РНИМУ
имени Н.И. ПИРОГОВА

РОССИЙСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н.И.ПИРОГОВА

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 pH 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***

Неорганическая химия

- **Органическая и физическая химия**
- **Молекулярная физиология**
- **Общая биохимия**
- **Фармакология**
- **Гигиена и экология человека**

РЕАКЦИИ

ОБРАТИМЫЕ

Протекают в прямом и обратном направлениях:

$N_2 + 3\ H_2 \square 2\ NH_3$

«НЕОБРАТИМЫЕ»

Протекают в одном направлении:

$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$

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:

$H_2O(ж) \rightleftharpoons H_2O(г)$ – выпаривание – конденсация

Ассоциация - диссоциация

$2NO_2(г) \rightleftharpoons N_2O_4(г)$ – димеризация–диссоциация

Протолитические равновесия:

$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$ – кислотно-основное равновесие

Гетерогенные равновесия:

$AgCl(тв) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ – равновесие в системе осадок – раствор

$CO_2(г) + H_2O(ж) \rightleftharpoons CO_2 \cdot H_2O$ (р-р) – растворение газов

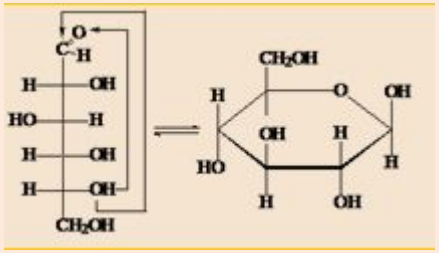
Окислительно-восстановительные равновесия:

$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$ – окисление-восстановление

Лигандообменные равновесия:

$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ – образование-диссоциация комплекса

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: $N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$ равновесные концентрации реагентов обозначаются $[N_2]$, $[H_2]$ и $[NH_3]$.

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

Гомогенная реакция

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

Математическое выражение для K_c из закона действующих масс:

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

Химическое равновесие

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

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3}$$

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

$$CH_3COOH(р\text{-}р) + OH^-(р\text{-}р) \rightleftharpoons CH_3COO^-(р\text{-}р) + H_2O(ж)$$

$$K'_c = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_2O]}{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]} \Rightarrow K_c = \frac{K'_c}{[H_2O]} = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}$$

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

$$CaCO_3(тв) \rightleftharpoons CaO(тв) + CO_2(г)$$

$$K'_c = \frac{[CaO\ (тв)][CO_2\ (г)]}{[CaCO_3(тв)]} \Rightarrow K_c = K'_c \bullet \frac{[CaCO_3(тв)]}{[CaO\ (тв)]} = [CO_2\ (г)]$$

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

a A + b B (больший объем) □ c C + d D (меньший объем), Q > 0

Изменение условий	Скорости реакций	Состав равновесной смеси по сравнению с исходной	Направление смещения равновесия	Константа равновесия
T ↑	Возрастают	больше A и B	←	изменяется
T ↓	Уменьшаются	больше C и D	→	изменяется
p ↑	Возрастают для газовых реакций	больше C и D	→	не изменяется
p ↓	Уменьшаются для газовых реакций	больше A и B	←	не изменяется
c (A и B) ↑	Возрастает для прямой реакции	больше C и D	→	не изменяется
c (C и D) ↑	Возрастает для обратной реакции	больше A и B	←	не изменяется
+ катализатор	Возрастают обе	не изменяется	не влияет	не изменяется

Пример 1.1

Определите направление смещения равновесия в реакции:

$$CO_{2(газ)} + H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons H_2CO_{3(раствор)} + 20\ кДж$$

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

- **Давление:** $p\uparrow$ **чтобы понизить возросшее давление** $\rightarrow$; $p\downarrow\leftarrow$

- **Концентрация:** $c_{(CO2)}\uparrow$ **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 ºС находятся по $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль газообразных водорода и иода, какое количество HI находится в колбе?

$K_c = 50.53$

Решение

$$H_{2(г)} + I_{2(г)} \square 2\ HI(г)$$

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

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{[HI]^2}{(10^{-3})^2} = 50.53$$

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

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

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

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

$H_2 + I_2 \square 2HI$ $c_0(HI) = 0.1/5 = 0.02$ моль/л

	H_2	I_2	$2HI$
Начальные концентрации C_0	0	0	0.02
Вступило в реакцию $C_{изрх/прор}$	x	x	2x
Равновесные концентрации [C]	x	x	0.02 – 2x

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

x = 0.0022 моль/л

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

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

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

1) $\Pi_c > K_c$

2) $\Pi_c < K_c$

	aA	+	bB	$\square$	cC	+	dD
	$c(A)$		$c(B)$		$c(C)$		$c(D)$
Δc	$+ax$		$+bx$		$-cx$		$-dx$
c_p	$c(A)+ax$		$c(B)+bx$		$c(C)-cx$		$c(D)-dx$

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

	aA	+	bB	$\square$	cC	+	dD
	$c(A)$		$c(B)$		$c(C)$		$c(D)$
Δc	$-ax$		$-bx$		$+cx$		$+dx$
c_p	$c(A)-ax$		$c(B)-bx$		$c(C)+cx$		$c(D)+dx$

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

Протолитические равновесия и процессы в растворах электролитов

Сванте Август Аррениус (1859 - 1927)

Кислотность и основность

«Классическая» теория (С. Аррениус, 1880)

Электролиты распадаются (диссоциируют) на ионы при растворении, в отсутствии 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 (И. Брёнстед, Т. Лоури, 1923)

Йохансен-Николаус Брёнстед (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 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$**

Томас Мартин Лоури (1874 - 1936)

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

Нейтральные основания **– NH_3, H_2O, C_5H_5N др.**

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

Амфолиты **– вещества, способные как отдавать, так и присоединять протон, т. е. реагировать и как кислоты и как основания (H_2O, HCO_3^-, $^+H_3NCH_2COO^-$, HPO_4^{2-})**

1. **Кислота и сопряженное ей основание составляют *сопряженную кислотно-основную пару*: CH_3COOH/CH_3COO^-, (HA/A^-), NH_4^+/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:***

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

кислота1 основание2 сопряженное основание1 сопряженная кислота2

– ***ионизация оснований:***

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

основание1 кислота2 сопряженная кислота1 сопряженное основание2

– ***гидролиз солей:***

$$CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

основание1 кислота2 сопряженная кислота1 сопряженное основание2

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

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

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

$$CaSO_4 \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

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

$$HCl + H_2O \underset{\longrightarrow}{\rightleftarrows} H_3O^+ + Cl^-$$

$$HCOOH + H_2O \underset{\longleftarrow}{\rightleftarrows} HCOO^- + H_3O^+$$

Протолитическая теория кислот и оснований

Электролиты	
Сильные диссоциируют необратимо, полностью	**Слабые** диссоциируют обратимо, неполностью, ступенчато
1. Кислоты: HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HMnO_4$, $H_2Cr_2O_7$... 2. Щелочи: LiOH, NaOH, KOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$... 3. Соли: NaCl, $Al_2(SO_4)_3$, $Cu(NO_3)_2$...	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, $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, Fe(OH)+...
1. $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ 2. $H_2SO_4 \rightarrow 2\,H^+ + SO_4^{2-}$ 3. $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^-$ 4. $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,SO_4^{2-}$	1. $HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ 2. $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$ $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ 3. $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
Неэлектролиты: глюкоза и фруктоза ($C_6H_{12}O_6$), сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$); сложные эфиры ($CH_3COOC_2H_5$); алифатические спирты (C_2H_5OH и т. д.) — не диссоциируют на ионы.	

Сильные электролиты

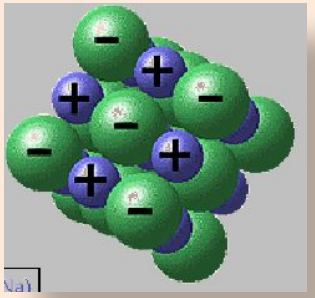
Степень диссоциации α ***количественная характеристика процесса ионизацию (диссоциации) электролита в растворе; зависит от природы электролита и растворителя, от температуры и концентрации раствора***

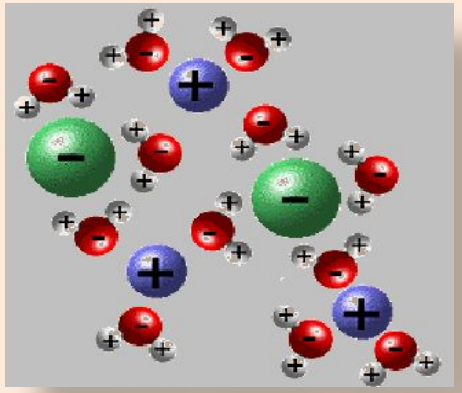
Степень диссоциации α **– доля молекул электролита, распавшихся на ионы:**

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

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

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$





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***

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

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

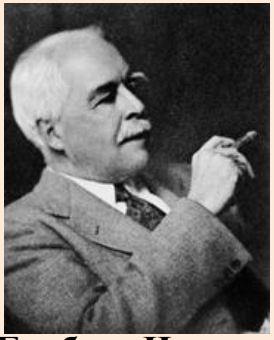
b – моляльная концентрация иона [моль/кг,] ***z*** – его заряд;
для разбавленных водных растворов $b_i \approx c_i$
(c_i – молярная концентрация раствора [моль/л])

Пример 2.1:

Для раствора, содержащего 0.1 М $CaCl_2$ и 0.2 М KCl

$$I = ½(\underbrace{0.1 \cdot 2^2}_{Ca^{2+}} + \underbrace{0.4 \cdot 1^2}_{Cl^-} + \underbrace{0.2 \cdot 1^2}_{K^+}) = 0.5 \text{ ì î ëü/ë}$$

Сильные электролиты



Гилберт Ньютон Льюис (1875-1946)

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

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

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

$$a = f_a \cdot c$$

$$f_a < 1;\ a < c; \qquad c \to 0, f_a \to 1, a \to c$$

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 ±1	±2	±3	Ионная сила, I, моль/л	Заряд иона, z ±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 ≈ 0,3 для двухзарядного

В физиологическом растворе (0.15 М раствор NaCl)

$$I = 0.15,\ f \approx 0.73,\ a(Na^+) = f \cdot c = 0.73 \cdot 0.15 \approx 0.11 \text{ моль/л}$$

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 *p*H

*p*H	$[H_3O^+] = [H^+]$	$[OH^-]$	*p*H	$[H_3O^+] = [H^+]$	$[OH^-]$
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 *p*H	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

Расчет *p*H и *p*OH 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 *p*H 0.001М раствора NaOH.**

Решение:

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

Пример 2.3 **Определите концентрацию гидроксида калия в растворе, в котором значение *p*H 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)**

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}\ ;\quad pK_a = -\lg K_a$$

- **Двухосновные (H_2CO_3) — диссоциируют ступенчато**

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \approx 10^{-7}\ ;\quad pK_{a1} \approx 7$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]\,[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \approx 10^{-11}\ ;\quad pK_{a2} \approx 11$$

Равновесия в растворе слабой кислоты

	HA	$+$	H_2O	$\rightleftarrows$	H_3O^+	$+$	A^-
Сисх	$C_{исх}$		–		–		
Спрор/обр	$C_{исх}\cdot\alpha$		$C_{исх}\cdot\alpha$		$C_{исх}\cdot\alpha$		
[*Сравн*]	$(C_{исх}-C_{исх}\cdot\alpha)$				$C_{исх}\cdot\alpha$		$C_{исх}\cdot\alpha$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = [A^-]$$

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

$\alpha << 1$ $\qquad K_a = C_{исх}\cdot\alpha^2$ $\qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_{исх}}}$

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

$[H_3O^+] = C_{исх}\cdot\alpha$ $\qquad [H_3O^+] = \sqrt{K_a\cdot C_{исх}}$

$$pH = ½(pK_a - lgC_{исх})$$

Расчет pH в растворах слабых кислот

Пример 2.4 **Рассчитать pH в 0.1 М растворе CH_3COOH (pK_a = 4.76)**

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C_к) = \frac{1}{2}(4.76 - \lg 10^{-1}) = \frac{1}{2}(4.76 + 1) = 2.88$$

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

Слабые основания

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$ (pH > 7)

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

константа ионизации основания или константа основности

$pK_b = -\lg K_b$ ⟹ *чем K_b↓, тем сильнее основание*

$$BH^+ \rightleftharpoons H^+ + B$$

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+}↓, тем слабее основание*

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

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

Расчет *p*H в растворах слабых оснований

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$C_{исх}$	C_B	–	–	
$C_{прор/обр}$	$(-C_B \cdot \alpha)$		$+C_B \cdot \alpha$	$+C_B \cdot \alpha$
$[C_{равн}]$	$(C_B - C_B \cdot \alpha) \approx C_B$		$C_B \cdot \alpha$	$C_B \cdot \alpha$

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

т. к. $[OH^-] = [BH^+]$

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

$$\boxed{pOH = ½(pK_b - \lg C_B)}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - ½(pK_b - \lg C_B)$$

$$pK_b = 14 - pK_{BH+} \Longrightarrow pH = 14 - ½(14 - pK_{BH+} - \lg c_B)$$

$$\boxed{pH = ½(14 + pK_{BH+} + \lg C_B)}$$

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

$$pH = ½(14 + pK_{BH+} + \lg c_B) = ½(14 + 9.25 + \lg 10^{-2}) = ½(14 + 9.25 - 2) = 10.63$$

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**

$$Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Cu(OH)(H_2O)_3]^+ + H_3O^+$$

или

$$Cu^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows Cu(OH)^+ + H_3O^+$$

Не путать гидролиз с гидратацией(!):

$$Cu^{2+} + 4\,H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_4]^{2+}$$

Отношение солей к гидролизу

- **Соли, образованные катионом сильного основания и сильной кислоты, гидролизу не подвергаются; *p*H 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; *p*H 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; $pH_{р\text{-}ра} > 7$**

  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; *p*H 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*

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$K_h = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

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

$$h = \frac{n_h}{n_{исх}} = \frac{[NH_4^+]_h}{c_c}$$

h увеличивается при разбавлении и повышении температуры

Гидролиз по катиону

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$K_h = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$K_h = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]} = \underbrace{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}_{K_w}\cdot\underbrace{\frac{[NH3]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}}_{1/K_b(NH_3)=K_{BH+}}$$

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

для солей, гидролизующихся по катиону

Т.к. $h = \frac{n_h}{n_{исх}} = \frac{[NH_4^+]_h}{[NH_4^+]_{исх}} = \frac{[H_3O^+]}{C_c}$ $\Longrightarrow$ $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{[HI]^2}{(10^{-3})^2} = 50.53$

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

$$[H_3O^+] = C_c\cdot\sqrt{\frac{K_h}{C_c}} = \sqrt{K_h\cdot C_c} = (K_h\cdot C_c)^{1/2} = (K_{BH+}\cdot C_c)^{1/2}$$

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

Гидролиз по аниону

$$NaNO_2 \rightarrow Na^+ + \underline{NO_2^-}$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$$

$$K_h = \frac{[HNO_2]\cdot[OH^-]}{[NO_2^-]}$$

$$K_h = \frac{[HNO_2]\cdot[OH^-]\cdot[H_3O^+]}{[NO_2^-]\cdot[H_3O^+]} = \underbrace{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}_{K_w}\cdot\underbrace{\frac{[HNO_2]}{[H_3O^+]\cdot[NO_2^-]}}_{1/K_a(HNO_2)}$$

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

для солей, гидролизующихся по аниону

Т.к. $h = \frac{n_h}{n_{исх}} = \frac{[NO_2^-]_h}{[NO_2^-]_{исх}} = \frac{[OH^-]}{C_c}$ $\Longrightarrow$ $[OH^-] = h\cdot C_c$

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

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

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

$$\boxed{pH = 14 - pOH = 14 - 1/2(14 - pK_a - \lg C_c) = 1/2\,(28 - 14 + pK_a + \lg C_c) = 1/2\,(14 + pK_a + \lg C_c)}$$

Гидролиз соли по катиону и аниону

$$NH_4NO_2 \rightarrow \underline{NH_4^+} + \underline{NO_2^-}$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

$$K_{h1} = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$$

$$K_{h2} = \frac{[HNO_2] \cdot [OH^-]}{[NO_2^-]}$$

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

$$pH = ½(pK_w + pK_a - pK_b) = ½(pK_a + pK_{BH+})$$

Расчет *p*H в растворах средних солей

Пример 2.6 **Рассчитать *p*H в 1 М растворе NH_4Cl** **(pK_{BH+} = 9.2).**

$$pH = ½(pK_{BH+} - \lg c_{соли}) = ½(9.2 - \lg 1) = ½(9.2 - 0) = 4.6$$

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

$$pH = \frac{pK_a + pK_{BH+}}{2} = ½(4.76 + 9.24) = 7.0$$

(pH = 7)
среда нейтральная

***p*H раствора зависит от соотношения значений pK_a и pK_{BH+}**

Кислая соль слабой кислоты и сильного основания (тип $NaHCO_3$)

$$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

$$H_2CO_3 \underset{pK_{a1}}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} HCO_3^- \underset{pK_{a2}}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} CO_3^{2-}$$

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

Пример 2.8 Рассчитать *p*H в 0.01 М растворе $NaHCO_3$ ($pK_{a1} = 6.4$, $pK_{a2} = 10.4$).

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = ½(6.4 + 10.4) = 8.4$$

(pH > 7)
Среда слабощелочная

Средние соли многоосновных кислот

Пример 2.9

Рассчитать *p*H 0.01 М раствора Na_2CO_3 (pK_{a1} = 6.36, pK_{a2} = 10.33).

При расчете pH растворов <u>средних солей</u> многоосновных кислот используется <u>pK_a для последней ступени диссоциации</u>

Решение

$$Na_2CO_3 \rightarrow CO_3^{2-} + 2\,Na^+;\ CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

(*p*H > 7)

$$pH = ½(14 + pK_{a2} + \lg C_{соли}) = ½(14 + 10.33 + \lg 10^{-2}) = 11.17$$

КОНЕЦ ЛЕКЦИИ

ВСЕМ СПАСИБО!!!