

10 КЛАСС

Кислотно-основными буферными системами называют равновесные системы, поддерживающие постоянство pH при добавлении небольшого количества кислоты или основания, а также при разбавлении. В частности, буферной системой является раствор смеси слабой кислоты (или кислой соли) и сопряженного с ней слабого основания, например:

- а) NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 ;
- б) CH_3COOH и CH_3COONa ;
- в) NaHCO_3 и Na_2CO_3 ;
- г) H_3PO_4 и NaH_2PO_4

Значение величины pH буферного раствора зависит от константы кислотности кислоты по соответствующей ступени диссоциации и соотношения концентраций компонентов (и может быть рассчитано с использованием выражения для соответствующей константы). В таблице даны константы кислотности некоторых кислот:

Кислота	$K_{a,1}$	$K_{a,2}$	$K_{a,3}$
H_3PO_4	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	

Теоретические задания:

1. Упорядочите буферные системы (а) – (г) по возрастанию pH, если мольное соотношение компонентов в них составляет 1:1.
2. На какую величину различаются pH двух буферных растворов одного типа, если мольное соотношение компонентов в одном из них составляет 1:1, а в другом
3. Буферный раствор (а) с мольным соотношением компонентов 1:1 смешали с равным объемом буферного раствора (г) с такими же концентрациями компонентов. Будет ли проявлять буферные свойства полученная система? Ответ поясните.

4. К буферному раствору (а), содержащему 0,1 М NaH_2PO_4 и 0,1 М Na_2HPO_4 добавили равный объем 0,02 М HCl . На какую величину изменился его рН? На какую величину изменился бы рН, если бы вместо буферного раствора была дистиллированная вода (начальная величина рН=7)?

Практическое задание:

В мерной колбе Вам выдан фосфатный буферный раствор неизвестного состава, состоящий из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Доведите выданный раствор до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу. Методом кислотно-основного титрования установите концентрации (моль/л) NaH_2PO_4 и в полученном растворе. *Примечание: титрование проводите с добавлением 2–3 капли метилового оранжевого и 4–6 капель тимолфталейна; каждое титрование повторяют до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредняют и записывают средний объем в тетрадь.*

Реактивы: стандартный раствор NaOH (концентрация указана на склянке), стандартный раствор HCl (концентрация указана на склянке), растворы индикаторов метиловый оранжевый и тимолфталейн.

Оборудование: мерная колба с буферным раствором, пробка для мерной колбы, пипетка Мора на 10,00 мл, резиновая груша или пипетатор, капельница с дистиллированной водой, маркированная колба для титрования, штатив для титрования, бюретка на 25 мл – 2 шт., воронка для бюретки – 2 шт., капельница для раствора индикатора – 2 шт.

Справочная информация: область перехода метилового оранжевого $\Delta\text{pH}=3,1-4,4$; область перехода тимолфталейна $\Delta\text{pH}=9,3-10,5$.

РЕШЕНИЕ

Решение теоретической части

1. Как следует из условия, расчет рН буферной системы может быть проведен на основании выражения для соответствующей константы кислотности. Это выражение выглядит следующим образом: $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$, где А – кислотный остаток.

И

з

Из полученного выражения видно, что чем больше константа кислотности, тем меньше рН буферного раствора. Для буферных систем (а) – (г) соответствующие константы запишутся как: а) $6,2 \cdot 10^{-8}$; б) $1,8 \cdot 10^{-5}$; в) $4,7 \cdot 10^{-11}$; г) $7,5 \cdot 10^{-3}$. Расположим их по уменьшению, получим последовательность: **(г) – (б) – (а) – (в)**. Это и есть последовательность, соответствующая возрастанию рН.

2. Из полученного выше выражения для рН буферного раствора следует, что при изменении соотношения компонентов в 10 раз рН системы меняется **на 1**. Именно на эту величину отличаются рН для двух указанных случаев.

ж 3. При смешении буферных растворов (а) и (г) с одинаковыми концентрациями компонентов H_3PO_4 прореагирует с эквивалентным количеством Na_2HPO_4 , дав



в Это означает, что в результате смешения мы получим раствор NaH_2PO_4 . Такой раствор **не является буферным**, так как в системе отсутствует заметное количество сопряженной кислоты/основания. Наглядно это можно увидеть по приведенной в условии кривой титрования. На ней раствору NaH_2PO_4 отвечает точка эквивалентности 1. Видно, что в окрестности этой точки величина рН изменяется сильно даже при небольшой добавке кислоты или основания, что не отвечает требованию, предъявляемому к буферной системе.

ь 4. В исходном буферном растворе соотношение концентраций компонентов составляет 0,1/0,1. После взаимодействия с HCl это соотношение изменится на 0,12/0,08 (разбавление здесь можно не учитывать, так как оно не повлияет на данное соотношение). В соответствии с указанной выше формулой для расчета рН буферной системы, $\Delta pH = \lg(0,12/0,08) - \lg(0,1/0,1) = 0,18$.

ц Если бы вместо буферного раствора была дистиллированная вода, то при смешении мы получили бы раствор HCl с конечной концентрацией 0,01 М. Этому рас-

н

т

р

твору отвечает $pH=2$. Таким образом, изменение pH составило бы **5** единиц.

Решение практической части

Как видно из кривой титрования, концентрации NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 в выданном растворе могут быть определены путем титрования щелочью с индикатором тимолфталейн и кислотой с индикатором метиловый оранжевый, соответственно, согласно уравнениям:



Для определения содержания NaH_2PO_4 , с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл анализируемого раствора перенесем в коническую колбу для титрования, прибавим 4–6 капель раствора тимолфталейна и при перемешивании оттитруем раствором $NaOH$ до появления устойчивой голубой окраски. Титрование повторим до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредним и запишем средний объем в тетрадь.

Расчет концентрации NaH_2PO_4 может быть произведен по формуле:

$$NaH_2PO_4 = c(NaOH) \cdot V(NaOH) / V(\text{аликвоты}),$$

где $c(NaOH)$ – точная концентрация титранта (моль/л), $V(NaOH)$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты анализируемого раствора (10,00 мл).

Для определения содержания Na_2HPO_4 , с помощью пипетки Мора аликвоту 10,00 мл анализируемого раствора перенесем в коническую колбу для титрования, прибавим 2–3 капли раствора метилового оранжевого и при перемешивании оттитруем раствором HCl до оранжево-желтой окраски. Титрование повторим до достижения трех результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл, эти результаты усредним и запишем средний объем в тетрадь.

Расчет концентрации Na_2HPO_4 может быть произведен по формуле:

$$Na_2HPO_4 = c(HCl) \cdot V(HCl) / V(\text{аликвоты}),$$

где $c(HCl)$ – точная концентрация титранта (моль/л), $V(HCl)$ – средний объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V(\text{аликвоты})$ – объем аликвоты анализируемого раствора (10,00 мл).

Система оценивания

За теоретическую часть:

4. Последовательность буферных систем по возрастанию рН – 3 правильно упорядоченные соседние пары по 2 балла 6 баллов
5. Указание величины различия рН 4 балла
6. Верный ответ с обоснованием 2 балла
(если указан верный ответ без обоснования – 1 балл)
7. Указание изменения рН буферного раствора 4 балла
- Указание изменения рН в отсутствие буферного раствора 2 балла

За практическую часть:

а) Точность титрования оценивается, исходя из абсолютной погрешности среднего объема титранта, записанного участником (ΔV , мл), то есть разницы между величиной среднего объема титранта, полученной участником, и ожидаемым значением, в соответствии со следующей таблицей:

Определение NaH_2PO_4		Определение Na_2HPO_4	
ΔV , мл	Баллы	ΔV , мл	Баллы
$\leq 0,3$	30	$\leq 0,3$	30
0,31 – 0,4	28	0,31 – 0,4	28
0,41 – 0,5	24	0,41 – 0,5	24
0,51 – 0,6	20	0,51 – 0,6	20
0,61 – 0,8	16	0,61 – 0,8	16
0,81 – 1,0	12	0,81 – 1,0	12
$> 1,0$	8	$> 1,0$	8

- б) Правильность расчета концентраций компонентов оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования – 2 значения по 1 баллу 2 балла

ИТОГО

80 баллов

Штрафные баллы: В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива или анализируемого раствора, его долив (того же варианта) производится в каждом случае со штрафом 2 балла, но не более 8 баллов суммарно.