

Растворы (3)
Равновесия в растворах
электролитов.
pH и ПР

Лекция курса

«Общая и неорганическая химия»

для 11-х классов СУНЦ

Кислотно-основные равновесия в растворах

По Аррениусу:

Кислотой называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием ионов H^+ ;

основанием называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием гидроксид-ионов OH^- .

Амфолитом (амфотерным гидроксидом) называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием как ионов H^+ , так и ионов OH^- .

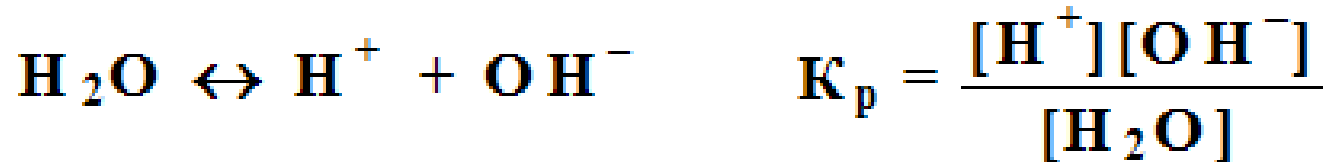
По Бренстеду-Лоури:

Кислотой называют вещество, молекулярные частицы которого (в т.ч. ионы) способны отдавать протон (доноры протонов); молекулярные частицы *основания* способны присоединять протоны (акцепторы протонов).



pH - характеристика кислотности

Протолитическое равновесие в воде:



При 25⁰C в чистой воде:

$$K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{Тогда } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

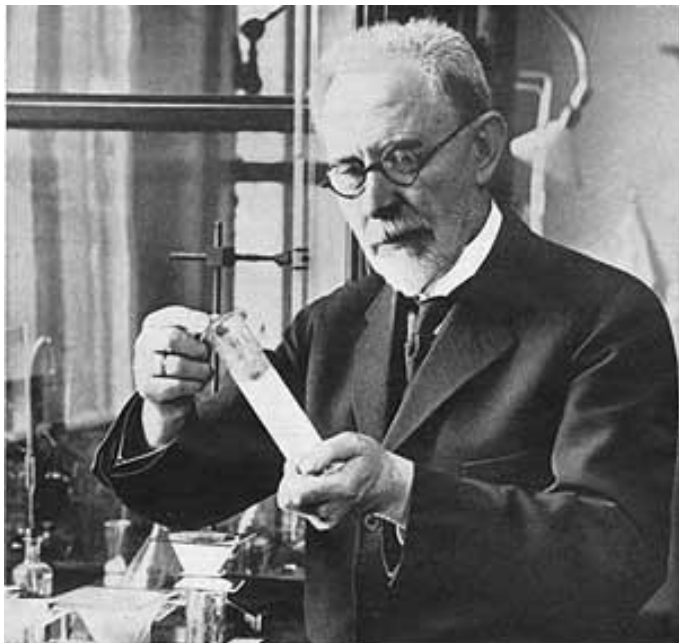
$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Для чистой воды при стандартных условиях pH = 7

При **pH > 7** раствор щелочной;

при **pH < 7** раствор кислый

Измерение pH (история)



Søren Peter Lauritz
Sørensen (1868-1939)

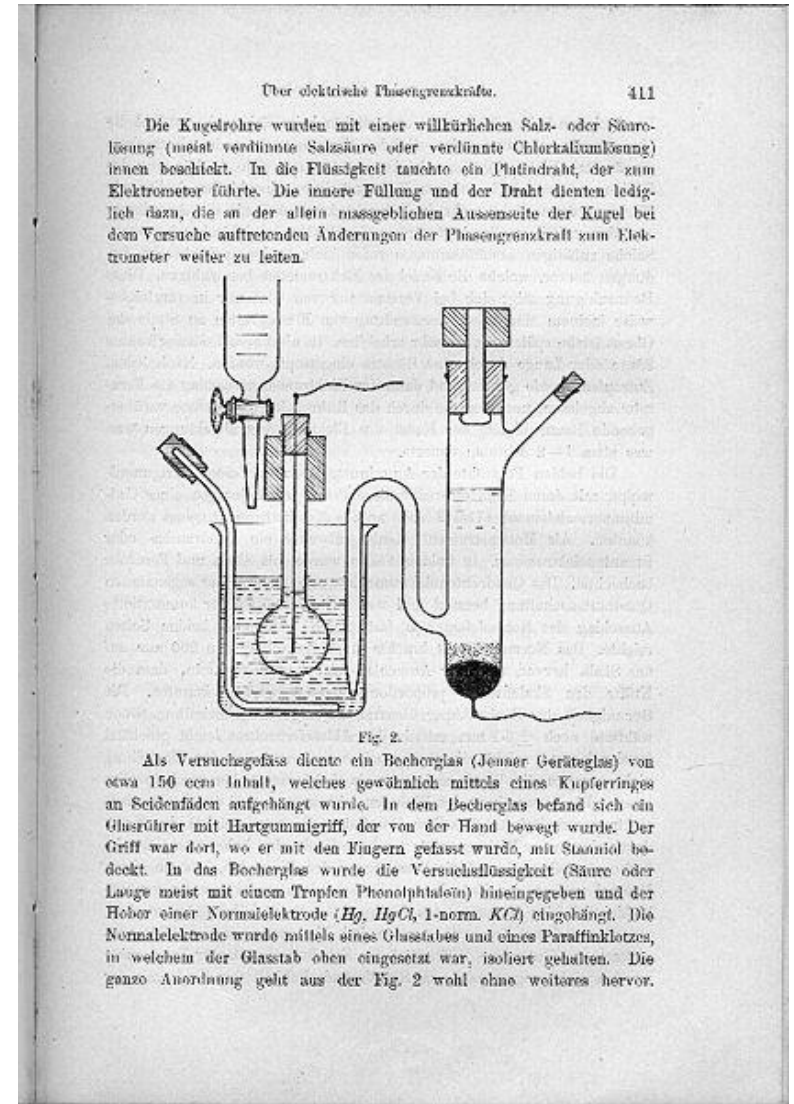
С 1901 по 1938 годы Сёренсен — руководитель престижной химико-физиологической лаборатории Карлсберга в Копенгагене. Лаборатория была создана при заводе **Carlsberg** и занималась совершенствованием технологии производства пива.

В 1909 г. он впервые использовал водородный показатель раствора pH, где p — начальная буква слов Potenz (немец.) и puissance (фр.), которые переводят на английский как power или potency, а на русский — показатель. Соответственно используются словосочетания power of Hydrogen, potency of Hydrogen и др.

Измерение pH (история)



Фриц Габер (1868-1934)



Страница из статьи Ф.Габера и С.Клеменевича о стеклянном электроде. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Leipzig 1909

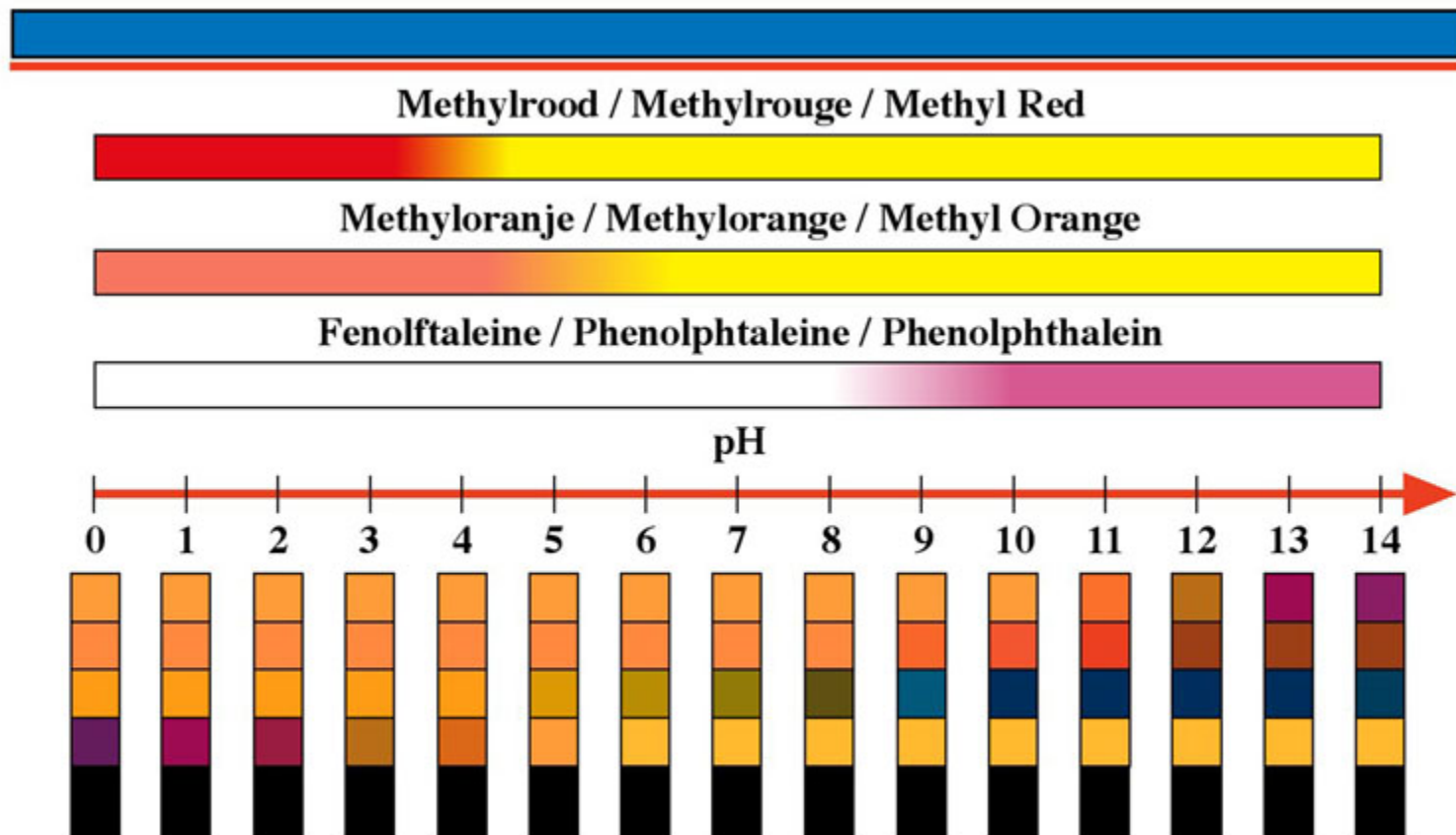
Измерение pH: стеклянный электрод



Измерение pH: индикаторная бумага



Переходы в чистых индикаторах и смесевых индикаторных бумагах



H7

AGFA 

Шкала лабораторного рН-метра



Значения pH различных биожидкостей и тканей организма человека

Биожидкость	pH (в норме)
Сыворотка крови	7,40±0,05
Слюна	6,35-6,85
Моча	4,8-7,5
Влага глаза (слезная жидкость)	7,4±0,1
Желудочный сок	0,9-1,1
Сок поджелудочной железы	7,5-8,0
Молоко	6,6-6,9
Кожа (различные слои)	6,2-7,5

Расчет рН в растворах сильных кислот и оснований

Диссоциация сильной кислоты: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Считаем диссоциацию полной ($\alpha = 100\%$):

$$[\text{H}^+] = [\text{HCl}]$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{HCl}]$$

Диссоциация сильного основания:



Считаем диссоциацию полной ($\alpha = 100\%$):

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]$$

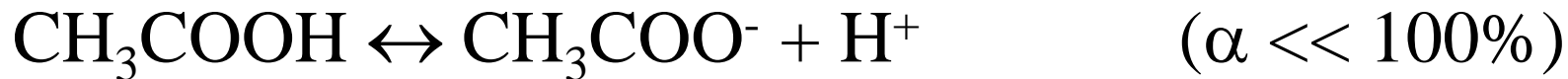
$$\text{pOH} = -\lg [\text{NaOH}] ;$$

$$\text{при } 25^\circ\text{C} \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Расчет pH слабой кислоты

Диссоциация слабой кислоты:



В общем виде: $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

$$K_a = K_{\text{кисл}} = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

$$\text{p}K_{\text{кисл}} = -\lg (K_{\text{кисл}})$$

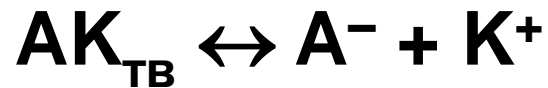
Считая слабую кислоту единственным источником протонов (допущение 1)

и приравнивая равновесную концентрацию $[\text{HA}]$ к исходной $[\text{HA}]_0$ (допущение 2):

$$K_{\text{кисл}} = [\text{H}^+]^2/[\text{HA}]_0$$

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{кисл}} [\text{HA}]_0)^{1/2}$$

Произведение растворимости ПР



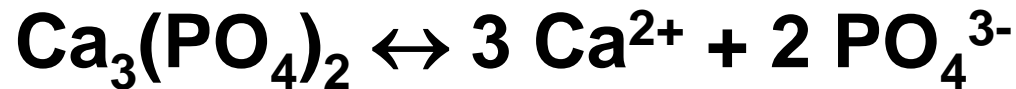
Тогда $K_p = [A^{-}][K^{+}]/[AK_{ТВ}]$;

при постоянной температуре

$[AK_{ТВ}]$ постоянна (активность = 1),

тогда $K_p[AK_{ТВ}] = ПР = [A^{-}][K^{+}]$


Для соли $Ca_3(PO_4)_2$:



$$ПР = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$ПР = [3M]^3[2M]^2 = 2 \cdot 10^{-29}$$

Сульфат бария: $IP = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$



$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}_{aq} + SO_4^{2-}_{aq}$
 $mol \cdot L^{-1} : 10^{-5} + 10^{-5}$

$K_s = [Ba^{2+}]_e \cdot [SO_4^{2-}]_e$
 $= 10^{-5} \cdot 10^{-5}$
 $= 10^{-10}$

**В лекции использованы модели
из эл. учебника «Открытая химия 2.5»
(<http://www.college.ru/chemistry/course/design/index.htm>)**



Диапазон измерений рН

Может ли быть **рН = 0** ?

Да, для 1 М раствора кислоты (раствор HCl около 4%)

Нет, т.к. рН определено для разбавленных растворов
 $K_w = 10^{-14}$ для чистой воды

Может ли быть **рН = -1** ?

Да, для 10 М раствора кислоты (раствор HCl около 40%)

Нет, т.к. рН определено для разбавленных растворов
 $K_w = 10^{-14}$ для чистой воды

Может ли быть **рН = 14** ?

Может ли быть **рН = 15** ?



pH и разбавление

В 1 л воды растворили 0,0004 г
гидроксида натрия NaOH (m=40)

pH - ?

$$0,0004/40 = 10^{-5} \text{ M}, \quad C(\text{OH}^-) = C(\text{NaOH}),$$
$$p\text{OH} = -\lg C(\text{OH}^-) = 5, \quad p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 9$$

1 мл полученного раствора разбавили
в 999 мл воды

pH - ?

$$10^{-5}/1000 = 10^{-8}, \quad p\text{OH} = 8, \quad p\text{H} = 14 - 8 = 6, \text{ т.е. } < 7$$

Раствор кислый??? :- O

НО: в воде $C(\text{OH}^-) = C(\text{H}^+) = 0,0000001 \text{ M}$

Добавили $0,00000001 \text{ M OH}^-$,

получилось $0,00000011 \text{ M} = 1,1 \cdot 10^{-7}$, но не 10^{-8}

$$[1,1 \cdot 10^{-7}][X] = 10^{-14} \quad X = 0,91 \cdot 10^{-7} \quad p\text{H} = 7 - (-0,04) = 7,04$$

Основные определения кислот и оснований



Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов H^+ (HNO_3 и др.)	Диссоциирует с образованием ионов OH^- ($NaOH$ и др.)
Бренстеда-Лоури	Донор протонов (NH_4^+ , HCl , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$)	Акцептор протонов (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-})
Льюиса	Акцептор электронной пары (BF_3 , Ag^+)	Донор электронной пары (NH_3 , F^-)
Лукса-Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов (SiO_2)	Донор оксид-ионов (CaO)
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 в BrF_3)	Повышает концентрацию анионов растворителя (KF в BrF_3)
Усановича	Донор катиона (в том числе H^+) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе H^+)

Уравнение Нернста (1)



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_{(X)}^x C_{(Y)}^y}{C_{(A)}^a C_{(B)}^b}$$

$$\Delta G = -nFE$$

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \left[\ln K_p - \ln \frac{C_{(X)}^x C_{(Y)}^y}{C_{(A)}^a C_{(B)}^b} \right]$$

$$E = E^0 - (0,058/n) \lg \frac{C_{(X)}^x C_{(Y)}^y}{C_{(A)}^a C_{(B)}^b}$$



Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941)



Уравнение Нернста (2)

Для двух водородных электродов:

$$E = E_2 - E_1 = (0,058/n) \lg([H^+]_2/[H^+]_1) = 0,058 \lg([H^+]_2/[H^+]_1)$$

Если для одного из электродов $[H^+]_1 = 1 \text{ M}$

(стандартный раствор), получим:

$$E = 0,058 \lg[H^+]_2 \text{ или } E = - 0,058 \text{ pH}$$



$K_{w298} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$	$pH = -\lg C(H^+)$	$pH + pOH = 14$
Для сильной 1-Н кислоты $C(H^+) = C_{\text{кисл.}}$	Для сильного 1-ОН основания $C(OH^-) = C_{\text{осн}}$	

$K_{w298} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$	$pH = -\lg C(H^+)$	Слаб. к-та $C(H^+) = (C_k K_{\text{кисл}})^{1/2}$	$pH + pOH = 14$
Кислотн. буфер $pH = pK_{\text{кисл}} + \lg(C_{\text{соль}}/C_{\text{кислота}})$	Гидролиз соли слаб. к-ты		
Основн. буфер $pOH = pK_{\text{осн}} + \lg(C_{\text{соль}}/C_{\text{основан}})$	$C(OH^-) = [(K_w/K_{\text{кисл}})C_{\text{соли}}]^{1/2}$		

