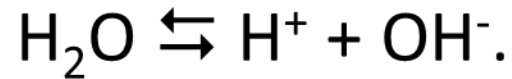


Ионное произведение воды

Вода - слабый электролит – диссоциирует на H^+ и OH^-



Применяем к этому равновесию закон действия масс:

$$K_{равн.} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} (22^\circ C)$$

Концентрацию молекул воды можно считать постоянной и равной $[H_2O] = 1000 \text{ г/л} : 18 \text{ г/моль} = 55,6 \text{ моль/л}$.

Отсюда $K_{равн.} \cdot [H_2O] = K(H_2O) = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} (22^\circ C)$

Ионное произведение воды - произведение концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$ - есть величина постоянная при постоянной температуре и равная 10^{-14} при $22^\circ C$. Ионное произведение воды увеличивается с увеличением температуры.

Водородный показатель pH

Водородный показатель pH - это отрицательный логарифм концентрации ионов водорода. $pH = -\lg[H^+]$. Аналогично $pOH = -\lg[OH^-]$. Логарифмируя ионное произведение воды $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, получаем:

$$pH + pOH = 14$$

Примеры расчетов

Если $[H^+] = 10^{-2}M$, то $pH = 2$, $pOH = 12$, $[OH^-] = 10^{-12}M$

Если $[OH^-] = 10^{-4}M$, то $[H^+] = 10^{-10}M$, $pH = 10$, $pOH = 4$

Если $pH = 8$, то $[H^+] = 10^{-8}M$, $[OH^-] = 10^{-6}M$, $pOH = 6$

Если $pOH = 5$, то $pH = 9$, $[H^+] = 10^{-9}M$, $[OH^-] = 10^{-5}M$

Реакция среды

Величина рН характеризует реакцию среды:

- Если $\text{pH} = 7$, то $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ - нейтральная среда,
- Если $\text{pH} < 7$, то $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ - кислая среда
- Если $\text{pH} > 7$, то $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ - щелочная среда.

рН раствора можно определить с помощью индикаторов (лакмуса, фенолфталеина., метилоранжа и др.), универсальной индикаторной бумаги или с помощью рН-метра.

Буферные растворы

Буферные растворы - это растворы, имеющие определенную концентрацию ионов водорода.

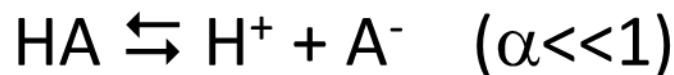
pH этих растворов не меняется при разбавлении и мало меняется при добавлении небольших количеств кислот и щелочей.

Буферные растворы состоят из растворов слабой кислоты и ее соли с сильным основанием или из раствора слабого основания и его соли с сильной кислотой

Буферный раствор I типа

Раствор слабой кислоты НА, концентрация - $c_{\text{кисл}}$, и ее соли, сильного основания ВА, концентрация - $c_{\text{соли}}$.

В общем случае имеем: НА + ВА



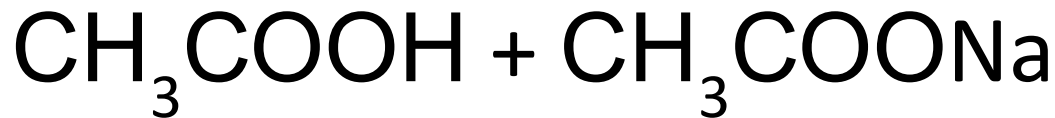
Поскольку НА - слабый, а ВА - сильный электролит, имеем: $[\text{НА}] = c_{\text{кисл}}$ и $[\text{A}^-] = c_{\text{соли}}$

Подставим найденные значения в выражение для константы диссоциации кислоты НА:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{НА}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot c_{\text{соли}}}{c_{\text{кисл}}}, \text{ откуда } [\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{кисл}} / c_{\text{соли}} \text{ и}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} + \lg(c_{\text{соли}}/c_{\text{кисл}})$$

Ацетатный буферный раствор



В случае ацетатного буферного раствора ($pK(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75$) его pH будет равна 4,75, если

$$c_{\text{соли}} = c_{\text{кислоты}}$$

При разбавлении соотношение $c_{\text{соли}}/c_{\text{кислоты}}$ и pH не будут меняться.

Малое изменение pH при добавлении соляной кислоты к ацетатному буферу обусловлено превращением сильной кислоты (HCl) в слабую (CH_3COOH).

При добавлении щелочи, например NaOH , к ацетатному буферу происходит реакция щелочи с уксусной кислотой с образованием ацетата натрия.

Буферный раствор II типа

Раствор слабого основания ВОН , концентрация - $c_{\text{осн}}$ и его соли сильной кислоты ВА , концентрация - $c_{\text{соли}}$.

В общем случае имеем: $\text{ВОН} + \text{ВА}$:



Поскольку ВОН - слабый, а ВА - сильный электролит, имеем: $[\text{ВОН}] = c_{\text{осн}}$ и $[\text{В}^+] = c_{\text{соли}}$.

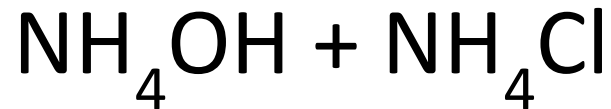
Подставим эти значения в выражения для константы диссоциации основания ВОН .

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{В}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{ВОН}]} = \frac{c_{\text{соли}} \cdot [\text{ОН}^-]}{c_{\text{осн}}}, \text{ откуда } [\text{ОН}^-] = K_{\text{осн}} \cdot c_{\text{осн}} / c_{\text{соли}}. \text{ И}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{осн}} + \lg(c_{\text{соли}}/c_{\text{осн}})$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} - \lg(c_{\text{соли}}/c_{\text{осн}})$$

Аммиачный буферный раствор



В случае аммиачного буферного раствора имеем $pK(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,75$ и если $c_{\text{осн}} = c_{\text{соли}}$, то $pH = 14 - 4,75 = 9,25$.

При разбавлении соотношение $c_{\text{соли}}/c_{\text{кислоты}}$ и pH не будут меняться.

Малое изменение pH при добавлении щелочи, например NaOH , к аммиачному буферу обусловлено превращением сильного основания (NaOH) в слабое (NH_4OH).

При добавлении кислоты, например HCl , к аммиачному буферу происходит реакция кислоты с NH_4OH с образованием хлорида аммония.

Задача. Как изменится рН при добавлении 1 мл 1М раствора HCl: а) к 100 мл H₂O; б) к 100 мл буферной смеси, содержащей 0,1 М CH₃COOH и 0,1 М CH₃COON

Решение. а) рН воды до прибавления кислоты равен 7. При смешении 1 мл 1М раствора HCl и 100 мл воды объем увеличивается в 100 раз, а концентрация кислоты будет в 100 раз меньше, т.е. [HCl]=10⁻²М. Поскольку HCl - сильная кислота, то [H⁺]=10⁻²М и рН = 2. Таким образом, при добавлении 1 мл 1М раствора HCl к 100 мл воды рН изменяется с 7 до 2, т.е. на 5 единиц.

Решение б)

pH буферного раствора до прибавления кислоты равен **4,75**. При добавлении раствора **HCl** к буферной смеси пройдет реакция:



в результате которой концентрация CH_3COONa уменьшается, а концентрация CH_3COOH - увеличивается.

Найдем число моль (n) веществ до реакции.

$$n(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/л} \cdot 0,001 \text{ л} = 0,001 \text{ моль}.$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 = 0,01 \text{ моль}$$

Решение б) продолжение

После реакции $n(\text{HCl}) = 0$, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,01 + 0,001 = 0,011$ моль, $n(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,01 - 0,001 = 0,009$ моль. Считая объем неизменным и равным $V = 0,1$ л, имеем:

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,11$ М и $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,09$ М.

Значения концентраций подставляем в

формулу расчета pH: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} +$

$\lg\left(\frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кисл}}}\right) =$

$= 4,75 + \lg(0,09/0,11) = 4,75 - 0,09 = 4,66.$

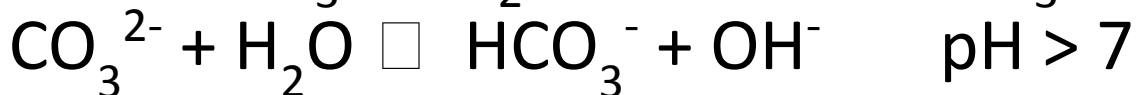
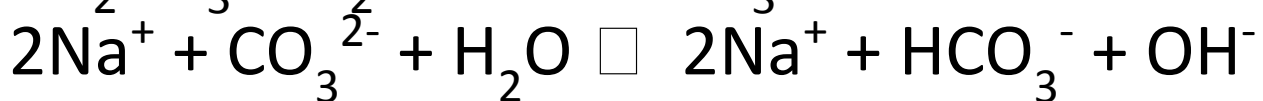
Таким образом, при добавлении 1 мл 1М раствора кислоты к 100 мл буферного

раствора pH изменяется на $4,75 - 4,66 = 0,09$.

Гидролиз солей

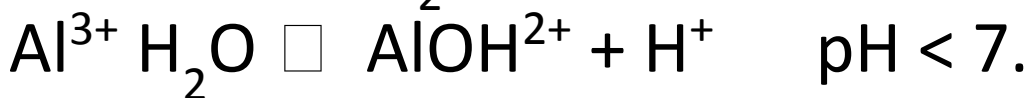
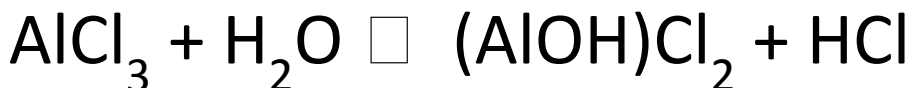
Гидролиз солей - это взаимодействие ионов соли с водой с образованием слабого электролита.

I. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой:



По второй ступени гидролиз практически не идет

II. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой:

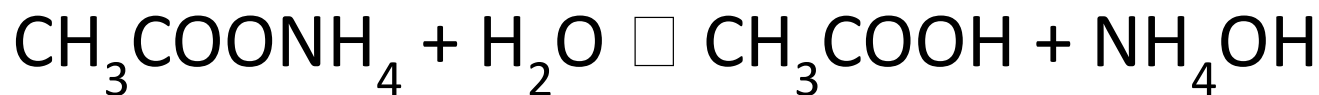


Гидролиз солей

III. Соль образована сильным основанием и сильной кислотой: $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \neq$

$\text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет гидролиза $\text{pH} \approx 7$.

IV. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой. Если соль растворяется в воде, идет частичный гидролиз :



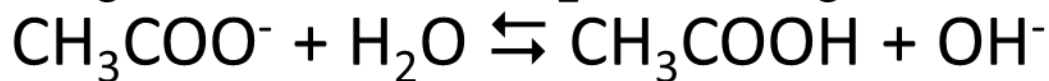
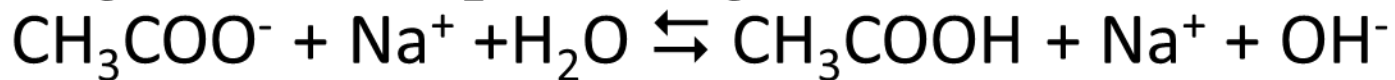
Если соль разлагается водой, идет полный гидролиз:



Степень гидролиза

Степень гидролиза h - отношение концентрации гидролизованных молекул к общей концентрации

растворенных молекул $h = \frac{c_{\text{дисс}}}{c_{\text{общ}}}$



$c - ch$

ch

ch

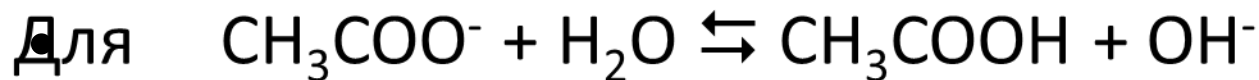
$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{т.к. } [\text{H}_2\text{O}] = 55,6\text{M} \text{ то имеем}$$

$$K_{\text{равн}} \times [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{r}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{ch \cdot ch}{c - ch} = \frac{ch^2}{1 - h}$$

Для многих солей $h \ll 1$ и $(1 - h) \approx 1$. Отсюда $K_{\text{r}} = ch^2$ и

$$h = \sqrt{K_{\text{r}}/c}$$

Степень и константа гидролиза



$$K_{\text{г}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Отсюда $h = \sqrt{K_{\text{г}}/c} = \sqrt{\frac{K(\text{H}_2\text{O})}{K(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c}}$

Степень гидролиза h увеличивается:

- с увеличением температуры, т.к. растет $K(\text{H}_2\text{O})$
- с уменьшением диссоциации кислоты, образующей соль: чем слабее кислота, тем больше гидролиз
- с разбавлением: чем меньше c , тем больше гидролиз

Константа гидролиза

Для солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, имеем формулы:

$$K_{\Gamma} = \frac{K(H_2O)}{K_{\text{кисл}}}, \quad h = \sqrt{\frac{K(H_2O)}{K_{\text{кисл}} \cdot c}}, \quad [OH^-] = ch, \quad pOH = -\lg[OH^-],$$

$$pH = 14 - pOH.$$

Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеем формулы:

$$K_{\Gamma} = \frac{K(H_2O)}{K_{\text{осн}}}, \quad h = \sqrt{\frac{K(H_2O)}{K_{\text{осн}} \cdot c}}, \quad [H^+] = ch, \quad pH = -\lg[H^+].$$

Для солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, имеем формулы

$$K_{\Gamma} = \frac{K(H_2O)}{K_{\text{осн}} \cdot K_{\text{кисл}}}, \quad h = \sqrt{K_{\Gamma}}, \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K(H_2O) \cdot K_{\text{кисл}}}{K_{\text{осн}}}}, \quad pH = -\lg[H^+].$$