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 ($n_к$, $n_о$, 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:

$n_к = C_н \cdot V = 50 \cdot 0.1 = 5$ мэкв

$n_о = 20 \cdot 0.2 = 4$ мэкв

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$n_к = 5 - 4 = 1$ мэкв

$n_о = 0$

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

$$pH = - \lg [H^+]_{ост} = - \lg [(C_н \cdot V)_к – (C_н \cdot V)_о/(V_k + V_о)]$$

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

б) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$n_к = C_н \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5$ мэкв

$n_о = 51 \cdot 0,1 = 5,1$ мэкв

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$n_к = 0$

$n_о = (5,1 – 5,0) = 0,1$ мэкв

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

$pH = 14 + \lg [OH^-]_{ост} = 14 + \lg [(C_н \cdot V)_о – (C_н \cdot V)_к))/(V_k + V_о)]$

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

в) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$n_к = C_н \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5$ мэкв

$n_о = 50 \cdot 0,1 = 5$ мэкв

После реакции:

$n_к = 0$

$n_о = 0$

Кислота и основание взяты в эквивалентных количествах. В растворе будет соль NaCl , которая не подвергается гидролизу, pH = 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:
$n_к = C_н \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5$ мэкв
$n_о = 20 \cdot 0,2 = 4$ мэкв

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:
$n_к = 5 - 4 = 1$ мэкв
$n_о = 0$

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.

$pH = pK_к – \lg C_к / C_с = pK_к – \lg [(C_к V_к - C_о V_о) / C_о V_о]$

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

б) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$n_к = C_н \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5$ мэкв

$n_о .= 51 \cdot 0,1 = 5,1$ мэкв

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$n_к = 0$

$n_о = (5,1 – 5,0) = 0,1$ мэкв

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

$pH = 14 + lg\ [OH^-]_{ост} = 14 + lg\ [(C_н \cdot V)_о – (C_н \cdot V)_к/(V_k + V_о)]$

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

в) Рассчитываем количество кислоты и основания до реакции:

$n_к = C_н \cdot V = 50 \cdot 0,1 = 5$ мэкв

$n_о = 50 \cdot 0,1 = 5$ мэкв

Рассчитываем количество кислоты и основания после проведения реакции:

$n_к = 0$

$n_о = 0$

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

$pH = 7 + ½ \cdot pK_к + ½ \cdot lg\ C_с$

$C_с = (C_н \cdot V)_о /(V_k + V_о) = (C_н \cdot V)_к/(V_k + V_о)$

$pH = 7 + ½ \cdot 3,75 + ½ \cdot lg\ [0,1 \cdot 50/(50+50)] = 8,2$

Пример 3.

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

Решение :

Число моль кислоты : 20*0.1= 2 ммоль экв

Число моль щелочи : 20*0.1= 2 ммоль экв

2:2=1:1

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

$$pH'_{т.э.} = \frac{1}{2}pK_1 + \frac{1}{2}pK_2 = \frac{1}{2}\cdot 2,12 + \frac{1}{2}\cdot 7,21 = 4,66$$

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

Решение :

Число моль кислоты : 20*0.1= 2 ммоль экв

Число моль щелочи : 40*0.1= 4 ммоль экв

2:4=1:2

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

$$pH''_{т.э.} = \frac{1}{2}pK_2 + \frac{1}{2}pK_3 = \frac{1}{2}\cdot 7,21 + \frac{1}{2}\cdot 12,36 = 9,79$$

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

Решение :

Число моль кислоты : 20*0.1= 2 ммоль экв

Число моль щелочи : 60*0.1= 6 ммоль экв

2:6=1:3

$$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

$$pH'''_{т.э.} = 7 + \frac{1}{2}pK_3 + \frac{1}{2}\lg c_{соли} = 7 + \frac{1}{2}\cdot 12,36 + \frac{1}{2}\lg 0,1 = 12,7$$

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

Решение

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

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

Vo = Cк·Vк / Co = 0,1 ·20 / 0,2 = 10 мл

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

10 мл – 100 %

X мл – 99,9 %

X = 9,99 мл

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

$$pH_{H.C} = - \lg [H^+]_{ост} = - \lg [(C_н \cdot V)_к - (C_н \cdot V)_o/(V_k + V_o)]$$

$$pH_{H.C} = - \lg [(0,1 \cdot 20 - 0,2 \cdot 9,99) / (20 + 9,99)] = 4,2$$

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

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

10 мл – 100 %

X мл – 100,1 %

X = 10,01 мл

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

$pH = 14 + \lg [OH^-]_{ост} = 14 + \lg [(C_н \cdot V)_о - (C_н \cdot V)_к / (V_k + V_о)]$

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

Скачек:

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

Пример 5. Рассчитайте скачок на кривой титрования 10 мл 0.1 н HCOOH 0,1 н раствором KOH; 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

$V_o = C_к \cdot V_к / C_o = 0,1 \cdot 10 / 0,1 = 10$ 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 мл – 100 %
X мл – 99,8 %

X = 9,98 мл

c) 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, которая определяет pH начала скачка.

$pH = pK_к - \lg C_к / C_c = pK_к - \lg [(C_к V_к - C_o V_o) / C_o V_o]$

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

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 мл – 100 %
X мл – 100,2 %

X = 10,02 мл

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

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

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

Скачек:

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