

Неорганическая химия

**Курс лекций
для студентов медико-биологического
факультета, специальность 30.05.01
«Медицинская биохимия»
2018/19 уч. год**

Кафедра химии лечебного факультета

Лекция № 1

*Химическое равновесие.
Протолитические равновесия и
процессы в растворах электролитов*

Содержание лекции

1. Введение. Значение химии в системе медицинского образования
2. Химическое равновесие . Константа химического равновесия
3. Факторы, влияющие на смещение равновесия. Принцип Ле Шателье-Брауна. Влияние температуры, давления и катализатора.
4. Протолитическая теория кислот и оснований
5. Протолитические равновесия в водных растворах
6. Степень и константа диссоциации
7. Гидролитические процессы в растворах солей
8. Расчет рН в растворах сильных и слабых электролитов

Цели и задачи курса

Химическое направление представляет собой ось, вокруг которой вращаются важнейшие стремления современной медицины.
Пауль Эрлих



Пауль Эрлих
(1854-1915)

Формирование основных представлений о :

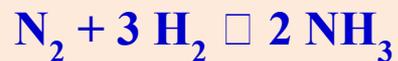
- *сущности химических процессов и основных закономерностей их протекания;*
- *свойствах и биологической роли биогенных элементов;*
- *теории и практики качественного и количественного анализа*



РЕАКЦИИ

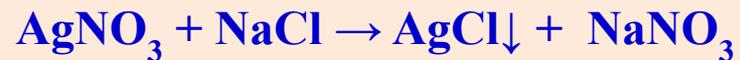
ОБРАТИМЫЕ

Протекают в прямом и обратном направлениях:



«НЕОБРАТИМЫЕ»

Протекают в одном направлении:



продукты и реагенты присутствуют в реакционной смеси

ВСЕ РЕАКЦИИ ОБРАТИМЫ!

Химическое равновесие — такое состояние системы реагирующих веществ, при котором за определенный интервал времени в химическую реакцию вступают точно такие же количества веществ, сколько их образуется из продуктов реакции.

Особенности равновесного состояния

- 1. Динамический характер:** прямая и обратная реакции не прекращаются, а идут с равными скоростями относительно одного и того же вещества;
- 2. Постоянство состояния во времени** при неизменных внешних условиях;
- 3. Подвижность равновесия** – смещение равновесия при изменении внешних условий;
- 4. Возможен двусторонний** подход к состоянию равновесия

Примеры равновесных процессов

Фазовые равновесия:



Ассоциация - диссоциация



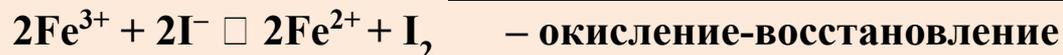
Протолитические равновесия:



Гетерогенные равновесия:



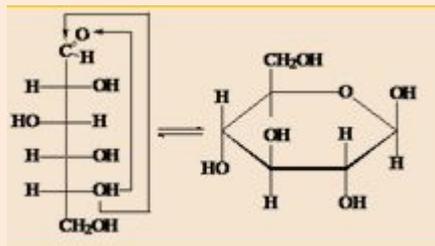
Окислительно-восстановительные равновесия:



Лигандообменные равновесия:



Изомеризация:



– циклооксотаутомерия

Химическое равновесие

Концентрации реагирующих веществ в условиях химического равновесия называют *равновесными концентрациями* и часто обозначают химической формулой вещества, заключенной в квадратные скобки. Например, для обратимой реакции: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ равновесные концентрации реагентов обозначаются $[\text{N}_2]$, $[\text{H}_2]$ и $[\text{NH}_3]$.

Константа равновесия – количественная характеристика химического равновесия, которая *зависит* только от *температуры* и *природы реагентов*, и не зависит от их начальных концентраций

Гомогенная реакция



Математическое выражение для K_c из закона действующих масс:

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

Химическое равновесие

Для **гомогенного** равновесия (все вещества находятся либо в газовой, либо в однородной жидкой фазе) в выражении для константы участвуют концентрации всех веществ:



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

Для равновесия в **разбавленном растворе** концентрация растворителя, участвующего в равновесии, обычно считается постоянной и вносится в значение K_c :



$$K'_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}$$



$$K_c = \frac{K'_c}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}$$

Для **гетерогенного** равновесия в выражении для константы участвуют только концентрации веществ, находящихся в однородной (газовой или жидкой) среде:



$$K'_c = \frac{[\text{CaO}(\text{тв})][\text{CO}_2(\text{г})]}{[\text{CaCO}_3(\text{тв})]}$$



$$K_c = K'_c \cdot \frac{[\text{CaCO}_3(\text{тв})]}{[\text{CaO}(\text{тв})]} = [\text{CO}_2(\text{г})]$$

Химическое равновесие



Анри Луи
Ле Шателье
1850 – 1936



Карл Браун
1850 – 1918

"Изменение любого фактора, могущего влиять на состояние химического равновесия системы веществ, вызывает в ней реакцию, стремящуюся противодействовать производимому изменению. Повышение температуры вызывает реакцию, стремящуюся понизить температуру, то есть идущую с поглощением тепла. Увеличение давления вызывает реакцию, стремящуюся вызвать уменьшение давления, то есть сопровождающуюся уменьшением объема..."

Лекции А.Л. Ле Шателье, Сорбонна, 1907-1908 гг

Принцип Ле Шателье-Брауна – если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывается внешнее воздействие, положение равновесия смещается в такую сторону, чтобы противодействовать эффекту этого воздействия

Влияние различных факторов на равновесие



Изменение условий	Скорости реакций	Состав равновесной смеси по сравнению с исходной	Направление смещения равновесия	Константа равновесия
$T \uparrow$	Возрастают	больше А и В	←	изменяется
$T \downarrow$	Уменьшаются	больше С и D	→	изменяется
$p \uparrow$	Возрастают для газовых реакций	больше С и D	→	не изменяется
$p \downarrow$	Уменьшаются для газовых реакций	больше А и В	←	не изменяется
$c (A \text{ и } B) \uparrow$	Возрастает для прямой реакции	больше С и D	→	не изменяется
$c (C \text{ и } D) \uparrow$	Возрастает для обратной реакции	больше А и В	←	не изменяется
+ катализатор	Возрастают обе	не изменяется	не влияет	не изменяется

Пример 1.1

Определите направление смещения равновесия в реакции:



При изменении а) давления; б) концентрации CO_2 и в) температуры

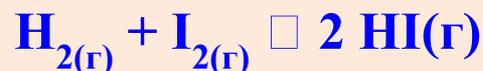
- **Давление:** $p \uparrow$ чтобы понизить возросшее давление \rightarrow ; $p \downarrow \leftarrow$
- **Концентрация:** $c_{(\text{CO}_2)} \uparrow$ чтобы понизить концентрацию \rightarrow ; $c \downarrow \leftarrow$
- **Температура** (прямая реакция экзотермическая $Q > 0$, обратная – эндотермическая): $T \uparrow$ при повышении температуры в систему вносится тепло, чтобы его поглотить идет эндотермический процесс \leftarrow ; $T \downarrow$ тепло отбирается из системы \rightarrow

Вычисление концентраций реагентов и продуктов в условиях равновесия

Пример 1.2

В колбе объемом 1 л в состоянии равновесия при 448 °С находятся по $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль газообразных водорода и иода, какое количество HI находится в колбе?
 $K_c = 50.53$

Решение



$$c = \frac{\nu}{V} = \frac{10^{-3}}{1} = 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{[\text{HI}]^2}{(10^{-3})^2} = 50.53$$

$$[\text{HI}]^2 = 50.53 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{HI}] = 7.1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\nu(\text{HI}) = 7.1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Пример 1.3

В колбу объемом 5 л помещено 0.1 моля иодоводорода при 448 °С. Сколько водорода и иода окажется в колбе, когда ее содержимое придет в состояние равновесия? $K_c = 50.53$

Решение



$$c_0(\text{HI}) = 0.1/5 = 0.02 \text{ моль/л}$$

Начальные концентрации	0	0	0.02
-------------------------------	----------	----------	-------------

C_0

Вступило в реакцию	x	x	2x
---------------------------	----------	----------	-----------

$C_{\text{изрх/прор}}$

Равновесные	x	x	0.02 - 2x
--------------------	----------	----------	------------------

концентрации [С]

$$K_c = \frac{(0.02 - 2x)^2}{x^2} = 50.53 \quad \Rightarrow \quad \frac{0.02 - 2x}{x} = 7.11 \quad \Rightarrow$$

$$x = 0.0022 \text{ моль/л}$$

Химическое равновесие

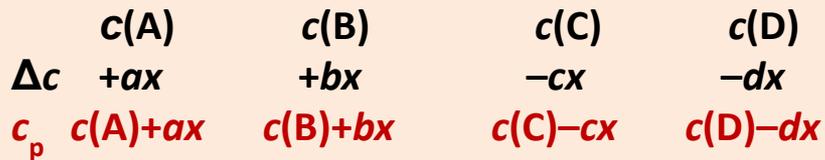
Последовательность действий при качественном определении преимущественного направления обратимого процесса и расчете равновесных концентраций

Гомогенная реакция $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

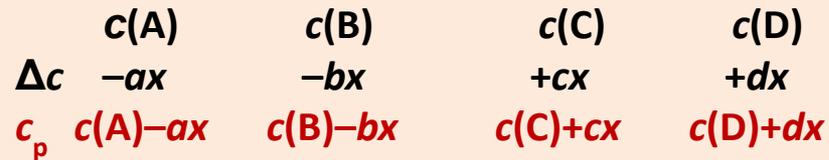
1) $\Pi_c > K_c$

$$\Pi_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

2) $\Pi_c < K_c$



$$K_c = \frac{(c(C)-cx)^c \cdot (c(D)-dx)^d}{(c(A)+ax)^a \cdot (c(B)+bx)^b}$$



$$K_c = \frac{(c(C)+cx)^c \cdot (c(D)+dx)^d}{(c(A)-ax)^a \cdot (c(B)-bx)^b}$$

***Протолитические равновесия и
процессы в растворах электролитов***

Теория кислот и оснований

Кислотность и основность

«Классическая» теория (С. Аррениус, 1880)



Сванте Август
Аррениус
(1859 - 1927)

Электролиты распадаются (диссоциируют) на ионы при растворении, в отсутствие внешнего электрического поля

Кислота – донор протона;
Основание – донор гидроксид-иона;
Амфолит – донор и H^+ , и OH^-

Ограничения теории Аррениуса

- ✓ не учитывала химических взаимодействий между растворенным веществом и растворителем;
- ✓ не учитывала межионные взаимодействия;
- ✓ не могла объяснить кислотно-основные свойства частиц, не содержащих H^+ и OH^- (NH_3 , CO_2 , пиридин и т.д.)

Протолитическая теория кислот и оснований

Протолитическая теория кислот и оснований (И. Брэнстед, Т. Лоури, 1923)



Йохансен-Николаус
Брэнстед
(1879 - 1947)

Кислота – молекула или ион, способные служить **донором** протона:

Нейтральные кислоты – HCl , H_2SO_4 , HCN и др.

Анионные кислоты – HSO_3^{2-} , H_2PO_4^- и др.

Катионные кислоты – NH_4^+ , H_3O^+ , аквакомплексы металлов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

Основание – молекула или ион, способные присоединить протон, т.е. **акцептор** протона:

Нейтральные основания – NH_3 , H_2O , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ др.

Анионные основания – Cl^- , CH_3COO^- и др.



Томас Мартин
Лоури (1874 - 1936)

Амфолиты – вещества, способные как отдавать, так и присоединять протон, т.е. реагировать и как кислоты и как основания (H_2O , HCO_3^- , $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$, HPO_4^{2-})

1. **Кислота и сопряженное ей основание** составляют **сопряженную кислотно-основную пару**: $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, (**HA/A⁻**), $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (**BH⁺/B**)

2. Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание и наоборот

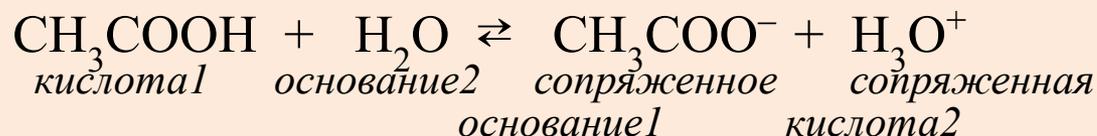
3. Кислотные свойства веществ проявляются только в присутствии основания, основные – в присутствии кислоты

Протолитическая теория кислот и оснований

Равновесия, устанавливающиеся в растворах между кислотами и сопряженными основаниями, называются **протолитическими**

К протолитическим реакциям относятся:

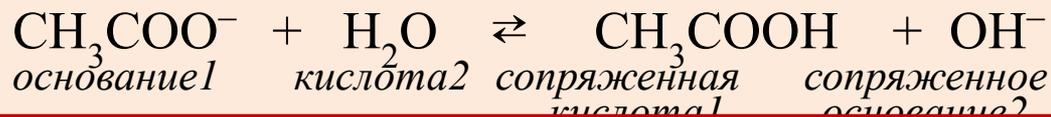
– **процессы диссоциации кислот:**



– **ионизация оснований:**

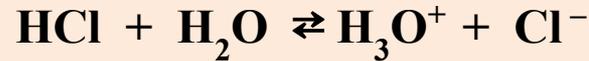


– **гидролиз солей:**

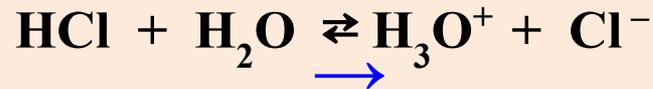


Протолитические равновесия всегда(!) смещены в сторону образования более слабых кислот или оснований.

Несколько одновременно существующих *равновесий* называются *простыми (изолированными)*, если они независимы друг от друга, т. е. не имеют общих частиц:



Если в одновременно существующих равновесиях имеется одна или несколько общих частиц, то говорят о *совмещенных (сопряженных, конкурирующих) равновесиях*:



Протолитическая теория кислот и оснований

Электролиты

Сильные

диссоциируют необратимо, полностью

1. Кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$...
2. Щелочи: LiOH , NaOH , KOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$...
3. Соли: NaCl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$...

1. $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$
4. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$

Слабые

диссоциируют обратимо, неполностью, ступенчато

1. Кислоты: HF , HCN , H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , CH_3COOH , HCOOH , HNO_2 ...
2. Основания и амфотерные гидроксиды: NH_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})^+$...

1. $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$
2. $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$
 $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
3. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Неэлектролиты: глюкоза и фруктоза ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), сахароза ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$); сложные эфиры ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$); алифатические спирты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т. д.) — не диссоциируют на ионы.

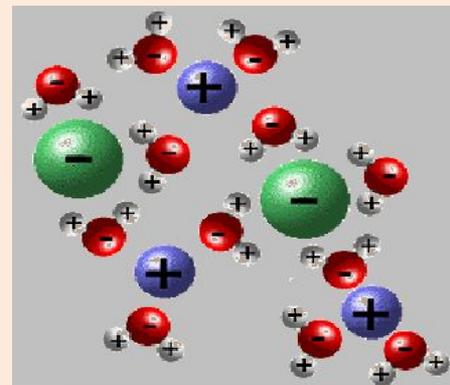
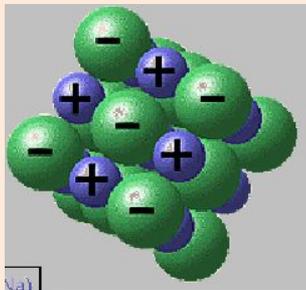
Сильные электролиты

Степень диссоциации α количественная характеристика процесса ионизации (диссоциации) электролита в растворе; зависит от природы электролита и растворителя, от температуры и концентрации раствора

Степень диссоциации α – доля молекул электролита, распавшихся на ионы:

$$\alpha = \frac{N_{\text{прод.}}}{N_{\text{исход.}}} = \frac{c(\text{Kt}^+ \text{ или } \text{An}^-)}{c(\text{эл.})}$$

Для сильных электролитов степень диссоциации является кажущейся, т.к. они полностью диссоциированы на ионы.



Межионные взаимодействия и взаимодействие ионов с растворителем значительно снижают их физико-химическую активность. Возникают **«ионные атмосферы»**



Петер Дебай
1884 - 1966

Основные положения и допущения теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля (1923 г.)



Эрих Хюккель
1896 - 1980

□ *Сильные электролиты в растворах практически полностью диссоциированы на ионы*

- *В первом приближении теории ионы рассматриваются как точечные заряды, без учета их масс, реальных размеров, наличия гидратной оболочки*
- *Ионы не взаимодействуют с молекулами растворителя*
- *Диэлектрическая проницаемость раствора принята равной диэлектрической проницаемостью чистого растворителя*
- *Между ионами в растворе действуют только силы кулоновского взаимодействия. Ионы распределены в растворе не хаотично, а среднее между упорядоченным за счет кулоновских взаимодействий и разупорядоченным за счет теплового движения*
- *Вокруг каждого иона формируется ионная атмосфера из противоположно заряженных ионов*

Сильные электролиты

Ионная сила раствора (I) – количественная характеристика интенсивности **межионных** взаимодействий – величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе

$$I = 1/2 \sum b_i \cdot z_i^2 \approx 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2$$

b – моляльная концентрация иона [моль/кг], z – его заряд;
для разбавленных водных растворов $b_i \approx c_i$
(c_i – молярная концентрация раствора [моль/л])

Пример 2.1:

Для раствора, содержащего 0.1 М CaCl₂ и 0.2 М KCl

$$I = \frac{1}{2}(\underbrace{0.1 \cdot 2^2}_{\text{Ca}^{2+}} + \underbrace{0.4 \cdot 1^2}_{\text{Cl}^-} + \underbrace{0.2 \cdot 1^2}_{\text{K}^+}) = 0.5 \text{ моль/л}$$

Сильные электролиты



Гилберт Ньютон
Льюис (1875-1946)

f_a – коэффициент активности (мера различия поведения электролита в данном растворе и в растворе, принятом за идеальный)

$$\lg f_a = -0.5z_i^2\sqrt{I}$$

Активность a – активная, т.е эффективная, концентрация, в соответствии с которой электролит ведет себя в различных процессах

$$a = f_a \cdot c$$

$$f_a < 1; a < c;$$

$$c \rightarrow 0, f_a \rightarrow 1, a \rightarrow c$$

Правило ионной силы (Г.Льюис и М.Рендалл): в разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой (не выше 0.01-0.02 моль/л) коэффициенты активности катионов и анионов одинакового заряда равны независимо от их химической природы

Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 25 °С

Ионная сила, I, моль/л	Заряд иона, z			Ионная сила, I, моль/л	Заряд иона, z		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,0001	0,99	0,95	0,90	0,07	0,80	0,42	0,15
0,0002	0,98	0,94	0,86	0,08	0,79	0,40	0,14
0,0005	0,97	0,90	0,79	0,10	0,77	0,38	0,12
0,001	0,96	0,86	0,71	0,12	0,76	0,36	0,10
0,002	0,95	0,82	0,62	0,15	0,74	0,34	0,08
0,005	0,93	0,74	0,50	0,20	0,71	0,31	—
0,01	0,90	0,66	0,40	0,25	0,69	0,29	—
0,02	0,87	0,57	0,29	0,30	0,68	0,27	—
0,03	0,85	0,52	0,24	0,35	0,67	—	—
0,04	0,83	0,49	0,21	0,40	0,66	—	—
0,05	0,82	0,46	0,19	0,45	0,65	—	—
0,06	0,81	0,44	0,17	0,50	0,64	—	—



Для биологических жидкостей $I \approx 0.15$, $f \approx 0.7$ для однозарядного иона и $\approx 0,3$ для двухзарядного

**В физиологическом растворе (0.15 М раствор NaCl)
 $I = 0.15$, $f \approx 0.73$, $a(\text{Na}^+) = f \cdot c = 0.73 \cdot 0.15 \approx 0.11$ моль/л**

Водородный показатель

$$pH = -\lg[H_3O^+] = \lg(1/[H_3O^+]) = -\lg[H^+]$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}; [H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

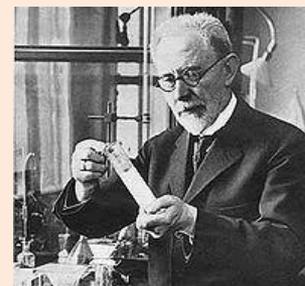
Для нейтрального раствора $pH = -\lg 10^{-7} = 7$

$$pOH = -\lg[OH^-]$$

$$pH + pOH = 14; pH = 14 - pOH$$

Шкала значений водородного показателя pH

pH	$[H_3O^+] = [H^+]$	$[OH^-]$	pH	$[H_3O^+] = [H^+]$	$[OH^-]$
0	10^0	10^{-14}	8	10^{-8}	10^{-6}
1	10^{-1}	10^{-13}	9	10^{-9}	10^{-5}
2	10^{-2}	10^{-12}	10	10^{-10}	10^{-4}
3	10^{-3}	10^{-11}	11	10^{-11}	10^{-3}
4	10^{-4}	10^{-10}	12	10^{-12}	10^{-2}
5	10^{-5}	10^{-9}	13	10^{-13}	10^{-1}
6	10^{-6}	10^{-8}	14	10^{-14}	10^0
7	10^{-7}	10^{-7}			



Сёрен Педэр
Лауриц Сёренсен
1868 - 1939



Кислотность биологических жидкостей

Жидкость человеческого организма	Вероятное значение рН	Колебания
Желудочный сок	1.65	0.9–2.0
Моча	5.8	5.0–6.5
Кровь (плазма)	7.36	7.25–7.44
Слюна	6.75	5.6–7.9
Пот	7.4	4.2–7.8
Спинно-мозговая жидкость	7.6	7.35–7.8
Слезная жидкость	7.7	7.6–7.8
Сок поджелудочной железы	8.8	8.6–9.0

Водородный показатель

Расчет pH и pOH в растворах сильных кислот и оснований

Для сильных кислот: $pH = -\lg C_{1/z}$; т.к. $[H^+] = C_{1/z}$ отсюда $C_{1/z} = 10^{-pH}$

Для щелочей: $pOH = -\lg C_{1/z}$; $pH = 14 + \lg C_{1/z}$, отсюда $C_{1/z} = 10^{-pOH}$

Пример 2.2 Рассчитайте pH 0.001M раствора NaOH.

Решение:

$$pOH = -\lg 10^{-3} = 3, \text{ тогда } pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11$$

Пример 2.3 Определите концентрацию гидроксида калия в растворе, в котором значение pH равно 9.5. Расчет вести без учета коэффициентов активности.

Решение:

Из ионного произведения воды: $pH + pOH = 14$,
отсюда $pOH = 14 - 9.5 = 4.5$. Тогда $[OH^-] = 10^{-4.5} = 3,16 \cdot 10^{-5}$ (моль/л)

Слабые кислоты

- Одноосновные (CH_3COOH)



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} ; \text{p}K_a = -\lg K_a$$

- Двухосновные (H_2CO_3) — диссоциируют ступенчато



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \approx 10^{-7} ; \text{p}K_{a1} \approx 7$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 10^{-11} ; \text{p}K_{a2} \approx 11$$

Равновесия в растворе слабой кислоты



C_{исх}

C_{исх} · α

(C_{исх} - C_{исх} · α)

-

C_{исх} · α

C_{исх} · α

-

C_{исх} · α

C_{исх} · α

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

$$K_a = \frac{(C_{исх} \cdot \alpha)^2}{C_{исх} - C_{исх} \alpha} = \frac{C_{исх}^2 \cdot \alpha^2}{C_{исх} (1 - \alpha)}$$

$\alpha \ll 1$

$$K_a = C_{исх} \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{исх}}}$$

Закон разведения Оствальда – при разбавлении электролита, его степень диссоциации возрастает

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{исх} \cdot \alpha$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{исх}}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_{исх})$$

Пример 2.4 Рассчитать pH в 0.1 М растворе CH_3COOH ($\text{p}K_a = 4.76$)

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C_k) = \frac{1}{2}(4.76 - \lg 10^{-1}) = \frac{1}{2}(4.76 + 1) = 2.88$$

Для расчета pH растворов многоосновных кислот обычно используют **первую** константу кислотности (K_{a1})

Водородный показатель

Слабые основания



$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

константа ионизации основания или
константа основности

$$pK_b = -\lg K_b$$



чем $K_b \downarrow$, тем сильнее основание



диссоциация кислоты, сопряженной основанию B

$$K_{BH^+} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]}$$

константа диссоциации кислоты BH^+ ,
сопряженной основанию B

$$pK_{BH^+} = -\lg K_{BH^+}$$

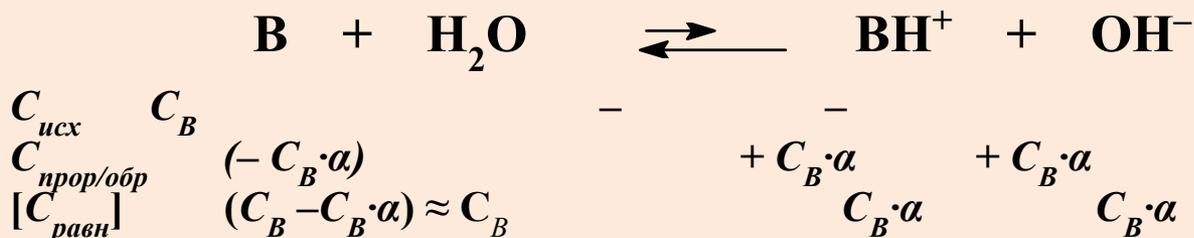


чем $K_{BH^+} \downarrow$, тем слабее основание

$$K_b \cdot K_{BH^+} = \frac{[H^+][B][BH^+][OH^-]}{[BH^+][B]} = [H^+][OH^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$-\lg(K_{BH^+} \cdot K_b) = pK_{BH^+} + pK_b = 14; \quad \Rightarrow \quad pK_b = 14 - pK_{BH^+}$$

Расчет pH в растворах слабых оснований



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad \text{т. к. } [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$$

$$K_b = \frac{(C_B \cdot \alpha)^2}{C_B} = C_B \cdot \alpha^2 \quad \Longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_B}$$

$$\boxed{p\text{OH} = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_B)}$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \lg C_B)$$

$$pK_b = 14 - pK_{\text{BH}^+} \quad \Longrightarrow \quad p\text{H} = 14 - \frac{1}{2}(14 - pK_{\text{BH}^+} - \lg c_B)$$

$$\boxed{p\text{H} = \frac{1}{2}(14 + pK_{\text{BH}^+} + \lg C_B)}$$

Пример 2.5 Рассчитать pH в 0.01 М растворе аммиака ($pK_{\text{BH}^+} = 9.25$)

$$p\text{H} = \frac{1}{2}(14 + pK_{\text{BH}^+} + \lg c_B) = \frac{1}{2}(14 + 9.25 + \lg 10^{-2}) = \frac{1}{2}(14 + 9.25 - 2) = 10.63$$

Сольволиз – процесс взаимодействия растворенного вещества с ионами, образующимися при ионизации молекул растворителя

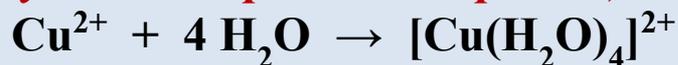
Гидролиз – частный случай сольволиза – процесс взаимодействия ионов растворенной соли с H^+ или OH^- нейтральных молекул воды



или



Не путать гидролиз с гидратацией(!):



Отношение солей к гидролизу

- ❖ Соли, образованные катионом сильного основания и сильной кислоты, гидролизу не подвергаются; pH их растворов ≈ 7

Примеры: K_2SO_4 ; $LiCl$; Na_2CrO_4 ; $KMnO_4$; $AgNO_3$ и т.д.

- ❖ Соли, образованные катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону; pH их растворов < 7

Примеры: NH_4NO_3 ; $CuSO_4$; $CoCl_2$; $Fe_2(SO_4)_3$; $CrCl_3$ и т.д.

- ❖ Соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, гидролизуются по аниону; $pH_{p-ра} > 7$

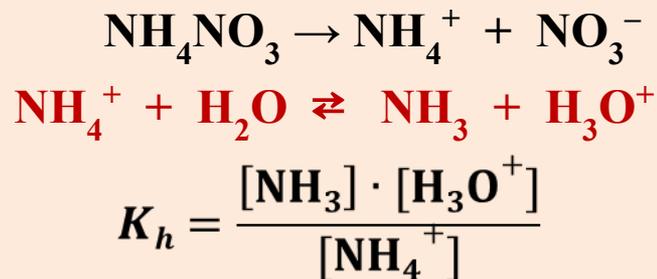
Примеры: Na_2SO_3 ; CH_3COOLi ; $NaCN$; K_2CO_3 и т.д.

- ❖ Соли, образованные катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, гидролизуются по катиону и аниону; pH их растворов определяется силовыми характеристиками кислоты и основания K_a и K_b

Примеры: NH_4NO_2 ; $(CH_3COO)_2Cu$ и др.

Количественные характеристики гидролиза

Константа гидролиза K_h – константа гидролитического равновесия, характеризующая процесс гидролиза



Степень гидролиза h – количественная характеристика полноты взаимодействия ионов слабого электролита, образующихся при диссоциации соли, с водой

$$h = \frac{n_h}{n_{\text{исх}}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_h}{C_c}$$

h увеличивается при разбавлении и повышении температуры

Гидролиз по катиону



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \underbrace{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}_{K_w} \cdot \underbrace{\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}}_{1/K_b(\text{NH}_3) = K_{BH^+}}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = K_{BH^+}$$

для солей, гидролизующихся по катиону

$$\text{Т.к. } h = \frac{n_h}{n_{\text{исх}}} = \frac{[\text{NH}_4^+]_h}{[\text{NH}_4^+]_{\text{исх}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_c} \quad \Rightarrow \quad K_c = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{(10^{-3})^2} = 50.53$$

Согласно закону разведения Оствальда: $h = \sqrt{\frac{K_h}{C_c}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_c \cdot \sqrt{\frac{K_h}{C_c}} = \sqrt{K_h \cdot C_c} = (K_h \cdot C_c)^{1/2} = (K_{BH^+} \cdot C_c)^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\lg(K_{BH^+} \cdot C_c)^{1/2} = 1/2(-\lg K_{BH^+} - \lg C_c) = 1/2(\text{p}K_{BH^+} - \lg C_c)$$

Гидролиз по аниону



$$K_h = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]}$$

$$K_h = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \underbrace{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}_{K_w} \cdot \underbrace{\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}}_{1/K_a(\text{HNO}_2)}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

для солей, гидролизующихся по аниону

$$\text{Т.к. } h = \frac{n_h}{n_{\text{исх}}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_h}{[\text{NO}_2^-]_{\text{исх}}} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_c} \quad \Rightarrow \quad [\text{OH}^-] = h \cdot C_c$$

Согласно закону разведения Оствальда: $h = \sqrt{\frac{K_h}{C_c}}$

$$[\text{OH}^-] = C_c \cdot \sqrt{\frac{K_h}{C_c}} = \sqrt{K_h \cdot C_c} = (K_h \cdot C_c)^{1/2} = (K_w \cdot C_c / K_a)^{1/2}$$

$$p\text{OH} = -\lg(K_w \cdot C_c / K_a)^{1/2} = 1/2(-\lg K_w - \lg C_c - (-\lg K_a)) = 1/2(14 - pK_a - \lg C_c)$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 1/2(14 - pK_a - \lg C_c) = 1/2(28 - 14 + pK_a + \lg C_c) = 1/2(14 + pK_a + \lg C_c)$$

Гидролиз соли по катиону и аниону



$$K_h = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a - pK_b) = \frac{1}{2}(pK_a + pK_{BH^+})$$

Расчет pH в растворах средних солей

Пример 2.6 Рассчитать pH в 1 М растворе NH_4Cl ($pK_{BH^+} = 9.2$).

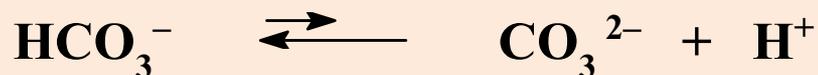
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{BH^+} - \lg c_{\text{соли}}) = \frac{1}{2}(9.2 - \lg 1) = \frac{1}{2}(9.2 - 0) = 4.6$$

Пример 2.7 Рассчитать pH в 0.01 М растворе CH_3COONH_4 ; $pK_a(CH_3COOH) = 4.76$, $pK_{BH^+}(NH_3) = 9.24$.

$$pH = \frac{pK_a + pK_{BH^+}}{2} = \frac{4.76 + 9.24}{2} = 7.0 \quad \begin{array}{l} (pH = 7) \\ \text{среда нейтральная} \end{array}$$

pH раствора зависит от соотношения значений pK_a и pK_{BH^+}

Кислая соль слабой кислоты и сильного основания (тип NaHCO_3)



$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}$$

Пример 2.8 Рассчитать pH в 0.01 М растворе NaHCO_3
($\text{p}K_{a1} = 6.4$, $\text{p}K_{a2} = 10.4$).

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{1}{2}(6.4 + 10.4) = 8.4$$

($\text{pH} > 7$)
Среда
слабощелочная

Средние соли многоосновных кислот

Пример 2.9

Рассчитать pH 0.01 М раствора Na_2CO_3 ($\text{pK}_{a1} = 6.36$, $\text{pK}_{a2} = 10.33$).

При расчете pH растворов средних солей многоосновных кислот используется pK_n для последней ступени диссоциации

Решение



$$\text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{pK}_{a2} + \lg C_{\text{соли}}) = \frac{1}{2}(14 + 10.33 + \lg 10^{-2}) = 11.17$$



КОНЕЦ ЛЕКЦИИ

ВСЕМ СПАСИБО!!!