0,1 \cdot 0,01)} = 9,161 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Полученный  $x$  подставляем в уравнение (17):

$$y_1 = -\frac{(0,05 + 9,161 \cdot 10^{-3})}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,05 + 9,161 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + (0,05 \cdot 9,161 \cdot 10^{-3})} = 6,930 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Значение  $y$  подставляем в уравнение (16), а значение  $x$  – в уравнение (17) до тех пор, пока значения  $x$  и  $y$  в двух последующих расчетах не станут постоянными.

$$x_2 = -\frac{0,1}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + (0,1 \cdot 0,01 + (6,930 \cdot 10^{-3})^2)} = 9,565 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$y_2 = -\frac{(0,05 + 9,565 \cdot 10^{-3})}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,05 + 9,565 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + (0,05 \cdot 9,565 \cdot 10^{-3})} = 7,167 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$x_3 = -\frac{0,1}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + (0,1 \cdot 0,01 + (7,167 \cdot 10^{-3})^2)} = 9,593 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$y_3 = -\frac{(0,05 + 9,593 \cdot 10^{-3})}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,05 + 9,593 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + (0,05 \cdot 9,593 \cdot 10^{-3})} = 7,183 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$x_4 = -\frac{0,1}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + (0,1 \cdot 0,01 + (7,183 \cdot 10^{-3})^2)} = 9,595 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$y_4 = -\frac{(0,05 + 9,595 \cdot 10^{-3})}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,05 + 9,595 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + (0,05 \cdot 9,595 \cdot 10^{-3})} = 7,184 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$x_5 = -\frac{0,1}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + (0,1 \cdot 0,01 + (7,184 \cdot 10^{-3})^2)} = 9,595 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Как видно из приведенных расчетов,  $x_5 = x_4$ , значит и  $y_4$  определен верно. Рассчитаем степень диссоциации заданной кислоты по обоим ступеням и рН:

$$a_1 = \frac{x}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{9,595 \cdot 10^{-3}}{0,01} \cdot 100 \% = 95,95 \%$$

$$a_2 = \frac{y}{C_0} \cdot 100 \% = \frac{7,184 \cdot 10^{-3}}{0,01} \cdot 100 \% = 71,84 \%$$

$$\text{pH} = -\lg(9,596 \cdot 10^{-3} + 7,184 \cdot 10^{-3}) = 1,775.$$

Таблица 8 – Ответы к задаче 4

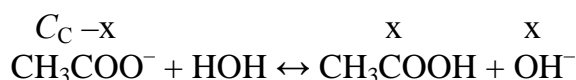
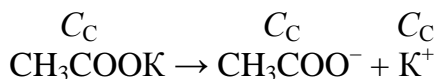
№	$C(H^+)_1$ , моль/л	$a_1$ , %	$C(H^+)_2$ , моль/л	$a_2$ , %	pH	№	$C(H^+)_1$ , моль/л	$a_1$ , %	$C(H^+)_2$ , моль/л	$a_2$ , %	pH
1	$2,833 \cdot 10^{-3}$	28,33	$3,910 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-2}$	2,548	16	$7,773 \cdot 10^{-5}$	0,141	$3,630 \cdot 10^{-12}$	$6,60 \cdot 10^{-9}$	4,109
2	$3,071 \cdot 10^{-3}$	23,62	$4,800 \cdot 10^{-5}$	$3,69 \cdot 10^{-1}$	2,513	17	$1,604 \cdot 10^{-4}$	0,277	$4,690 \cdot 10^{-11}$	$8,09 \cdot 10^{-8}$	3,795
3	$1,328 \cdot 10^{-2}$	83,03	$5,180 \cdot 10^{-5}$	$3,24 \cdot 10^{-1}$	1,877	18	$1,757 \cdot 10^{-2}$	28,81	$6,340 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	1,755
4	$1,056 \cdot 10^{-3}$	5,56	$2,310 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	2,976	19	$1,522 \cdot 10^{-3}$	2,38	$3,870 \cdot 10^{-6}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$	2,817
5	$4,894 \cdot 10^{-3}$	22,24	$2,010 \cdot 10^{-6}$	$9,14 \cdot 10^{-3}$	2,310	20	$2,455 \cdot 10^{-2}$	36,64	$8,570 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	1,610
6	$5,239 \cdot 10^{-5}$	0,209	$3,630 \cdot 10^{-12}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$	4,281	21	$8,312 \cdot 10^{-3}$	11,87	$3,910 \cdot 10^{-6}$	$5,59 \cdot 10^{-3}$	2,080
7	$1,114 \cdot 10^{-4}$	0,398	$4,690 \cdot 10^{-11}$	$1,68 \cdot 10^{-7}$	3,953	22	$7,866 \cdot 10^{-3}$	10,78	$4,800 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-2}$	2,104
8	$1,171 \cdot 10^{-2}$	37,78	$6,340 \cdot 10^{-8}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	1,931	23	$4,494 \cdot 10^{-2}$	59,13	$5,180 \cdot 10^{-5}$	$6,82 \cdot 10^{-2}$	1,347
9	$1,105 \cdot 10^{-3}$	3,25	$3,870 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	2,957	24	$2,184 \cdot 10^{-3}$	2,76	$2,310 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$	2,661
10	$1,690 \cdot 10^{-2}$	45,66	$8,570 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	1,772	25	$1,004 \cdot 10^{-2}$	12,24	$2,010 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	1,998
11	$6,157 \cdot 10^{-3}$	15,39	$3,910 \cdot 10^{-6}$	$9,78 \cdot 10^{-3}$	2,211	26	$9,664 \cdot 10^{-5}$	0,114	$3,630 \cdot 10^{-12}$	$4,27 \cdot 10^{-9}$	4,015
12	$5,934 \cdot 10^{-3}$	13,80	$4,800 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	2,227	27	$1,977 \cdot 10^{-4}$	0,225	$4,690 \cdot 10^{-11}$	$5,33 \cdot 10^{-8}$	3,704
13	$3,111 \cdot 10^{-2}$	67,63	$5,180 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	1,507	28	$2,213 \cdot 10^{-2}$	24,32	$6,340 \cdot 10^{-8}$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	1,655
14	$1,714 \cdot 10^{-3}$	3,50	$2,310 \cdot 10^{-6}$	$4,71 \cdot 10^{-3}$	2,766	29	$1,849 \cdot 10^{-3}$	1,967	$3,870 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$	2,733
15	$7,861 \cdot 10^{-3}$	15,12	$2,010 \cdot 10^{-6}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$	2,105	30	$3,069 \cdot 10^{-2}$	31,64	$8,570 \cdot 10^{-7}$	$8,84 \cdot 10^{-4}$	1,513

Задача № 5. Навеску соли  $S$  массой  $m$  г растворили в мерной колбе объемом  $V$  мл (таблица 9). Рассчитать pH полученного раствора и степень гидролиза соли (константа диссоциации слабой кислоты или основания равна  $K$ ).

Таблица 9 – Условие задачи 5

№	$S$	$m$ , г	$V$ , мл	$K$	№	$S$	$m$ , г	$V$ , мл	$K$
1	ацетат калия	0,79	100	$1,75 \cdot 10^{-5}$	36	формиат калия	3,24	100	$1,77 \cdot 10^{-4}$
2	ортофосфат натрия	0,86	200	$1,26 \cdot 10^{-12}$	37	ацетат калия	3,31	100	$1,75 \cdot 10^{-5}$
3	хлорид аммония	0,93	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$	38	ортофосфат натрия	3,38	200	$1,26 \cdot 10^{-12}$
4	карбонат натрия	1,00	500	$4,69 \cdot 10^{-11}$	39	хлорид аммония	3,45	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$
5	нитрат аммония	1,07	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$	40	карбонат натрия	3,52	500	$4,69 \cdot 10^{-11}$
6	формиат калия	1,14	100	$1,77 \cdot 10^{-4}$	41	нитрат аммония	3,59	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$
7	ацетат калия	1,21	200	$1,75 \cdot 10^{-5}$	42	формиат калия	0,79	100	$1,77 \cdot 10^{-4}$
8	ортофосфат натрия	1,28	250	$1,26 \cdot 10^{-12}$	43	ацетат калия	0,86	200	$1,75 \cdot 10^{-5}$
9	хлорид аммония	1,35	500	$1,77 \cdot 10^{-5}$	44	ортофосфат натрия	0,93	250	$1,26 \cdot 10^{-12}$
10	карбонат натрия	1,42	1000	$4,69 \cdot 10^{-11}$	45	хлорид аммония	1,00	500	$1,77 \cdot 10^{-5}$
11	нитрат аммония	1,49	100	$1,77 \cdot 10^{-5}$	46	карбонат натрия	1,07	1000	$4,69 \cdot 10^{-11}$
12	формиат калия	1,56	200	$1,77 \cdot 10^{-4}$	47	нитрат аммония	1,14	100	$1,77 \cdot 10^{-5}$
13	ацетат калия	1,63	250	$1,75 \cdot 10^{-5}$	48	формиат калия	1,21	200	$1,77 \cdot 10^{-4}$
14	ортофосфат натрия	1,70	500	$1,26 \cdot 10^{-12}$	49	ацетат калия	1,28	250	$1,75 \cdot 10^{-5}$
15	хлорид аммония	1,77	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$	50	ортофосфат натрия	1,35	500	$1,26 \cdot 10^{-12}$
16	карбонат натрия	1,84	100	$4,69 \cdot 10^{-11}$	51	хлорид аммония	1,42	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$
17	нитрат аммония	1,91	200	$1,77 \cdot 10^{-5}$	52	карбонат натрия	1,49	100	$4,69 \cdot 10^{-11}$
18	формиат калия	1,98	250	$1,77 \cdot 10^{-4}$	53	нитрат аммония	1,56	200	$1,77 \cdot 10^{-5}$
19	ацетат калия	2,05	500	$1,75 \cdot 10^{-5}$	54	формиат калия	1,63	250	$1,77 \cdot 10^{-4}$
20	ортофосфат натрия	2,12	1000	$1,26 \cdot 10^{-12}$	55	ацетат калия	1,7	500	$1,75 \cdot 10^{-5}$
21	хлорид аммония	2,19	100	$1,77 \cdot 10^{-5}$	56	ортофосфат натрия	1,77	1000	$1,26 \cdot 10^{-12}$
22	карбонат натрия	2,26	200	$4,69 \cdot 10^{-11}$	57	хлорид аммония	1,84	100	$1,77 \cdot 10^{-5}$
23	нитрат аммония	2,33	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$	58	карбонат натрия	1,91	200	$4,69 \cdot 10^{-11}$
24	формиат калия	2,40	500	$1,77 \cdot 10^{-4}$	59	нитрат аммония	1,98	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$
25	ацетат калия	2,47	1000	$1,75 \cdot 10^{-5}$	60	формиат калия	2,05	500	$1,77 \cdot 10^{-4}$
26	ортофосфат натрия	2,54	100	$1,26 \cdot 10^{-12}$	61	ацетат калия	2,12	1000	$1,75 \cdot 10^{-5}$
27	хлорид аммония	2,61	200	$1,77 \cdot 10^{-5}$	62	ортофосфат натрия	2,19	100	$1,26 \cdot 10^{-12}$
28	карбонат натрия	2,68	250	$4,69 \cdot 10^{-11}$	63	хлорид аммония	2,26	200	$1,77 \cdot 10^{-5}$
29	нитрат аммония	2,75	500	$1,77 \cdot 10^{-5}$	64	карбонат натрия	2,33	250	$4,69 \cdot 10^{-11}$
30	формиат калия	2,82	1000	$1,77 \cdot 10^{-4}$	65	нитрат аммония	2,40	500	$1,77 \cdot 10^{-5}$
31	ацетат калия	2,89	100	$1,75 \cdot 10^{-5}$	66	формиат калия	2,47	1000	$1,77 \cdot 10^{-4}$
32	ортофосфат натрия	2,96	200	$1,26 \cdot 10^{-12}$	67	ацетат калия	2,54	100	$1,75 \cdot 10^{-5}$
33	хлорид аммония	3,03	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$	68	ортофосфат натрия	2,61	200	$1,26 \cdot 10^{-12}$
34	карбонат натрия	3,10	500	$4,69 \cdot 10^{-11}$	69	хлорид аммония	2,68	250	$1,77 \cdot 10^{-5}$
35	нитрат аммония	3,17	1000	$1,77 \cdot 10^{-5}$	70	карбонат натрия	2,75	500	$4,69 \cdot 10^{-11}$

Рассмотрим решение этой задачи на примере 1 варианта. Запишем реакцию гидролиза ацетата калия:



Соли – сильные электролиты, их диссоциация протекает до конца, и концентрация образовавшихся ионов равна начальной концентрации раствора соли ( $C_C$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов. Реакция гидролиза соли протекает не до конца, и в системе устанавливается равновесие между гидролизующимися ионами соли и продуктами гидролиза. Если предположить, что прогидролизилось  $x$  моль/л ацетат-ионов, тогда образовалось  $x$  моль/л молекул уксусной кислоты и  $x$  моль/л гидроксид-ионов. Равновесная концентрация ацетат-ионов равна  $C_C - x$ .

Запишем выражение константы гидролиза для этой соли:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C(\text{OH}^-)}{C(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{x^2}{C_C - x} \quad (18)$$

Константа гидролиза равна отношению двух констант: ионного произведения воды и константы диссоциации слабого электролита:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{K_W}{K_{\text{дисс.}}} \quad (19)$$

Таким образом, получаем:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{x^2}{C_C - x} = \frac{K_W}{K_{\text{дисс.}}} \quad (20)$$

В случае, если константа гидролиза мала, можно считать, что  $C_C - x \approx C_C$ , тогда уравнение (20) примет вид:

$$\frac{x^2}{C_C - x} = \frac{K_W}{K_{\text{дисс.}}} = \frac{x_2}{C_C}, \text{ отсюда } x \text{ равен: } x = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_C}{K_{\text{дисс.}}}} \quad (21)$$

В случае, когда константа гидролиза достаточно велика (для солей, образованных очень слабыми кислотой или основанием), пренебрегать значением  $x$  нельзя. В таком случае уравнение (20) решается следующим образом.

$$x^2 + K_{\text{гидр.}} \cdot x - K_{\text{гидр.}} \cdot C_0 = 0; \quad x = -\frac{K_{\text{гидр.}}}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_{\text{гидр.}}}{2}\right)^2 + K_{\text{гидр.}} \cdot C_0} \quad (22)$$

В первом варианте необходимо рассчитать pH раствора ацетата натрия. Константа гидролиза этой соли равна  $10^{-14}/1,75 \cdot 10^{-5} = 5,71 \cdot 10^{-10}$ . Полученная величина мала и для расчета величины  $x$  можно использовать уравнение (21). Найдем

концентрацию приготовленного по навеске раствора соли, а затем его рН и степень гидролиза ацетата калия:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,79\text{г}}{98,14\text{г/моль} \cdot 0,1\text{л}} = 0,0805 \text{ моль/л}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_c}{K_{\text{дисс.}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,0805}{1,75 \cdot 10^{-5}}} = 6,78 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Ацетат калия гидролизуется с образованием ионов  $\text{OH}^-$ , концентрация которых была обозначена за  $x$ . Найдем рОН, а затем рН раствора:

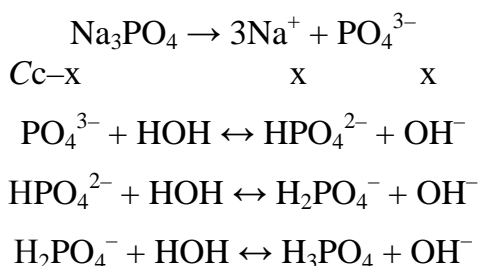
$$\text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-) = -\lg 6,78 \cdot 10^{-6} = 5,169; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,1686 = 8,831.$$

Степень гидролиза – это частный случай представления степени превращения, поэтому в данном пособии мы обозначаем ее символом  $\alpha$ . Однако, следует отметить, что во многих учебниках по неорганической и аналитической химии она может быть обозначена символом  $h$ .

Рассчитаем степень гидролиза  $\alpha$  ацетата натрия:

$$\alpha = \frac{C_{\text{соли прогидр.}}}{C_{\text{соли нач.}}} \cdot 100 \% = \frac{6,78 \cdot 10^{-6}}{0,0805} \cdot 100 \% = 8,42 \cdot 10^{-3} \%$$

Решим эту задачу на примере второго варианта. Запишем реакцию гидролиза ортофосфата натрия:



Для расчета рН раствора гидролизующейся соли, как правило, учитывают только первую стадию гидролиза, так как она протекает в значительно большей степени, чем остальные. Рассчитаем константу гидролиза ортофосфата натрия по первой ступени:  $K_{\text{гидр.}} = 10^{-14}/1,26 \cdot 10^{-12} = 7,94 \cdot 10^{-3}$ . Полученная константа велика и использовать приближенное уравнение (21) в данном случае нельзя. Рассчитаем концентрацию соли и найдем  $x$  по уравнению (22):

$$C = \frac{0,86\text{г}}{163,9\text{г/моль} \cdot 0,2\text{л}} = 0,0263 \text{ моль/л}$$

$$x = -\frac{7,94 \cdot 10^{-2}}{2} + \sqrt{\left(\frac{7,94 \cdot 10^{-2}}{2}\right)^2 + 7,94 \cdot 10^{-2} \cdot 0,0263} = 1,100 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Ортофосфат натрия гидролизуется с образованием ионов  $\text{OH}^-$ , их концентрация была обозначена за  $x$ . Найдем рОН, а затем рН раствора:



$$pOH = -\lg C(OH^-) = -\lg 1,100 \cdot 10^{-2} = 1,959; \quad pH = 14 - pOH = 14 - 1,959 = 12,041.$$

Рассчитаем степень гидролиза  $\alpha$  ортофосфата натрия по первой ступени:.

$$\alpha = \frac{C_{\text{соли прогидр.}}}{C_{\text{соли нач.}}} \cdot 100 \% = \frac{1,100 \cdot 10^{-2}}{0,0263} \cdot 100 \% = 41,92 \%$$

Таблица 10 – Ответы к задаче № 5

№	С соли, моль/л	Приближенный расчет по уравнению (21)			Точный расчет по уравнению (22)		
		С (ОН <sup>-</sup> /Н <sup>+</sup> )	pH	$\alpha$ , %	С (ОН <sup>-</sup> /Н <sup>+</sup> )	pH	$\alpha$ , %
1	0,08049	$6,782 \cdot 10^{-6}$	8,831	$8,43 \cdot 10^{-3}$	$6,782 \cdot 10^{-6}$	8,831	$8,43 \cdot 10^{-3}$
2	0,02623	$1,443 \cdot 10^{-2}$	12,159	$5,50 \cdot 10^1$	$1,100 \cdot 10^{-2}$	12,041	$4,19 \cdot 10^1$
3	0,06954	$6,268 \cdot 10^{-6}$	5,203	$9,01 \cdot 10^{-3}$	$6,268 \cdot 10^{-6}$	5,203	$9,01 \cdot 10^{-3}$
4	0,01887	$2,006 \cdot 10^{-3}$	11,302	$1,06 \cdot 10^1$	$1,902 \cdot 10^{-3}$	11,279	$1,01 \cdot 10^1$
5	0,01332	$2,743 \cdot 10^{-6}$	5,562	$2,06 \cdot 10^{-2}$	$2,743 \cdot 10^{-6}$	5,562	$2,06 \cdot 10^{-2}$
6	0,13553	$2,767 \cdot 10^{-6}$	8,442	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$2,767 \cdot 10^{-6}$	8,442	$2,04 \cdot 10^{-3}$
7	0,06164	$5,935 \cdot 10^{-6}$	8,773	$9,63 \cdot 10^{-3}$	$5,935 \cdot 10^{-6}$	8,773	$9,63 \cdot 10^{-3}$
8	0,03123	$1,574 \cdot 10^{-2}$	12,197	$5,04 \cdot 10^1$	$1,227 \cdot 10^{-2}$	12,089	$3,93 \cdot 10^1$
9	0,05048	$5,340 \cdot 10^{-6}$	5,272	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$5,340 \cdot 10^{-6}$	5,272	$1,06 \cdot 10^{-2}$
10	0,01340	$1,690 \cdot 10^{-3}$	11,228	$1,26 \cdot 10^1$	$1,587 \cdot 10^{-3}$	11,201	$1,18 \cdot 10^1$
11	0,18549	$1,024 \cdot 10^{-5}$	4,990	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$1,024 \cdot 10^{-5}$	4,990	$5,52 \cdot 10^{-3}$
12	0,09273	$2,289 \cdot 10^{-6}$	8,360	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$2,289 \cdot 10^{-6}$	8,360	$2,47 \cdot 10^{-3}$
13	0,06643	$6,161 \cdot 10^{-6}$	8,790	$9,27 \cdot 10^{-3}$	$6,161 \cdot 10^{-6}$	8,790	$9,27 \cdot 10^{-3}$
14	0,02074	$1,283 \cdot 10^{-2}$	12,108	$6,19 \cdot 10^1$	$9,461 \cdot 10^{-3}$	11,976	$4,56 \cdot 10^1$
15	0,03309	$4,324 \cdot 10^{-6}$	5,364	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$4,323 \cdot 10^{-6}$	5,364	$1,31 \cdot 10^{-2}$
16	0,17360	$6,084 \cdot 10^{-3}$	11,784	3,50	$5,978 \cdot 10^{-3}$	11,777	3,44
17	0,11889	$8,196 \cdot 10^{-6}$	5,086	$6,89 \cdot 10^{-3}$	$8,195 \cdot 10^{-6}$	5,086	$6,89 \cdot 10^{-3}$
18	0,09416	$2,306 \cdot 10^{-6}$	8,363	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$2,306 \cdot 10^{-6}$	8,363	$2,45 \cdot 10^{-3}$
19	0,04178	$4,886 \cdot 10^{-6}$	8,689	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$4,886 \cdot 10^{-6}$	8,689	$1,17 \cdot 10^{-2}$
20	0,01293	$1,013 \cdot 10^{-2}$	1,994	$7,83 \cdot 10^1$	$6,912 \cdot 10^{-3}$	2,160	$5,35 \cdot 10^1$
21	0,40941	$1,521 \cdot 10^{-5}$	9,182	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$1,521 \cdot 10^{-5}$	9,182	$3,71 \cdot 10^{-3}$
22	0,10662	$4,768 \cdot 10^{-3}$	2,322	4,47	$4,662 \cdot 10^{-3}$	2,331	4,37
23	0,11602	$8,096 \cdot 10^{-6}$	8,908	$6,98 \cdot 10^{-3}$	$8,096 \cdot 10^{-6}$	8,908	$6,98 \cdot 10^{-3}$
24	0,05706	$1,796 \cdot 10^{-6}$	8,254	$3,15 \cdot 10^{-3}$	$1,796 \cdot 10^{-6}$	8,254	$3,15 \cdot 10^{-3}$
25	0,02517	$3,792 \cdot 10^{-6}$	8,579	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$3,792 \cdot 10^{-6}$	8,579	$1,51 \cdot 10^{-2}$
26	0,15493	$3,507 \cdot 10^{-2}$	1,455	$2,26 \cdot 10^1$	$3,132 \cdot 10^{-2}$	1,504	$2,02 \cdot 10^1$
27	0,24396	$1,174 \cdot 10^{-5}$	9,070	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$1,174 \cdot 10^{-5}$	9,070	$4,81 \cdot 10^{-3}$
28	0,10114	$4,644 \cdot 10^{-3}$	2,333	4,59	$4,538 \cdot 10^{-3}$	2,343	4,49
29	0,06847	$6,220 \cdot 10^{-6}$	8,794	$9,08 \cdot 10^{-3}$	$6,219 \cdot 10^{-6}$	8,794	$9,08 \cdot 10^{-3}$
30	0,03353	$1,376 \cdot 10^{-6}$	8,139	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$1,376 \cdot 10^{-6}$	8,139	$4,11 \cdot 10^{-3}$

**Задача № 6–А.** В мерную колбу объемом  $V_1$  мл влили  $V_2$  мл раствора гидроксида натрия с концентрацией  $C_{Н1}$  моль экв/л,  $V_3$  мл раствора кислоты НА (константа диссоциации равна  $K$ ) с концентрацией  $C_2$  моль/л и разбавили водой до метки (таблица 11). Рассчитайте рН полученного раствора.

**Задача № 6–В.** В мерную колбу объемом  $V_1$  мл влили  $V_3$  мл раствора кислоты НА (константа диссоциации равна  $K$ ) с концентрацией  $C_2$  моль/л, поместили  $m$  г гидроксида натрия и разбавили водой до метки (таблица 11). Рассчитайте рН полученного раствора.

**Задача № 6–С.** В мерную колбу объемом  $V_1$  мл влили  $V_3$  мл раствора кислоты НА (константа диссоциации равна  $K$ ) с концентрацией  $C_2$  моль/л,  $V_2$  мл раствора гидроксида натрия с концентрацией  $C_{Н1}$  моль экв/л, и разбавили водой до метки (таблица 11). Рассчитайте рН полученного раствора.

**Задача № 6–Д.** В мерную колбу объемом  $V_1$  мл поместили  $m$  г гидроксида натрия,  $V_3$  мл раствора кислоты НА (константа диссоциации равна  $K$ ) с концентрацией  $C_2$  моль/л, и разбавили водой до метки (таблица 11). Рассчитайте рН полученного раствора.

Таблица 11 – Условие задачи 6

№	цифра	$V_1$ , мл	$V_2$ , мл	$C_{Н1}$ , экв/л	$V_3$ , мл	$C_2$ , моль/л	$K$	$m$ , г
1	А	100	10,85	0,0905	17,53	0,2925	$3,30 \cdot 10^{-6}$	
2	В	200			32,52	0,3883	$6,40 \cdot 10^{-3}$	0,3287
3	С	250	8,53	0,0687	28,59	0,4394	$6,20 \cdot 10^{-5}$	
4	Д	500			26,1	0,4424	$8,40 \cdot 10^{-4}$	0,2645
5	А	1000	11,53	0,1041	18,97	0,3297	$8,50 \cdot 10^{-6}$	
6	В	100			35,28	0,4231	$1,32 \cdot 10^{-2}$	0,3623
7	С	200	9,45	0,0955	29,71	0,4862	$1,18 \cdot 10^{-4}$	
8	Д	250			29,02	0,4756	$1,48 \cdot 10^{-3}$	0,2817
9	А	500	12,21	0,1177	20,41	0,3669	$1,37 \cdot 10^{-5}$	
10	В	1000			38,04	0,4579	$2,00 \cdot 10^{-2}$	0,3959
11	С	100	10,37	0,1223	30,83	0,533	$1,74 \cdot 10^{-4}$	
12	Д	200			31,94	0,5088	$2,12 \cdot 10^{-3}$	0,2989
13	А	250	12,89	0,1313	21,85	0,4041	$1,89 \cdot 10^{-5}$	
14	В	500			40,8	0,4927	$2,68 \cdot 10^{-2}$	0,4295
15	С	1000	11,29	0,1491	31,95	0,5798	$2,30 \cdot 10^{-4}$	
16	Д	100			34,86	0,542	$2,76 \cdot 10^{-3}$	0,3161
17	А	200	13,57	0,1449	23,29	0,4413	$2,41 \cdot 10^{-5}$	
18	В	250			43,56	0,5275	$3,36 \cdot 10^{-2}$	0,4631
19	С	500	12,21	0,1759	33,07	0,6266	$2,86 \cdot 10^{-4}$	
20	Д	1000			37,78	0,5752	$3,40 \cdot 10^{-3}$	0,3333
21	А	100	14,25	0,1585	24,73	0,3018	$2,93 \cdot 10^{-5}$	
22	В	200			46,32	0,5623	$4,04 \cdot 10^{-2}$	0,3371
23	С	250	13,13	0,062	34,19	0,6734	$3,42 \cdot 10^{-4}$	
24	Д	500			23,91	0,6084	$4,04 \cdot 10^{-3}$	0,3505
25	А	1000	14,93	0,1721	26,17	0,339	$3,45 \cdot 10^{-5}$	
26	В	100			49,08	0,5971	$4,72 \cdot 10^{-2}$	0,3707
27	С	200	14,05	0,0888	35,31	0,7202	$3,98 \cdot 10^{-4}$	

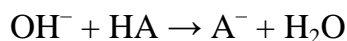
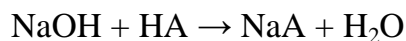
Продолжение таблицы 11

№	цифра	V1, мл	V2, мл	Cн1, экв/л	V3,мл	C2,моль/л	К	m, г
28	D	250			26,83	0,6416	$4,68 \cdot 10^{-3}$	0,3677
29	A	500	11,19	0,1857	27,61	0,3762	$3,97 \cdot 10^{-5}$	
30	B	1000			51,84	0,6319	$5,40 \cdot 10^{-2}$	0,4043
31	C	100	14,97	0,1156	28,59	0,767	$4,54 \cdot 10^{-4}$	
32	D	200			29,75	0,6748	$5,32 \cdot 10^{-3}$	0,2516
33	A	250	11,87	0,0905	29,05	0,4134	$4,49 \cdot 10^{-5}$	
34	B	500			33,21	0,6667	$6,08 \cdot 10^{-2}$	0,4379
35	C	1000	8,76	0,1424	29,71	0,416	$5,10 \cdot 10^{-4}$	
36	D	100			32,67	0,4341	$3,60 \cdot 10^{-4}$	0,2688
37	A	200	12,55	0,1041	18,61	0,4506	$4,60 \cdot 10^{-6}$	
38	B	250			35,97	0,4057	$8,10 \cdot 10^{-3}$	0,4715
39	C	500	9,68	0,1692	30,83	0,4628	$7,60 \cdot 10^{-5}$	
40	D	1000			35,59	0,4673	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,286
41	A	100	13,23	0,1177	20,05	0,3111	$9,80 \cdot 10^{-6}$	
42	B	200			38,73	0,4405	$1,49 \cdot 10^{-2}$	0,3455
43	C	250	10,6	0,0553	31,95	0,5096	$1,32 \cdot 10^{-4}$	
44	D	500			38,51	0,5005	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,3032
45	A	1000	13,91	0,1313	21,49	0,3483	$1,50 \cdot 10^{-5}$	
46	B	100			41,49	0,4753	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,3791
47	C	200	11,52	0,0821	33,07	0,5564	$1,88 \cdot 10^{-4}$	
48	D	250			24,64	0,5337	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,3204
49	A	500	14,59	0,1449	22,93	0,3855	$2,02 \cdot 10^{-5}$	
50	B	1000			44,25	0,5101	$2,85 \cdot 10^{-2}$	0,4127
51	C	100	12,44	0,1089	34,19	0,6032	$2,44 \cdot 10^{-4}$	
52	D	200			27,56	0,5669	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,3376
53	A	250	10,85	0,1585	24,37	0,4227	$2,54 \cdot 10^{-5}$	
54	B	500			47,01	0,5449	$3,53 \cdot 10^{-2}$	0,4463
55	C	1000	13,36	0,1357	35,31	0,65	$3,00 \cdot 10^{-4}$	
56	D	100			30,48	0,6001	$3,56 \cdot 10^{-3}$	0,3548
57	A	200	11,53	0,1721	25,81	0,4599	$3,06 \cdot 10^{-5}$	
58	B	250			49,77	0,5797	$4,21 \cdot 10^{-2}$	0,3203
59	C	500	14,28	0,1625	28,59	0,6968	$3,56 \cdot 10^{-4}$	
60	D	1000			33,4	0,6333	$4,20 \cdot 10^{-3}$	0,372
61	A	100	12,21	0,1857	27,25	0,3204	$3,58 \cdot 10^{-5}$	
62	B	200			52,53	0,6145	$4,89 \cdot 10^{-2}$	0,3539
63	C	250	8,07	0,1893	29,71	0,7436	$4,12 \cdot 10^{-4}$	
64	D	500			36,32	0,6665	$4,84 \cdot 10^{-3}$	0,2559
65	A	1000	12,89	0,0905	28,69	0,3576	$4,10 \cdot 10^{-5}$	
66	B	100			33,9	0,6493	$5,57 \cdot 10^{-2}$	0,3875
67	C	200	8,99	0,0754	30,83	0,7904	$4,68 \cdot 10^{-4}$	
68	D	250			39,24	0,4258	$5,48 \cdot 10^{-3}$	0,2731
69	A	500	13,57	0,1041	18,25	0,3948	$4,62 \cdot 10^{-4}$	
70	B	1000			36,66	0,3883	$6,25 \cdot 10^{-2}$	0,4211

Во всех вариантах этой задачи образуется буферный раствор, который состоит из слабой кислоты и ее соли. Отличается только способ приготовления раствора. Рассмотрим способы приготовления таких растворов.

Вариант 1 (6–А). В мерную колбу объемом 100 мл вносят 10,85 мл 0,0905 н раствора гидроксида натрия и 17,53 мл 0,2925 М (моль/л, ммоль/мл) раствора слабой кислоты НА, объем раствора доводят до метки.

В растворе протекает реакция между гидроксидом натрия и кислотой:



Рассчитаем число моль обоих веществ, вступивших в реакцию. Нормальная концентрация гидроксида натрия равна молярной ( $f = 1$  моль/экв), тогда:

$$n(\text{NaOH}) = 10,85 \text{ (мл)} \cdot 0,0905 \text{ (ммоль/мл)} = 0,9819 \text{ ммоль};$$

$$n(\text{HA}) = 17,53 \text{ (мл)} \cdot 0,2925 \text{ (ммоль/мл)} = 5,1275 \text{ ммоль}.$$

Хорошо видно, что кислота находится в избытке, который равен 4,1456 ммоль ( $5,1275 - 0,9819$ ). Одновременно в растворе находится образовавшаяся в результате реакции соль (NaA). Число моль соли равно числу моль гидроксида натрия, который находится в недостатке. Раствор, образованный слабой кислотой и ее солью называется буферным раствором.

Вариант 2 (6–В). В мерную колбу объемом 200 мл вносят 32,52 мл 0,3883 М раствора слабой кислоты НА и 0,3287 г гидроксида натрия, объем раствора доводят до метки. Число моль реагирующих веществ соответственно равно:

$$n(\text{NaOH}) = m/M = 0,3287(\text{г})/39,999 \text{ (г/моль)} = 0,008218 \text{ моль};$$

$$n(\text{HA}) = 0,03252 \text{ (л)} \cdot 0,3883 \text{ (моль/л)} = 0,01263 \text{ моль}$$

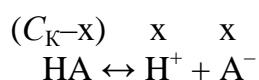
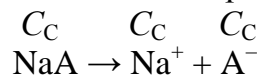
Гидроксид натрия находится в недостатке и его число моль равно числу моль образовавшейся соли. Число моль не прореагировавшей кислоты равно:

$$n(\text{HA})_{\text{изб.}} = 0,01263 - 0,008218 = 0,00441 \text{ моль}.$$

Таким образом, в приготовленном растворе содержится слабая кислота и ее соль – буферный раствор.

Варианты 3 и 4 (6–С и 6–D) аналогичны вариантам 1 и 2 соответственно.

Рассмотрим расчет рН буферного раствора, образованного слабой кислотой и ее солью. Находящиеся в растворе вещества распадаются на ионы: соль – по принципу сильного электролита, а кислота – по принципу слабого:



Если известна концентрация соли ( $C_c$ ), то концентрация образовавшихся ионов такая же. Если известна начальная концентрация кислоты ( $C_k$ ) и продиссоциировало

$x$  моль/л молекул кислоты, то образовалось по  $x$  моль/л ионов  $H^+$  и  $A^-$  и осталось  $(C_K - x)$  моль/л кислоты.

Запишем выражение константы диссоциации слабой кислоты и подставим в нее равновесные концентрации всех участников реакции. Следует помнить, что равновесная концентрация анионов кислоты – это сумма концентраций всех ионов  $A^-$  в растворе  $(C_C + x)$ :

$$K(HA) = \frac{C(H^+) \cdot C(A^-)}{C(HA)} = \frac{(x + C_C) \cdot x}{C_K - x} \quad (23)$$

Данное выражение можно преобразовать в квадратное уравнение:

$$x^2 + (C_C + K)x - K \cdot C_K = 0$$

Для нахождения  $x$  такого уравнения можно использовать следующую формулу:

$$x = -\frac{(K + C_C)}{2} + \sqrt{\left(\frac{(K + C_C)}{2}\right)^2 + K \cdot C_K} \quad (24)$$

Выражение (23) можно упростить, приняв, что  $(C_C \gg x) \approx C_C$ ;  $(C_K \gg x) \approx C_K$ :

$$K(HA) = \frac{C(H^+) \cdot C(A^-)}{C(HA)} = \frac{(x + C_C) \cdot x}{C_K - x} = \frac{C_C \cdot x}{C_K} \quad (25)$$

$$x = K \frac{C_K}{C_C} = K \frac{n_K / V_{\text{общ.}}}{n_C / V_{\text{общ.}}} = K \frac{n_K}{n_C} \quad (26)$$

Используя уравнения (24) и (26), рассчитаем рН буферного раствора для варианта 1.

Найдем концентрацию веществ в растворе (число моль было найдено выше):

$$C_C = \frac{n_C}{V_{\text{общ.}}} = \frac{0,9819 \text{ ммоль}}{100 \text{ мл}} = 9,819 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$C_K = \frac{n_K}{V_{\text{общ.}}} = \frac{4,1456 \text{ ммоль}}{100 \text{ мл}} = 4,1456 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$x = -\frac{(3,3 \cdot 10^{-6} + 9,819 \cdot 10^{-3})}{2} + \sqrt{\left(\frac{(3,3 \cdot 10^{-6} + 9,819 \cdot 10^{-3})}{2}\right)^2 + 3,3 \cdot 10^{-6} \cdot 4,1456 \cdot 10^{-2}} = 1,391 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\lg C(H^+) = -\lg 1,391 \cdot 10^{-5} = 4,857$$

$$x = K \frac{n_K}{n_C} = 3,3 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0,9819 \text{ ммоль}}{4,1456 \text{ ммоль}} = 1,393 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 1,393 \cdot 10^{-5} = 4,856.$$

В данном случае и в ряде других вариантов значения pH различаются незначительно, поэтому в аналитической химии для расчета pH в буферном растворе часто используют формулу для приближенного расчета (26). В таблице 12 приведены результаты и приближенных и точных расчетов.

Таблица 12 – Ответы к задаче № 6

№	n(NaOH), моль	n(к-ты), моль	n(к-ты) <sub>изб.</sub>	C(H <sup>+</sup> ) <sub>пр</sub> , моль/л	pH прибл.	Cсоли, моль/л	Cк-ты, моль/л	C(H <sup>+</sup> ) <sub>точно</sub> , моль/л	pH точно
1	0,000982	0,00513	0,00415	$1,393 \cdot 10^{-5}$	4,856	0,009819	0,04146	$1,391 \cdot 10^{-5}$	4,857
2	0,008218	0,01263	0,00441	$3,434 \cdot 10^{-3}$	2,464	0,04109	0,02205	$2,806 \cdot 10^{-3}$	2,552
3	0,000586	0,01256	0,01198	$1,267 \cdot 10^{-3}$	2,897	0,002344	0,04791	$8,987 \cdot 10^{-4}$	3,046
4	0,006613	0,01155	0,00493	$6,267 \cdot 10^{-4}$	3,203	0,01322	0,00987	$5,665 \cdot 10^{-4}$	3,247
5	0,001200	0,00625	0,00505	$3,579 \cdot 10^{-5}$	4,446	0,00120	0,00505	$3,455 \cdot 10^{-5}$	4,462
6	0,009058	0,01493	0,00587	$8,553 \cdot 10^{-3}$	2,068	0,09058	0,05869	$6,994 \cdot 10^{-3}$	2,155
7	0,000902	0,01445	0,01354	$1,771 \cdot 10^{-3}$	2,752	0,004512	0,06771	$1,339 \cdot 10^{-3}$	2,873
8	0,007043	0,01380	0,00676	$1,420 \cdot 10^{-3}$	2,848	0,02817	0,02704	$1,293 \cdot 10^{-3}$	2,888
9	0,001437	0,00749	0,00605	$5,769 \cdot 10^{-5}$	4,239	0,002874	0,01210	$5,632 \cdot 10^{-5}$	4,249
10	0,009898	0,01742	0,00752	$1,520 \cdot 10^{-3}$	1,818	0,009898	0,00752	$4,387 \cdot 10^{-3}$	2,358
11	0,001268	0,01643	0,01516	$2,080 \cdot 10^{-3}$	2,682	0,01268	0,1516	$1,800 \cdot 10^{-3}$	2,745
12	0,007473	0,01625	0,00878	$2,490 \cdot 10^{-3}$	2,604	0,03736	0,04389	$2,231 \cdot 10^{-3}$	2,652
13	0,001692	0,00883	0,00714	$7,970 \cdot 10^{-5}$	4,098	0,00677	0,02855	$7,857 \cdot 10^{-5}$	4,105
14	0,01074	0,02010	0,00936	$2,337 \cdot 10^{-2}$	1,631	0,02148	0,01873	$8,795 \cdot 10^{-3}$	2,056
15	0,001683	0,01852	0,01684	$2,301 \cdot 10^{-3}$	2,638	0,001683	0,01684	$1,232 \cdot 10^{-3}$	2,910
16	0,007903	0,01889	0,01099	$3,839 \cdot 10^{-3}$	2,416	0,07903	0,1099	$3,555 \cdot 10^{-3}$	2,449
17	0,001966	0,01028	0,00831	$1,019 \cdot 10^{-4}$	3,992	0,009831	0,04156	$1,006 \cdot 10^{-4}$	3,997
18	0,01158	0,02298	0,01140	$3,308 \cdot 10^{-2}$	1,480	0,04631	0,04560	$1,598 \cdot 10^{-2}$	1,796
19	0,002148	0,02072	0,01857	$2,473 \cdot 10^{-3}$	2,607	0,004295	0,03715	$1,693 \cdot 10^{-3}$	2,771
20	0,008333	0,02173	0,01340	$5,467 \cdot 10^{-3}$	2,262	0,008333	0,01340	$3,076 \cdot 10^{-3}$	2,512
21	0,002259	0,00746	0,00520	$6,752 \cdot 10^{-5}$	4,171	0,02259	0,05205	$6,723 \cdot 10^{-5}$	4,172
22	0,008428	0,02605	0,01762	$8,445 \cdot 10^{-2}$	1,074	0,04214	0,08809	$3,127 \cdot 10^{-2}$	1,505
23	0,000814	0,02302	0,02221	$9,331 \cdot 10^{-3}$	2,030	0,003256	0,08884	$3,999 \cdot 10^{-3}$	2,398
24	0,008763	0,01455	0,00578	$2,667 \cdot 10^{-3}$	2,574	0,01753	0,01157	$1,985 \cdot 10^{-3}$	2,702
25	0,002569	0,00887	0,00630	$8,462 \cdot 10^{-5}$	4,072	0,002569	0,00630	$8,098 \cdot 10^{-5}$	4,092
26	0,009268	0,02931	0,02004	$1,021 \cdot 10^{-1}$	0,991	0,09268	0,2004	$4,985 \cdot 10^{-2}$	1,302
27	0,001248	0,02543	0,02418	$7,714 \cdot 10^{-3}$	2,113	0,006238	0,1209	$4,372 \cdot 10^{-3}$	2,359
28	0,009193	0,01721	0,00802	$4,084 \cdot 10^{-3}$	2,389	0,03677	0,03209	$3,352 \cdot 10^{-3}$	2,475
29	0,002078	0,01039	0,00831	$1,587 \cdot 10^{-4}$	3,799	0,004156	0,01662	$1,518 \cdot 10^{-4}$	3,819
30	0,01011	0,03276	0,02265	$1,210 \cdot 10^{-1}$	0,917	0,01011	0,02265	$1,539 \cdot 10^{-2}$	1,813

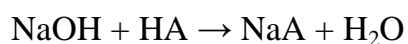
Задача № 7. Какая масса гидроксида натрия содержалась в анализируемом растворе объемом  $V_1$  мл, если на титрование  $V_2$  мл этого раствора было израсходовано  $V_3$  мл раствора кислоты с концентрацией  $C_n$  моль экв/л.

Таблица 13 – Условие задачи 7

№	V <sub>1</sub> , мл	V <sub>2</sub> , мл	C <sub>H</sub> , экв/л	V <sub>3</sub> , мл	№	V <sub>1</sub> , мл	V <sub>2</sub> , мл	C <sub>H</sub> , экв/л	V <sub>3</sub> , мл
1	100	10	0,1101	17,43	36	100	25	0,1323	37,38
2	200	15	0,1138	18,00	37	200	10	0,1360	37,95
3	250	20	0,1175	18,57	38	250	15	0,1397	38,52
4	500	25	0,1212	19,14	39	500	20	0,1434	39,09
5	1000	10	0,1249	19,71	40	1000	25	0,1471	39,66
6	100	15	0,1286	20,28	41	100	10	0,1508	40,23
7	200	20	0,1323	20,85	42	200	15	0,1545	17,43
8	250	25	0,1360	21,42	43	250	20	0,1582	18,00
9	500	10	0,1397	21,99	44	500	25	0,1619	18,57
10	1000	15	0,1434	22,56	45	1000	10	0,1656	19,14
11	100	20	0,1471	23,13	46	100	15	0,1693	19,71
12	200	25	0,1508	23,70	47	200	20	0,1730	20,28
13	250	10	0,1545	24,27	48	250	25	0,1767	20,85
14	500	15	0,1582	24,84	49	500	10	0,1804	21,42
15	1000	20	0,1619	25,41	50	1000	15	0,1841	21,99
16	100	25	0,1656	25,98	51	100	20	0,1878	22,56
17	200	10	0,1693	26,55	52	200	25	0,1915	23,13
18	250	15	0,1730	27,12	53	250	10	0,1952	23,70
19	500	20	0,1767	27,69	54	500	15	0,1989	24,27
20	1000	25	0,1804	28,26	55	1000	20	0,2026	24,84
21	100	10	0,1841	28,83	56	100	25	0,2063	25,41
22	200	15	0,1878	29,40	57	200	10	0,2100	25,98
23	250	20	0,1915	29,97	58	250	15	0,2137	26,55
24	500	25	0,1952	30,54	59	500	20	0,1101	27,12
25	1000	10	0,1989	31,11	60	1000	25	0,1138	27,69
26	100	15	0,2026	31,68	61	100	10	0,1175	28,26
27	200	20	0,2063	32,25	62	200	15	0,1212	28,83
28	250	25	0,2100	32,82	63	250	20	0,1249	29,40
29	500	10	0,2137	33,39	64	500	25	0,1286	29,97
30	1000	15	0,1101	33,96	65	1000	10	0,1323	30,54
31	100	20	0,1138	34,53	66	100	15	0,1360	31,11
32	200	25	0,1175	35,10	67	200	20	0,1397	31,68
33	250	10	0,1212	35,67	68	250	25	0,1434	32,25
34	500	15	0,1249	36,24	69	500	10	0,1471	32,82
35	1000	20	0,1286	36,81	70	1000	15	0,1508	33,39

Разберем решение этой задачи на примере первого варианта.

В процессе титрования протекает следующая реакция:



При достижении точки эквивалентности количества вступивших в реакцию веществ подчиняются закону эквивалентов – **все вещества реагируют в эквивалентных количествах**, т.е. их число эквивалентов равно:

$$n_{\text{ЭКВ.1}} = n_{\text{ЭКВ.2}}, \quad (27)$$

где  $n_{\text{экв.1}}$  и  $n_{\text{экв.2}}$  – число эквивалентов первого и второго веществ, соответственно.

Равенство (27) иначе можно записать в виде уравнения (7).

Используя уравнения (7) и (27) по известным объему и нормальной концентрации титранта (вещество, которым титруют раствор) можно найти число эквивалентов или массу титруемого вещества:

$$n_{\text{экв.1}} = C_{\text{H2}} \cdot V_2$$

$$m_1 = C_{\text{H2}} \cdot V_2 \cdot M_{\text{экв.1}} = C_{\text{H2}} \cdot V_2 \cdot M_1 \cdot f_{\text{экв.}} \quad (28)$$

Полученное уравнение (28) применим для решения задачи.

$$m(\text{NaOH}) = C_{\text{H}}(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot f_{\text{экв.}}(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,1101 \cdot 0,01743 \cdot 39,999 \cdot 1 = 0,07676 \text{ г.}$$

Эта масса гидроксида натрия содержится в объеме, взятом для анализа (объем пипетки), а требуется найти содержание NaOH во всем анализируемом растворе (объем мерной колбы), т.е. итоговая масса больше во столько раз, во сколько объем колбы больше объема пипетки. В данном варианте соотношение  $V_{\text{к}}/V_{\text{пип.}} = 100/10 = 10$ . Искомая масса гидроксида натрия равна:  $m(\text{NaOH}) = 0,07676 \cdot 10 = 0,7676 \text{ г.}$

Это соотношение часто сразу вводят в уравнение (28) и добавляют в знаменатель 1000 для перевода миллилитров в литры:

$$m_1 = \frac{C_{\text{H2}} \cdot V_2 \cdot M_1 \cdot f_{\text{экв.}} \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пип.}}}$$

$$m(\text{NaOH}) = \frac{C_{\text{H}}(\text{HA}) \cdot V(\text{HA}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot f_{\text{экв.}} \cdot V_{\text{к}}}{1000 \cdot V_{\text{пип.}}} = \frac{0,01101 \cdot 17,43 \cdot 39,999 \cdot 1 \cdot 100}{1000 \cdot 10} = 0,7676 \text{ г}$$

Таблица 14 – Ответы к задаче 7

№	м, г	№	м, г	№	м, г	№	м, г	№	м, г	№	м, г
1	0,7676	6	0,6954	11	0,6804	16	0,6883	21	2,1229	26	1,7114
2	1,0924	7	1,1033	12	1,1436	17	3,5957	22	2,9445	27	2,6611
3	1,0909	8	1,1652	13	3,7494	18	3,1276	23	2,8694	28	2,7567
4	1,8557	9	6,1436	14	5,2392	19	4,8925	24	4,7688	29	14,2699
5	9,8464	10	8,6263	15	8,2272	20	8,1564	25	24,7493	30	9,9699

Задача № 8.  $V$  мл раствора кислоты (константа диссоциации равна  $K$ ) с концентрацией  $C$  моль/л титруют раствором щелочи с концентрацией  $C_{\text{н экв/л}}$ . Рассчитайте pH в трех точках кривой титрования:  $V_1, V_2, V_3$  мл.



Таблица 15 – Условие задачи 8

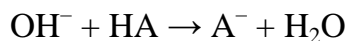
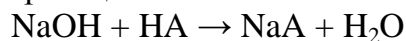
№	V(НХ), мл	C(НХ), моль/л	K	Cн (NaOH), экв/л	V <sub>1</sub> , мл	V <sub>2</sub> , мл	V <sub>3</sub> , мл
1	15,40	0,25	$7,10 \cdot 10^{-4}$	0,0855	43,86	45,03	46,40
2	15,70	0,23	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,0873	39,02	41,36	44,10
3	16,00	0,21	$7,90 \cdot 10^{-4}$	0,0891	34,2	37,71	41,82
4	16,30	0,19	$8,30 \cdot 10^{-4}$	0,0909	29,39	34,07	39,55
5	16,60	0,17	$8,70 \cdot 10^{-4}$	0,0927	24,59	30,44	37,29
6	16,90	0,15	$9,10 \cdot 10^{-4}$	0,0945	25,66	26,83	28,2
7	17,20	0,13	$9,50 \cdot 10^{-4}$	0,0963	20,88	23,22	25,96
8	17,50	0,11	$9,90 \cdot 10^{-4}$	0,0981	16,11	19,62	23,73
9	17,80	0,09	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,0999	11,36	16,04	21,52
10	18,10	0,07	$1,07 \cdot 10^{-3}$	0,1017	6,61	12,46	19,31
11	18,40	0,05	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,1035	7,72	8,89	10,26
12	18,70	0,25	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,1053	42,06	44,40	47,14
13	19,00	0,23	$1,19 \cdot 10^{-3}$	0,1071	37,29	40,80	44,91
14	19,30	0,21	$1,23 \cdot 10^{-3}$	0,1089	32,54	37,22	42,70
15	19,60	0,19	$1,27 \cdot 10^{-3}$	0,1107	27,79	33,64	40,49
16	19,90	0,17	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,1125	28,90	30,07	31,44
17	20,20	0,15	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,1143	24,17	26,51	29,25
18	20,50	0,13	$1,39 \cdot 10^{-3}$	0,1161	19,44	22,95	27,06
19	20,80	0,11	$1,43 \cdot 10^{-3}$	0,1179	14,73	19,41	24,89
20	21,10	0,09	$1,47 \cdot 10^{-3}$	0,1197	10,01	15,86	22,71
21	21,40	0,07	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,1215	11,16	12,33	13,70
22	21,70	0,05	$1,55 \cdot 10^{-3}$	0,1233	6,46	8,80	11,54
23	22,00	0,25	$1,59 \cdot 10^{-3}$	0,1251	40,45	43,96	48,07
24	22,30	0,23	$1,63 \cdot 10^{-3}$	0,1269	35,74	40,42	45,90
25	22,60	0,21	$1,67 \cdot 10^{-3}$	0,1287	31,03	36,88	43,73
26	22,90	0,19	$1,71 \cdot 10^{-3}$	0,1305	32,17	33,34	34,71
27	23,20	0,17	$1,75 \cdot 10^{-3}$	0,1323	27,47	29,81	32,55
28	23,50	0,15	$1,79 \cdot 10^{-3}$	0,1341	22,78	26,29	30,40
29	23,80	0,13	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,1359	18,09	22,77	28,25
30	24,10	0,11	$1,87 \cdot 10^{-3}$	0,0855	25,16	31,01	37,86
31	24,40	0,09	$1,91 \cdot 10^{-3}$	0,0873	23,98	25,15	26,52
32	24,70	0,07	$1,95 \cdot 10^{-3}$	0,0891	17,07	19,41	22,15
33	25,00	0,05	$1,99 \cdot 10^{-3}$	0,0909	10,24	13,75	17,86
34	25,30	0,25	$2,03 \cdot 10^{-3}$	0,0927	63,54	68,23	73,71
35	25,60	0,23	$2,07 \cdot 10^{-3}$	0,0945	56,46	62,31	69,16
36	25,90	0,21	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,0963	55,31	56,48	57,85
37	26,20	0,19	$2,15 \cdot 10^{-3}$	0,0981	48,40	50,74	53,48
38	15,40	0,17	$2,19 \cdot 10^{-3}$	0,0999	22,70	26,21	30,32
39	15,70	0,15	$2,23 \cdot 10^{-3}$	0,1017	18,48	23,16	28,64
40	16,00	0,13	$2,27 \cdot 10^{-3}$	0,1035	14,25	20,10	26,95
41	16,30	0,11	$2,31 \cdot 10^{-3}$	0,1053	15,86	17,03	18,40
42	16,60	0,09	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,1071	11,61	13,95	16,69
43	16,90	0,07	$2,39 \cdot 10^{-3}$	0,1089	7,35	10,86	14,97

Продолжение таблицы 15

№	V(HX), мл	C(HX), моль/л	K	C <sub>н</sub> (NaOH), экв/л	V1, мл	V2, мл	V3, мл
44	17,20	0,05	$2,43 \cdot 10^{-3}$	0,1107	3,09	7,77	13,25
45	17,50	0,25	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,1125	33,04	38,89	45,74
46	17,80	0,23	$2,51 \cdot 10^{-3}$	0,1143	34,65	35,82	37,19
47	18,10	0,21	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,1161	30,40	32,74	35,48
48	18,40	0,19	$2,59 \cdot 10^{-3}$	0,1179	26,14	29,65	33,76
49	18,70	0,17	$2,63 \cdot 10^{-3}$	0,1197	21,88	26,56	32,04
50	19,00	0,15	$2,67 \cdot 10^{-3}$	0,1215	17,61	23,46	30,31
51	19,30	0,13	$2,71 \cdot 10^{-3}$	0,1233	19,18	20,35	21,72
52	19,60	0,11	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,1251	14,89	17,23	19,97
53	19,90	0,09	$2,79 \cdot 10^{-3}$	0,1269	10,6	14,11	18,22
54	20,20	0,07	$2,83 \cdot 10^{-3}$	0,1287	6,31	10,99	16,47
55	20,50	0,05	$2,87 \cdot 10^{-3}$	0,1305	2,00	7,85	14,70
56	20,80	0,25	$2,91 \cdot 10^{-3}$	0,1323	38,13	39,30	40,67
57	21,10	0,23	$2,95 \cdot 10^{-3}$	0,1341	33,85	36,19	38,93
58	21,40	0,21	$2,99 \cdot 10^{-3}$	0,1359	29,56	33,07	37,18
59	21,70	0,19	$3,03 \cdot 10^{-3}$	0,0855	43,54	48,22	53,70
60	22,00	0,17	$3,07 \cdot 10^{-3}$	0,0873	36,99	42,84	49,69
61	22,30	0,15	$3,11 \cdot 10^{-3}$	0,0891	36,37	37,54	38,91
62	22,60	0,13	$3,15 \cdot 10^{-3}$	0,0909	29,98	32,32	35,06
63	22,90	0,11	$3,19 \cdot 10^{-3}$	0,0927	23,66	27,17	31,28
64	23,20	0,09	$3,23 \cdot 10^{-3}$	0,0945	17,42	22,10	27,58
65	23,50	0,07	$3,27 \cdot 10^{-3}$	0,0963	11,23	17,08	23,93
66	23,80	0,05	$3,31 \cdot 10^{-3}$	0,0981	10,96	12,13	13,50
67	24,10	0,25	$3,35 \cdot 10^{-3}$	0,0999	57,97	60,31	63,05
68	24,40	0,23	$3,39 \cdot 10^{-3}$	0,1017	51,67	55,18	59,29
69	24,70	0,21	$3,43 \cdot 10^{-3}$	0,1035	45,44	50,12	55,60
70	25,00	0,19	$3,47 \cdot 10^{-3}$	0,1053	39,26	45,11	51,96

В задаче 8 рассматриваются этапы расчета точек для построения кривой титрования – графического изображения процесса титрования (зависимость логарифма концентрации ионов водорода, т.е. pH, от объема добавленного титранта для кислотно-основного взаимодействия).

Разберем решение этой задачи на примере первого варианта. К раствору слабой кислоты объемом 15,40 мл с концентрацией 0,25 н ( $K = 7,10 \cdot 10^{-4}$ ) последовательно добавляют 43,86; 45,03 и 46,40 мл щелочи (например, NaOH) с концентрацией 0,0855 экв/л. Для одноосновной кислоты и гидроксида натрия  $f = 1$  моль/экв, поэтому в ходе решения задачи можно переходить от числа экв. к числу моль вещества, т.к. они численно равны. В каждом случае необходимо рассчитать pH полученного раствора, в котором протекает реакция:



При добавлении первого объема щелочи число моль веществ будет равно:

$$n(\text{HA}) = 15,40 \cdot 0,25 = 3,85 \text{ ммоль}; n(\text{NaOH}) = 43,76 \cdot 0,0855 = 3,74 \text{ ммоль}.$$

Гидроксид натрия находится в недостатке и полностью реагирует с образованием соли (NaA), число моль которой равно числу моль NaOH (3,74 ммоль). Кислота находится в избытке и число моль не прореагировавшей кислоты равно 0,11 (3,85–3,74) ммоль. Раствор, образованный слабой кислотой и ее солью – это буферный раствор и для расчета pH такого раствора используется уравнение (26):

$$x = K \frac{n_K}{n_C} = 7,10 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,11}{3,74} = 2,06 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; \text{ pH} = -\lg C(\text{H}^+) = -\lg 2,06 \cdot 10^{-5} = 4,686.$$

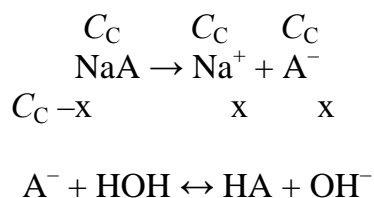
При добавлении второго объема NaOH его число моль становится равно:

$$n(\text{NaOH}) = 45,03 \cdot 0,0855 = 3,85 \text{ ммоль}.$$

Число моль реагирующих веществ (и число экв.) становятся равными:

$$n(\text{HA}) = n(\text{NaOH}) = 3,85 \text{ ммоль (точка эквивалентности)}.$$

В растворе будут находиться только продукты реакции, в данном случае – это гидролизующаяся соль (образована слабой кислотой и сильным основанием). Число моль соли равно 3,85 ммоль:



Для расчета pH в таком растворе используется уравнение (21). Рассчитаем концентрацию соли в растворе и его pH:

$$C(\text{NaA}) = \frac{n}{V} = \frac{3,85}{(15,40 + 45,03)} = 0,06371 \text{ моль/л}$$

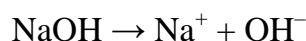
$$x = C(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_C}{K_{\text{дисс.}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 0,06371}{7,10 \cdot 10^{-4}}} = 9,473 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-) = -\lg 9,47 \cdot 10^{-7} = 6,024; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 6,0235 = 9,976.$$

При добавлении третьего объема NaOH его число моль становится равно:

$$n(\text{NaOH}) = 46,40 \cdot 0,0855 = 3,967 \text{ ммоль}.$$

В полученном растворе щелочь находится в избытке, равном 0,117 ммоль (3,967–3,85). Рассчитаем pH такого раствора:



$$C(\text{NaOH}) = C(\text{OH}^-) = \frac{n(\text{NaOH})_{\text{изб.}}}{V_{\text{общ.}}} = \frac{0,117}{15,40 + 46,40} = 0,001896 \text{ моль/л}.$$

$$\text{pOH} = -\lg C(\text{OH}^-) = -\lg 0,001896 = 2,722; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,7221 = 11,278.$$

Таблица 16 – Ответы к задаче 8

<b>№</b>	<b>pH<sub>1</sub></b>	<b>pH<sub>2</sub></b>	<b>pH<sub>3</sub></b>	<b>№</b>	<b>pH<sub>1</sub></b>	<b>pH<sub>2</sub></b>	<b>pH<sub>3</sub></b>
<b>1</b>	4,734	7,976	11,278	<b>16</b>	4,292	7,8567	11,477
<b>2</b>	4,372	7,963	11,602	<b>17</b>	3,924	7,8409	11,802
<b>3</b>	4,134	7,949	11,802	<b>18</b>	3,672	7,8223	12,001
<b>4</b>	3,943	7,935	11,950	<b>19</b>	3,463	7,7999	12,151
<b>5</b>	3,777	7,919	12,071	<b>20</b>	3,266	7,7717	12,272
<b>6</b>	4,403	7,902	11,459	<b>21</b>	3,844	7,734	11,676
<b>7</b>	4,019	7,883	11,786	<b>22</b>	3,385	7,680	12,007
<b>8</b>	3,752	7,860	11,990	<b>23</b>	3,896	7,860	11,865
<b>9</b>	3,522	7,831	12,144	<b>24</b>	3,724	7,850	12,009
<b>10</b>	3,299	7,794	12,270	<b>25</b>	3,577	7,840	12,124
<b>11</b>	3,836	7,7412	11,695	<b>26</b>	4,221	7,828	11,492
<b>12</b>	4,218	7,9045	11,642	<b>27</b>	3,862	7,814	11,813
<b>13</b>	3,9900	7,8941	11,838	<b>28</b>	3,622	7,799	12,010
<b>14</b>	3,811	7,8828	11,984	<b>29</b>	3,425	7,780	12,156
<b>15</b>	3,660	7,8705	12,101	<b>30</b>	3,453	7,705	11,976