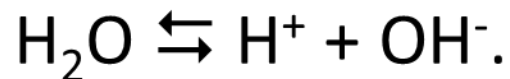


# Ионное произведение воды

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 pH 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.

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

# Буферные растворы

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

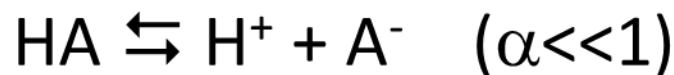
pH этих растворов не меняется при разбавлении и мало меняется при добавлении небольших количеств кислот и щелочей.

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



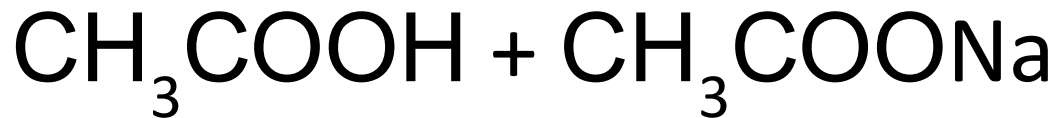
Поскольку НА - слабый, а ВА - сильный электролит, имеем:  $[\text{НА}] = c_{\text{кисл}}$  и  $[\text{A}^-] = c_{\text{соли}}$

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 ( $\text{HCl}$ ) в слабую ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

При добавлении щелочи, например  $\text{NaOH}$ , к ацетатному буферу происходит реакция щелочи с уксусной кислотой с образованием ацетата натрия.

# Буферный раствор II типа

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

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



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

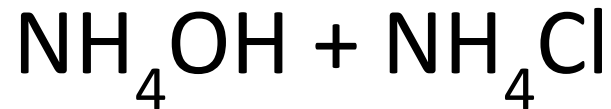
Подставим эти значения в выражения для константы диссоциации основания  $\text{ВОН}$ .

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

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

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

# 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 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

При добавлении кислоты, например HCl, к аммиачному буферу происходит реакция кислоты с  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием хлорида аммония.



**Задача.** Как изменится рН при добавлении 1 мл 1М раствора HCl: а) к 100 мл H<sub>2</sub>O; б) к 100 мл буферной смеси, содержащей 0,1 М CH<sub>3</sub>COOH и 0,1 М CH<sub>3</sub>COON

**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<sup>-2</sup>М. Поскольку HCl - сильная кислота, то [H<sup>+</sup>]=10<sup>-2</sup>М 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  $\text{CH}_3\text{COONa}$  уменьшается, а концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - 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:  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} +$

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

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

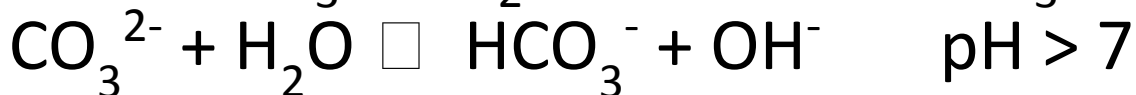
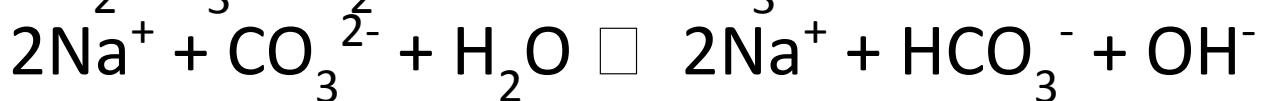
Таким образом, при добавлении 1 мл 1М раствора кислоты к 100 мл буферного

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

# Гидролиз солей

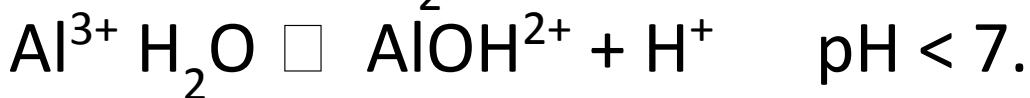
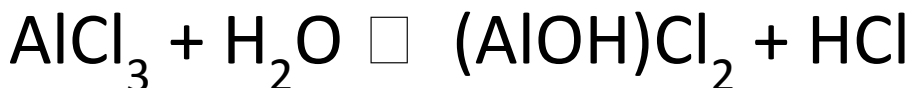
**Гидролиз солей** - это взаимодействие ионов соли с водой с образованием слабого электролита.

I. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой:



По второй ступени гидролиз практически не идет

II. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой:

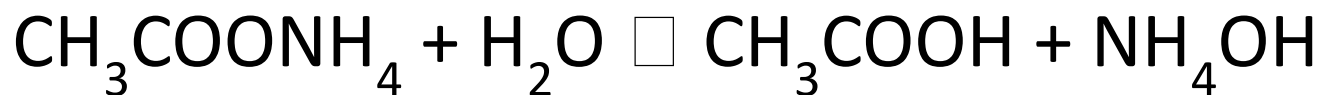


# Гидролиз солей

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



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

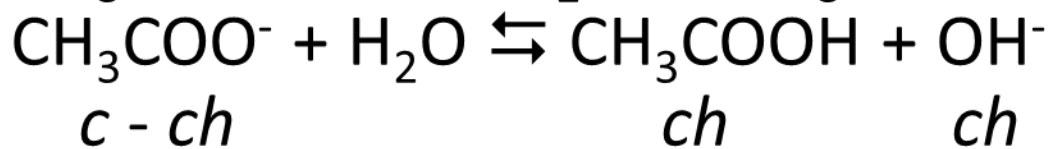
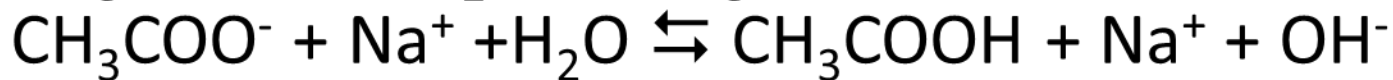


Если соль разлагается водой, идет полный гидролиз:



# Степень гидролиза

**Степень гидролиза  $h$**  - отношение концентрации гидролизованных молекул к общей концентрации растворенных молекул  $h = \frac{c_{\text{дисс}}}{c_{\text{общ}}}$



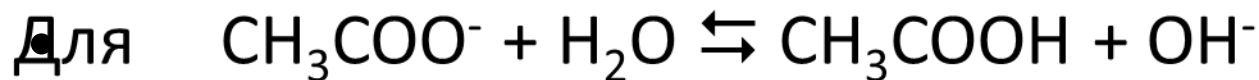
$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{т.к. } [\text{H}_2\text{O}] = 55,6\text{M} \text{ то имеем}$$

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

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

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