

**Бондарь Д. А., Тюльков И. А.,** МГУ им. М. В. Ломоносова.  
Трудная задача. Начнем по порядку.

В школьном курсе химии при изучении темы “Химическое равновесие” вводится понятие константы равновесия.

С помощью константы равновесия количественно описывается равновесие во многих системах, в том числе и в растворах электролитов. Последнее время составители экзаменационных заданий для вступительных экзаменов в Вузы включают задачи, в которых используется взаимосвязь между

- 1) константой диссоциации слабой кислоты или основания, значение водородного показателя (рН) этого раствора и степенью диссоциации электролита;
- 2) значением произведения растворимости и растворимостью.

Как показывают вступительные экзамены, многие абитуриенты испытывают определенные трудности при выполнении этих заданий. Рассмотрим несколько примеров от простых к более сложным. Начнем по порядку.

**Задача 1.** *Напишите выражение для константы электролитической диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени.* (Биологический факультет, МГУ, 1995).

**Решение.** Ортофосфорная кислота ступенчато диссоциирует согласно уравнениям реакций:



Для этих равновесных процессов можно записать выражения для констант равновесия – константы диссоциации ( $K_d$ ). Таким образом выражения для константы диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени записывается в следующем виде:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

**Задача 2.** *Водный раствор HF содержит 2,0 г кислоты в 1 литре раствора.*

*Степень диссоциации кислоты равна 8%. Чему равна константа диссоциации HF?* (Еремин В. В., Кузьменко Н. Е., Попков В. А. Начала химии. Современный курс для поступающих в Вузы. Т. 1. М., 1997, (№286)).

**Решение.** Запишем уравнение процесса диссоциации фтороводородной кислоты:



Запишем выражение для константы равновесия, т. е. для константы диссоциации HF:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Предположим, что в одном литре раствора растворено  $C$  моль фтороводорода и степень диссоциации равна  $\alpha$  (выражается в долях единицы), тогда продиссоциировало  $\alpha C$  моль кислоты и образовалось по столько же моль каждого иона. Запишем это в следующем виде (См. статью Архангельской О. В. “Алгоритм решения задач по химии” в №4’98 “Химия в школе”):

	$\text{HF}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+$	+	$\text{F}^-$
Было (начальные концентрации)	$C$		0		0
Прореагировало	$\alpha C$				
Осталось/образовалось при достижении равновесия	$(C - \alpha C)$		$\alpha C$		$\alpha C$

Подставим полученные в этой схеме значения равновесных концентраций в выражение для константы диссоциации, что приводит к уравнению Оствальда:

$$K_a = \frac{(\alpha \cdot c)^2}{c - \alpha \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (1).$$

Для расчета значения  $K_d$  нам необходимо рассчитать значение молярной концентрации фтороводородной кислоты. В 1 литре раствора содержится 2,0 г HF.

$$n(\text{HF}) = \frac{m(\text{HF})}{M(\text{HF})} = \frac{2,0}{20} = 0,10 \text{ (моль)}.$$

Следовательно молярная концентрация фтороводородной кислоты  $C_{\text{HF}} = 0,10$  моль/л.

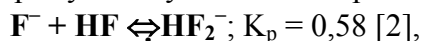
Найдем значение  $K_d(\text{HF})$ :

$$K_a(\text{HF}) = \frac{0,082 \cdot 0,1}{10,08} = 6,5 \cdot 10^{-4}, \text{ что хорошо соотносится с табличными данными [1]}$$

$$K_d(\text{HF}) = 6,2 \cdot 10^{-4}$$

Ответ:  $K_d(\text{HF}) = 6,5 \cdot 10^{-4}$ .

В действительности в растворе существует еще одно равновесие:



что приводит к решению системы четырех уравнений:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]};$$

$$K_e = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{F}^-] \cdot [\text{HF}]};$$

баланс зарядов:

$$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-];$$

материальный баланс:

$$C_{\text{HF}} = [\text{F}^-] + [\text{HF}^-] + 2[\text{HF}_2^-].$$

Решение системы для данного случая дает  $[\text{H}^+] = 8,5 \cdot 10^{-3}$ , что отличается на 6% от ранее полученной величины.

Для очень слабых электролитов  $\alpha$  намного меньше 1, поэтому значением  $\alpha$  в знаменателе выражения (1) можно пренебречь, тогда это выражение примет следующий вид:

$$K_d = \alpha^2 C \quad (2),$$

что упрощает расчеты.

Рассмотрим, при каких условиях верны приведенные выше пренебрежения. Считая допустимой величину относительного отклонения в 5% ( $K_d^* = K_d \pm 0,05 K_d$ ) получаем:

$$\frac{K_a^*}{K_a} = \frac{0,95 K_a}{K_a} < \frac{\alpha^2 C (1 - \alpha)}{1 - \alpha^2 C};$$

$$1 - \alpha > 0,05; \alpha \leq 0,05 \text{ или } \alpha < 5\%.$$

Таким образом, если степень диссоциации меньше 5%, то можно полагать, что равновесная концентрация непродиссоциировавшей кислоты равна исходной концентрации кислоты. В случае, когда степень диссоциации неизвестна, возможность пренебрежения оценивается соотношением:

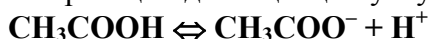
$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C}} < 0,05.$$

Заметим, что в разбавленных растворах кислот, когда выполняется неравенство  $C_{\text{кислоты}} \cdot K_d \leq 10^{-10}$ , необходимо учитывать диссоциацию воды.



**Задача 3.** Рассчитайте значение pH в растворе уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л. Константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . (Абитуриент МГУ – 97).

**Решение.** Запишем уравнение реакции диссоциации уксусной кислоты:



Константа равновесия этого процесса (она же константа диссоциации) имеет вид:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (3)$$

Из стехиометрического уравнения следует, что  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$ , а равновесная концентрация уксусной кислоты будет равна:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}^+].$$

Подставив значения равновесных концентраций в выражение для  $K_d$ , получим:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}^+]}$$

Решив квадратное уравнение, мы найдем значение  $[\text{H}^+]$ :

$$[\text{H}^+] = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

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

$$\text{pH} = 2,88$$

Ответ: pH = 2,88.

При решении подобных задач можно существенно упростить расчеты. Уксусная

кислота – слабый электролит ( $\left(\sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,013\right) < 0,05$ ), поэтому диссоциирует малая

часть ее молекул, следовательно равновесную концентрацию молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  можно считать примерно равной  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ . Получаем:

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

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

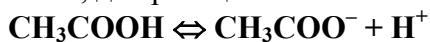
Эта задача может быть предложена в более сложном варианте:

**Задача 4.** Предскажите, как изменится pH раствора уксусной кислоты, если к нему прилить раствор ацетата натрия.

Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 моль уксусной кислоты и 0,2 моль ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

**Решение.**

Ацетат натрия практически полностью диссоциирует с образованием ацетат-ионов и ионов натрия. По принципу Ле Шателье, для реакции



возрастание концентрации ацетат-ионов, смещает равновесие в сторону образования уксусной кислоты, т. о. концентрация ионов водорода будет уменьшаться, и как следствие, будет увеличиваться значение pH.

Давайте подтвердим это расчетами.

Константа диссоциации уксусной кислоты описывается выражением (3). Следует учесть, что равновесная концентрация ацетат-ионов будет складываться из концентрации

а) ацетат-ионов, получившихся после диссоциации ацетат натрия, причем эта

концентрация будет практически равна концентрации соли:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{из соли}} = C_{\text{CH}_3\text{CCONa}};$$

б) ацетат-ионов, получившихся вследствие диссоциации уксусной кислоты:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{из кислоты}} = [\text{H}^+].$$

Следовательно:



Можно записать:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot (C_{\text{CH}_3\text{COONa}} + [\text{H}^+])}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}^+]} \quad (4).$$

Так как уксусная кислота слабый электролит, то выражение (4) можно представить в следующем виде:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (5).$$

Рассчитаем pH раствора, пользуясь выражением (5).

$$[\text{H}^+] = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

$$\text{pH} = 5,0.$$

Ответ: pH = 5,0. pH раствора возрос по сравнению с pH 0,1 М раствором уксусной кислоты, что соответствует теоретическим выкладкам.

Предлагаем вам самостоятельно найти значение pH раствора, пользуясь выражением (4) и сравнить его с полученным ответом.

**Задача 5.** pH 0,23 %-ного раствора слабой одноосновной кислоты равен 2,52.

Определите формулу кислоты, если известно, что константа диссоциации кислоты равна  $1,8 \cdot 10^{-4}$ , а плотность раствора равна 1 г/мл. Диссоциацией воды пренебречь. (Абитуриент МГУ – 95).

**Решение.** Эта задача интересна тем, что в ней недостаточное число данных.

Обозначим неизвестную кислоту как HA, химическое уравнение диссоциации HA:



Выражение для константы диссоциации этой кислоты имеет вид:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}}}$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,52} = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{ж.л.}} = 0,050 \text{ (моль/л)}$$

Плотность раствора равна 1 г/мл, следовательно, 1 л раствора имеет массу 1000 г. В 1000 г раствора содержится 2,3 г или 0,050 моль кислоты. Можно определить молярную массу неизвестной кислоты:

$$M(\text{HA}) = \frac{m(\text{HA})}{n(\text{HA})} = 46 \text{ г/моль.}$$

Следовательно,  $M(\text{A}^-) = 45 \text{ г/моль.}$

Если кислота бескислородная, то ее формулу можно представить как HЭ, откуда  $M(\text{Э}) = 45 \text{ г/моль.}$  Элемент с такой молярной массой скандий (Sc). Металлы не дают водородных соединений, обладающих кислотными свойствами. Также не подходят кислоты типа HCN и HCNS.

Предположим, что кислота кислородсодержащая, следовательно она имеет следующую формулу HЭO<sub>x</sub>, тогда  $M(\text{A}^-) = M(\text{Э}) + 16x$ . Заполним следующую таблицу:

x	M(Э), г/моль	Элемент
1	29	–
2	13	–

Так как ни одно из полученных значений молярных масс не соответствует молярным массам элементов, логично предположить, что в состав неизвестной кислоты входят атомы

водорода, которые не подвергаются диссоциации. Можно написать следующую формулу кислоты  $\text{HЭO}_x\text{H}_y$ , следовательно  $M(\text{A}^-) = M(\text{Э}) + 16x + y$ . Заполним таблицу:

x	y	M(Э), г/моль	Элемент
1	1	28	Si
2	1	12	C

Из данных этой таблицы следует, что искомая кислота имеет формулу  $\text{HCOOH}$ . Это муравьиная кислота и ее  $K_d$  действительно равна  $1,8 \cdot 10^{-4}$  [1].

Ответ: муравьиная кислота,  $\text{HCOOH}$ .

Следующая статья будет посвящена количественным описаниям равновесий в системе “осадок – раствор”.

Литература:

1. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1989.
2. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the elements. Pergamon press., 1984.