

ПРАКТИКА 3

5. Расчет pH в растворах различных смесей кислот и оснований

При сливании кислоты и основания pH полученной смеси зависит от количеств взятой кислоты и основания и их силы.

Пример 1. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 50 мл 0,1н HCl с

а) 20мл 0,2 н NaOH

б) 51мл 0,1 н NaOH

в) 50мл 0,1 н NaOH

Решение.

Первоначально рассчитывают количество миллиэквивалентов взятых кислоты и основания (n_k , n_o , мэкв) до реакции.

Затем рассчитывают количество кислоты и основания в растворе после проведения реакции и вычисляют pH.

а) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$$n_k = C_H \cdot V = 50 \cdot 0.1 = 5 \text{ мэкв}$$

$$n_o = 20 \cdot 0.2 = 4 \text{ мэкв}$$

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$$n_k = 5 - 4 = 1 \text{ мэкв}$$

$$n_o = 0$$

Т.о. после проведения реакции в растворе останется сильная кислота, которая будет определять pH раствора.

$$pH = -\lg [H^+]_{ост} = -\lg [(C_H \cdot V)_k - (C_H \cdot V)_o] / (V_k + V_o)$$

$$pH = -\lg (50 \cdot 0,1 - 20 \cdot 0,2) / 70 = -\lg 0,014 = 1.85$$

б) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$$n_k = C_H \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ мЭКВ}$$

$$n_o = 51 \cdot 0,1 = 5,1 \text{ мЭКВ}$$

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$$n_k = 0$$

$$n_o = (5,1 - 5,0) = 0,1 \text{ мЭКВ}$$

Т.о. после проведения реакции в растворе останется сильное основание, которое будет определять рН раствора.

$$pH = 14 + \lg [OH^-]_{ост} = 14 + \lg [(C_H \cdot V)_o - (C_H \cdot V)_k] / (V_k + V_o)$$

$$pH = 14 + \lg (0,1 \cdot 51 - 0,1 \cdot 50) / 101 = 11$$

в) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$$n_k = C_H \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ мЭКВ}$$

$$n_o = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ мЭКВ}$$

После реакции:

$$n_k = 0$$

$$n_o = 0$$

Кислота и основание взяты в эквивалентных количествах. В растворе будет соль NaCl, которая не подвергается гидролизу, рН = 7.

Пример 2. Вычислить значение pH раствора, полученного при сливании 50 мл 0,1н HCOOH ($pK_{(HCOOH)} = 3,75$) с

а) 20мл 0,2 н NaOH

б) 51мл 0,1 н NaOH

в) 50мл 0,1 н NaOH

Решение

а) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$$n_k = C_n \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ мЭкв}$$

$$n_o = 20 \cdot 0,2 = 4 \text{ мЭкв}$$

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$$n_k = 5 - 4 = 1 \text{ мЭкв}$$

$$n_o = 0$$

Т.о. после проведения реакции в растворе останется слабая кислота HCOOH.

Кроме того, в растворе есть соль слабой кислоты HCOONa , которая вместе с остатком слабой кислоты образует буферную смесь.

$$pH = pK_k - \lg C_k / C_c = pK_k - \lg [(C_k V_k - C_o V_o) / C_o V_o]$$

$$pH = 3.75 - \lg [(0,1 \cdot 50 - 0,2 \cdot 20) / 0,2 \cdot 20] = 4.35$$

б) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$$n_k = C_H \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ мЭКВ}$$

$$n_o = 51 \cdot 0,1 = 5,1 \text{ мЭКВ}$$

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$$n_k = 0$$

$$n_o = (5,1 - 5,0) = 0,1 \text{ мЭКВ}$$

Т.о. после проведения реакции в растворе останется сильное основание, которое будет определять рН раствора.

$$pH = 14 + \lg [OH^-]_{ост} = 14 + \lg [(C_H \cdot V)_o - (C_H \cdot V)_k / (V_k + V_o)]$$

$$pH = 14 + \lg(0,1 \cdot 51 - 0,1 \cdot 50) / 101 = 11$$

в) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$$n_k = C_H \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ мЭКВ}$$

$$n_o = 50 \cdot 0,1 = 5 \text{ мЭКВ}$$

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$$n_k = 0$$

$$n_o = 0$$

Кислота и основание взяты в эквивалентных количествах. В растворе будет соль $NaCOONa$, которая подвергается гидролизу.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_k + \frac{1}{2} \cdot \lg C_c$$

$$C_c = (C_H \cdot V)_o / (V_k + V_o) = (C_H \cdot V)_k / (V_k + V_o)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \cdot 3,75 + \frac{1}{2} \cdot \lg [0,1 \cdot 50 / (50 + 50)] = 8,2$$

Пример 3.

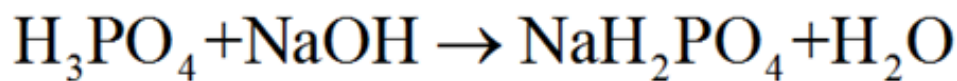
А) Слили 20 мл 0,1 Н H_3PO_4 и 20 мл 0.1 Н NaOH
Вычислить рН раствора.

Решение :

Число моль кислоты : $20 \cdot 0.1 = 2$ ммоль экв

Число моль щелочи : $20 \cdot 0.1 = 2$ ммоль экв

2:2=1:1



$$\text{pH}'_{\text{т.э.}} = \frac{1}{2} \text{p}K_1 + \frac{1}{2} \text{p}K_2 = \frac{1}{2} \cdot 2,12 + \frac{1}{2} \cdot 7,21 = 4,66$$

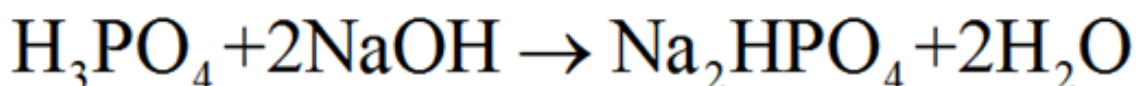
Б) Слили 20 мл 0,1 Н H_3PO_4 и 40 мл 0.1 М NaOH
Вычислить рН раствора.

Решение :

Число моль кислоты : $20 \cdot 0.1 = 2$ ммоль экв

Число моль щелочи : $40 \cdot 0.1 = 4$ ммоль экв

2:4=1:2



$$\text{pH}''_{\text{т.э.}} = \frac{1}{2} \text{p}K_2 + \frac{1}{2} \text{p}K_3 = \frac{1}{2} \cdot 7,21 + \frac{1}{2} \cdot 12,36 = 9,79$$

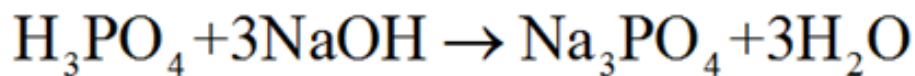
С) Слили 20 мл 0,1 Н H_3PO_4 и 60 мл 0.1 Н NaOH
Вычислить рН раствора.

Решение :

Число моль кислоты : $20 \cdot 0.1 = 2$ ммоль экв

Число моль щелочи : $60 \cdot 0.1 = 6$ ммоль экв

2:6=1:3



$$\text{pH}_{\text{т.э.}}''' = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_3 + \frac{1}{2}\lg c_{\text{соли}} = 7 + \frac{1}{2} \cdot 12,36 + \frac{1}{2}\lg 0,1 = 12,7$$

Пример 4. Рассчитайте скачок на кривой титрования 20мл 0.1н HNO_3 0.2н раствором KOH , погрешность определения 0.1 %.

Решение

1) Расчет рН в начале скачка на кривой титрования (рН_{н.с.})

a) Рассчитывают объем щелочи, которая пойдет на титрование кислоты по закону эквивалентов

$$V_o = C_k \cdot V_k / C_o = 0,1 \cdot 20 / 0,2 = 10 \text{ мл}$$

b) Рассчитывают объем добавленной щелочи в начале скачка ($V_{\text{н.с.}}$) исходя из того, что недотитровано на 0,1 %, т.е. добавлено 99,9% щелочи.

$$10 \text{ мл} - 100 \%$$

$$X \text{ мл} - 99,9 \%$$

$$X = 9,99 \text{ мл}$$

c) В начале скачка рН раствора определяется по остатку недотитрованной сильной кислоты.

$$\text{pH}_{\text{н.с.}} = -\lg [\text{H}^+]_{\text{ост}} = -\lg [(C_{\text{н}} \cdot V)_{\text{к}} - (C_{\text{н}} \cdot V)_{\text{о}} / (V_{\text{к}} + V_{\text{о}})]$$

$$\text{pH}_{\text{н.с.}} = -\lg [(0,1 \cdot 20 - 0,2 \cdot 9,99) / (20 + 9,99)] = 4,2$$

2) Расчет рН в конце скачка на кривой титрования (рН_{к.с.})

a) Рассчитывают объем добавленной щелочи в конце скачка ($V_{\text{к.с.}}$) исходя из того, что перетитровано на 0,1 %, т.е. добавлено 100,1% щелочи.

$$10 \text{ мл} - 100 \%$$

$$X \text{ мл} - 100,1 \%$$

$$X = 10,01 \text{ мл}$$

b) В конце скачка в растворе останется избыток сильного основания, которое будет определять рН раствора.

$$\text{pH} = 14 + \lg [\text{OH}^-]_{\text{ост}} = 14 + \lg [(C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{o}} - (C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{k}} / (V_{\text{k}} + V_{\text{o}})]$$

$$\text{pH} = 14 + \lg [(0,2 \cdot 10,01 - 0,1 \cdot 20) / (20 + 10,01)] = 10,72$$

Скачек:

$$\Delta \text{pH} = 10,72 - 4,2$$

Пример 5. Рассчитайте скачок на кривой титрования 10 мл 0,1 н НСООН 0,1 н раствором КОН; погрешность определения 0,2 %.

Решение

1) Расчет pH в начале скачка на кривой титрования ($pH_{н.с.}$)

a) Рассчитывают объем щелочи, которая пойдет на титрование кислоты по закону эквивалентов

$$V_o = C_k \cdot V_k / C_o = 0,1 \cdot 10 / 0,1 = 10 \text{ мл}$$

b) Рассчитывают объем добавленной щелочи в начале скачка ($V_{н.с.}$) исходя из того, что недотитровано на 0,2 %, т.е. добавлено 99,8 % щелочи.

$$10 \text{ мл} - 100 \%$$

$$X \text{ мл} - 99,8 \%$$

$$X = 9,98 \text{ мл}$$

c) После проведения реакции в растворе останется слабая кислота НСООН. Кроме того, в растворе есть соль слабой кислоты НСООНа, которая вместе с остатком слабой кислоты образует буферную смесь, которая определяет pH начала скачка.

$$pH = pK_k - \lg C_k / C_c = pK_k - \lg [(C_k V_k - C_o V_o) / C_o V_o]$$

$$pH = 3,75 - \lg [(0,1 \cdot 10 - 0,1 \cdot 9,98) / 0,1 \cdot 9,98] = 6,45$$

2) Расчет pH в конце скачка на кривой титрования ($pH_{к.с.}$)

a) Рассчитывают объем добавленной щелочи в конце скачка ($V_{к.с.}$) исходя из того, что перетитровано на 0,2 %, т.е. добавлено 100,2% щелочи.

$$10 \text{ мл} - 100 \%$$

$$X \text{ мл} - 100,2 \%$$

$$X = 10,02 \text{ мл}$$

b) В конце скачка в растворе останется избыток сильного основания, которое будет определять рН раствора.

$$\text{pH} = 14 + \lg [\text{OH}^-]_{\text{ост}} = 14 + \lg [(C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{o}} - (C_{\text{H}} \cdot V)_{\text{k}} / (V_{\text{k}} + V_{\text{o}})]$$

$$\text{pH} = 14 + \lg [(0,1 \cdot 10,02 - 0,1 \cdot 10) / (10 + 10,02)] = 10$$

Скачек:

$$\Delta \text{pH} = 10 - 6,45$$