

# **Растворы (3)**

## **Равновесия в растворах электролитов. рН 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  $\text{H}^+$  ;

**основанием** называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$  .

**Амфолитом (амфотерным гидроксидом)** называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием как ионов  $\text{H}^+$ , так и ионов  $\text{OH}^-$  .

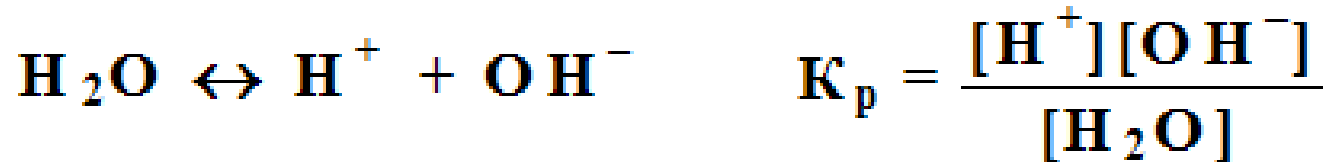
## По Бренстеду-Лоури:

**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 25<sup>0</sup>C 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)

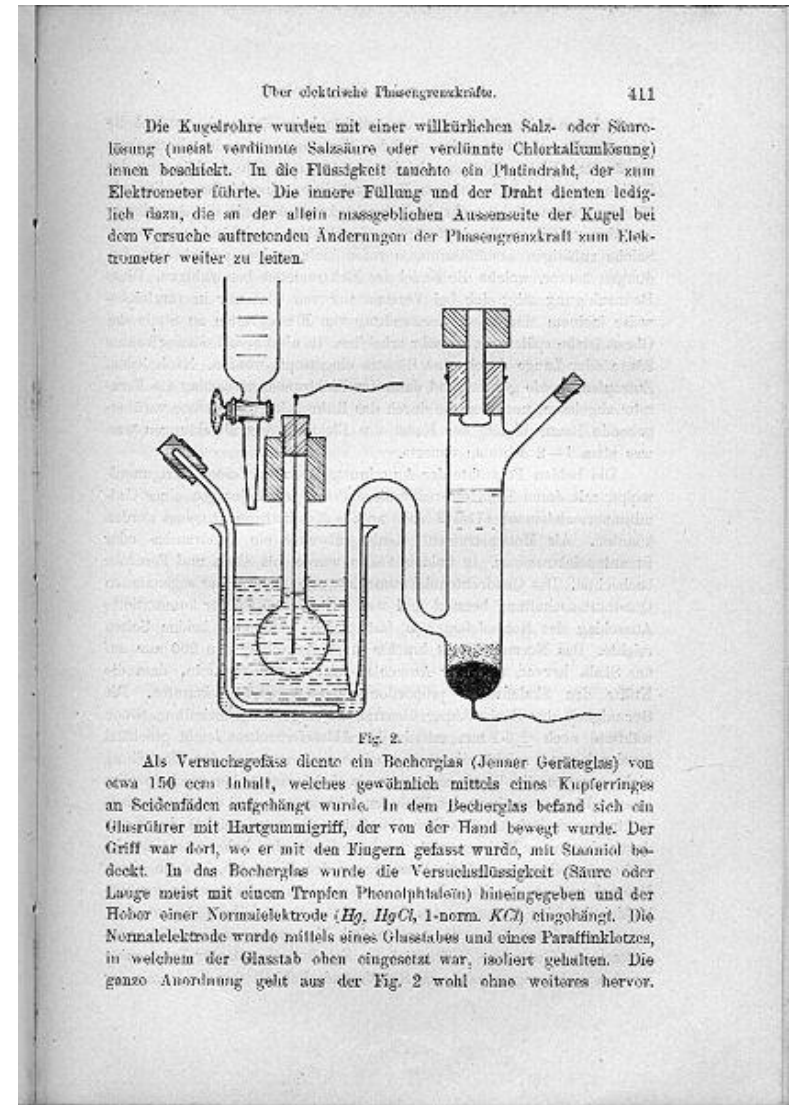
С 1901 по 1938 годы Сёренсен — руководитель престижной химико-физиологической лаборатории Карлсберга в Копенгагене. Лаборатория была создана при заводе **Carlsberg** и занималась совершенствованием технологии производства пива.

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.Клеменсевича о стеклянном электроде. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Leipzig 1909

<http://ru.wikipedia.org>

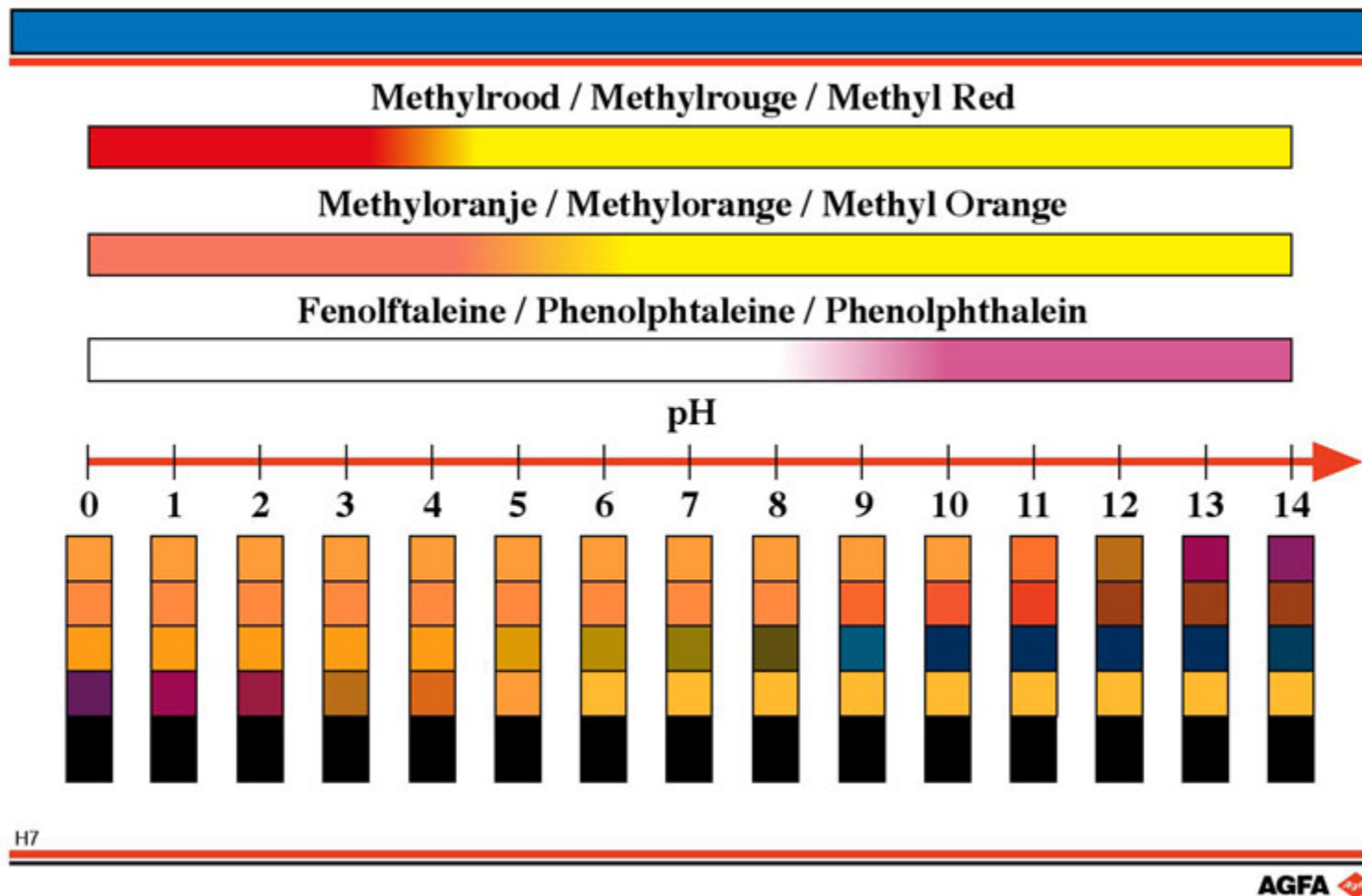
# Измерение pH: стеклянный электрод



# Измерение pH: индикаторная бумага



# Переходы в чистых индикаторах и смесевых индикаторных бумагах



# 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 pH 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 ( $\alpha = 100\%$ ):

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

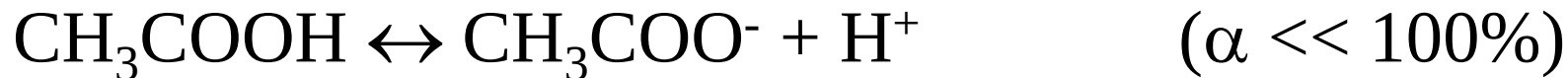
$$\text{pOH} = -\lg [\text{NaOH}] ;$$

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

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

## Расчет pH слабой кислоты

Диссоциация слабой кислоты:



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

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

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

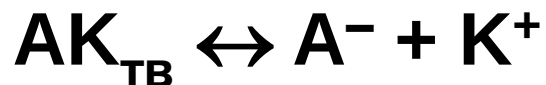
Считая слабую кислоту единственным источником протонов (допущение 1)

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

при постоянной температуре

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

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

Для соли  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  :



$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 2 \cdot 10^{-29}$$

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

Сульфат бария:  $\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$



$\text{BaSO}_4 \text{ s} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$   
 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} : 10^{-5} + 10^{-5}$

$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{e}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{e}}$   
 $= 10^{-5} \cdot 10^{-5}$   
 $= 10^{-10}$

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



## Диапазон измерений pH

Может ли быть  $\text{pH} = 0$  ?

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

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

Может ли быть  $\text{pH} = -1$  ?

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

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

Может ли быть  $\text{pH} = 14$  ?

Может ли быть  $\text{pH} = 15$  ?



# рН и разбавление

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

рН - ?

$0,0004/40 = 10^{-5}$  М,  $C(OH^-) = C(NaOH)$ ,  
 $pOH = -\lg C(OH^-) = 5$ ,  $pH = 14 - pOH = 9$

1 мл полученного раствора разбавили  
в 999 мл воды

рН - ?

$10^{-5}/1000 = 10^{-8}$ ,  $pOH = 8$ ,  $pH = 14 - 8 = 6$ , т.е.  $<7$

**Раствор кислый??? :- О**

НО: в воде  $C(OH^-) = C(H^+) = 0,0000001$  М

Добавили  $0,00000001$  М  $OH^-$ ,

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

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

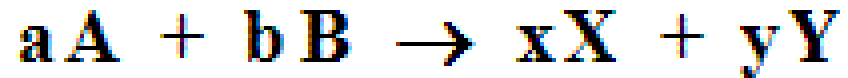


# Основные определения кислот и оснований



| Теория                              | Кислота                                                                                      | Основание                                                                                    |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Аррениуса                           | Диссоциирует с образованием ионов $\text{H}^+$ ( $\text{HNO}_3$ и др.)                       | Диссоциирует с образованием ионов $\text{OH}^-$ ( $\text{NaOH}$ и др.)                       |
| Бренстеда-Лоури                     | Донор протонов ( $\text{NH}_4^+$ , $\text{HCl}$ , $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ) | Акцептор протонов ( $\text{NH}_3$ , $\text{OH}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ )                     |
| Льюиса                              | Акцептор электронной пары ( $\text{BF}_3$ , $\text{Ag}^+$ )                                  | Донор электронной пары ( $\text{NH}_3$ , $\text{F}^-$ )                                      |
| Лукса-Флуда<br>(реакции в расплаве) | Акцептор оксид-ионов ( $\text{SiO}_2$ )                                                      | Донор оксид-ионов ( $\text{CaO}$ )                                                           |
| Сольво-систем                       | Повышает концентрацию катионов растворителя ( $\text{SbF}_5$ в $\text{BrF}_3$ )              | Повышает концентрацию анионов растворителя ( $\text{KF}$ в $\text{BrF}_3$ )                  |
| Усановича                           | Донор катиона (в том числе $\text{H}^+$ ) или акцептор аниона (в том числе электронной пары) | Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе $\text{H}^+$ ) |

## 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  $[H^+]_1 = 1 \text{ М}$

(стандартный раствор), получим:

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



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

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

