

Лекция 2

Теория растворов

Рассматриваемые вопросы:

1. Определение pH слабой кислоты.
2. Определение pH слабого основания.
3. Произведение растворимости.
4. Определение pH сильных электролитов.
5. Гидролиз солей. Определение pH в растворе гидролизующихся солей.
6. Буферные растворы. Типы буферных систем.
7. Определение pH буферных растворов.
8. Механизм действия буферного раствора.
9. Буферная емкость.
10. Влияние разбавления на pH буферного раствора.
11. Медико-биологическое значение буферных растворов.

Повтор...

Водородный показатель:

$$pH = -\lg (a_{H^+}) \text{ или } pOH = -\lg [H^+]$$

Гидроксильный показатель:

$$pOH = -\lg (a_{OH^-}) \text{ или } pOH = -\lg [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

для любого водного раствора

Определение pH слабой кислоты:

const



при $t^\circ =$

$$K_\delta = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

т.к. $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-]$, то $[\text{H}^+]^2$;

т.к. в слабых электролитах $\alpha < 0,03$, то $[\text{HNO}_2] \approx C_M(\text{HNO}_2)$;

Тогда

$$K_\delta = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_M(\text{HNO}_2)}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_\delta \cdot C_M(\text{к-ты})}$$

а

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

Определение pH слабой кислоты:

Например, определите pH 0,02M раствора азотистой кислоты, если $K_d = 4,3 \cdot 10^{-4}$.

1. Записываем ур-е процесса диссоциации:



2. Определяем средообразующие ионы: H^+

3. Находим концентрацию средообразующих ионов:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_d \cdot C_M} \quad (\text{к-ты})$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,3 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

5. От этой концентрации берем $-\lg$:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,53$$

Определение pH слабого основания:



$$K_{\delta} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

т.к. $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$, то $[\text{OH}^-]^2$ и $[\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_M(\text{NH}_4\text{OH})$;

Тогда

$$K_{\delta} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_M(\text{NH}_4\text{OH})}$$

А

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\delta} \cdot C_M(\text{осн})}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad \text{и} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Определение рН слабого основания:

Например, определите рН 0,5М раствора гидроксида аммония, если $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

1. Записываем ур-е процесса диссоциации:



2. Определяем средообразующие ионы: OH^-

3. Находим концентрацию средообразующих ионов:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_d \cdot C_M(\text{осн})}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-1}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

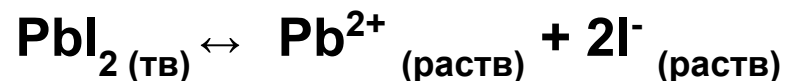
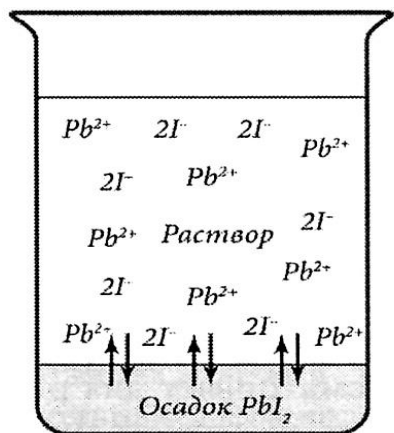
4. От этой концентрации берем -lg

$$\text{рOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 2,52$$

5. Находим рН: $\text{рН} = 14 - \text{рOH} = 11,48$

Произведение растворимости:

Произведение растворимости (ПР) — это произведение равновесных концентраций ионов электролита в **НАСЫЩЕННОМ** растворе, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов.



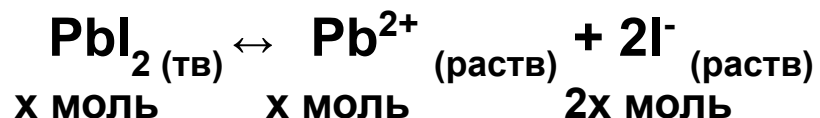
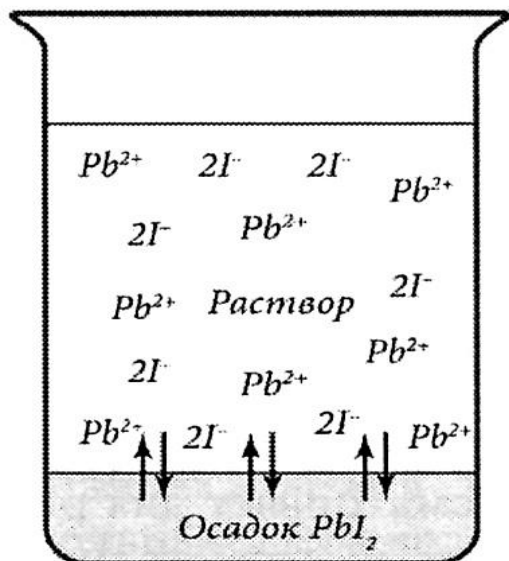
$$K_p = \frac{[Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2}{[PbI_2]} \quad \text{при } t^0 = \text{const}$$

$$ПР(PbI_2) = K_p \cdot [PbI_2] = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2$$

В насыщенном растворе электролита произведение концентраций его ионов, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная при данной температуре.

Произведение растворимости:

Как определить РАСТВОРИМОСТЬ труднорастворимого электролита, зная его ПР?



$$ПР(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 8,6 \cdot 10^{-9} \text{ (из таблицы)}$$

$$ПР(\text{PbI}_2) = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 8,6 \cdot 10^{-9}$$

$$x = [\text{Pb}^{2+}]_{\text{(раств)}} =$$

$$x = [\text{PbI}_2]_{\text{(раств)}} = S(\text{PbI}_2)$$

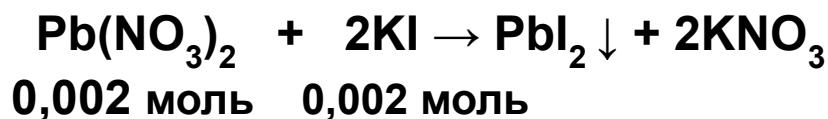
S — растворимость вещества при данной t° .

$$S = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8,6 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Условия выпадения и растворения осадков:

Если в некотором произвольном растворе произведение концентраций (ПК) ионов меньше, чем произведение растворимости (ПР) при данной t° , осадок не образуется. Если больше или равно — образуется.

Например, образуется ли осадок при сливании равных объемов 0,002 М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KI ?



После разбавления в 2 раза 0,001 моль 0,001 моль

Определяем ПК: $\text{ПК} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = 10^{-3} \cdot (10^{-3})^2 = 10^{-9}$

$$10^{-9} < 8,6 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{ПК} < \text{ПР}$$

Следовательно, осадок не образуется.

Определение pH сильных электролитов:

Для сильных электролитов активность средообразующих ионов равна активности самого электролита.

1. Записываем диссоциацию электролита.
2. Определяем средообразующие ионы.
3. Для сильных кислот

$$a_{H^+} = f_a \cdot C_M (\text{кислоты})$$

Для сильных оснований (щелочей)

$$a_{OH^-} = f_a \cdot C_M (\text{основания})$$

4. Берем $-\lg$ от этой величины и находим соответствующий показатель: pH или pOH.

5. Для определения pH щелочи производим еще одно действие:

$$pH = 14 - pOH$$

Определение pH слабого электролита через α :

1. Записываем диссоциацию электролита.
2. Определяем средообразующие ионы.
3. Через α концентрацию средообразующих ионов можно рассчитать так:

Или
$$[OH^-] = \alpha \cdot C_M (\text{осн})$$

$$[H^+] = \alpha \cdot C_M (\text{кислоты})$$

4. Берем $-\lg$ от этой величины и находим соответствующий показатель: pOH или pH.
5. Для определения pH основания производим еще одно действие:

$$pH = 14 - pOH$$

Гидролиз солей.

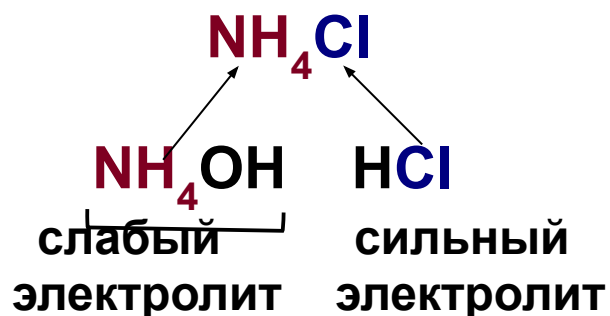
Гидролиз — это взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Типы гидролиза

По катиону	По аниону	По катиону и аниону
Соль образована слабым основанием и сильной кислотой	Соль образована сильным основанием и слабой кислотой	Соль образована слабым основанием и сильной кислотой
NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AlBr_3	NaNO_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	NH_4NO_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$

Гидролиз солей.

Гидролиз по катиону:



Характеристики гидролиза по катиону:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}$$

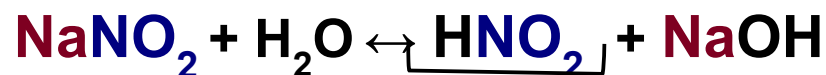
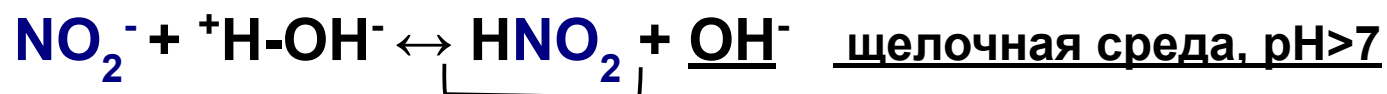
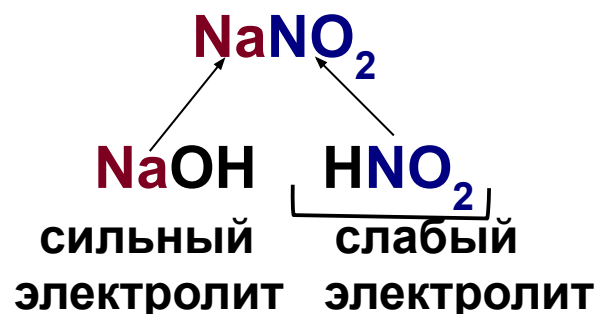
$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+]$$

Гидролиз солей.

Гидролиз по аниону:



Характеристики гидролиза по аниону:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_K}$$

$$\alpha_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{соли}}}}$$

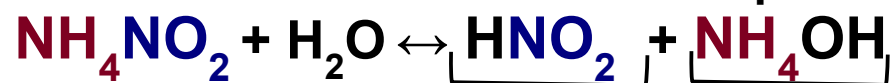
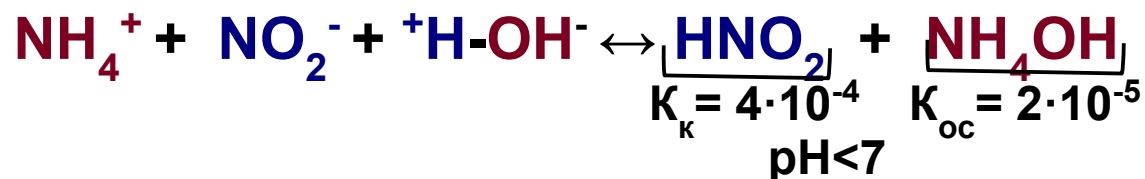
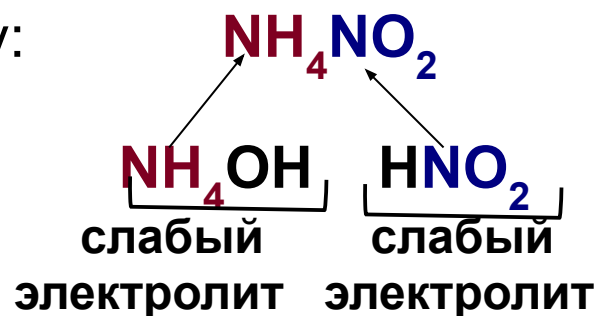
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot C_{\text{соли}}}$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

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

Гидролиз солей.

Гидролиз по катиону и аниону:

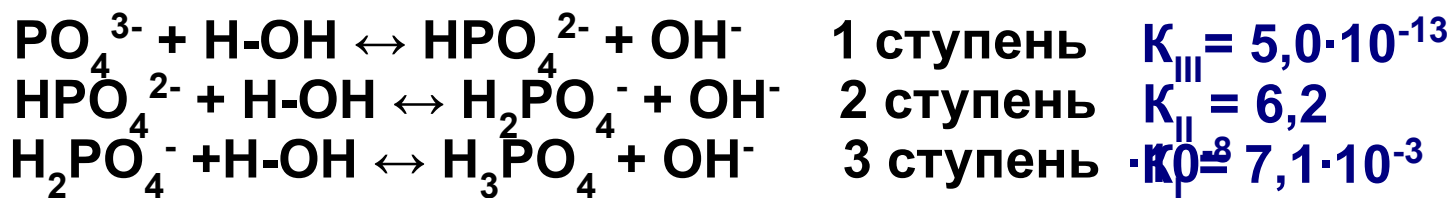
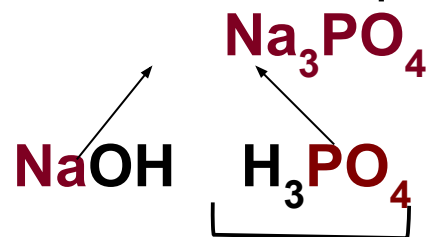


Характеристики гидролиза по катиону и аниону:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_K \boxtimes K_{oc}} \quad \alpha_{\Gamma} = \sqrt{K_{\Gamma}} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_K \boxtimes K_W}{K_{oc}}}$$

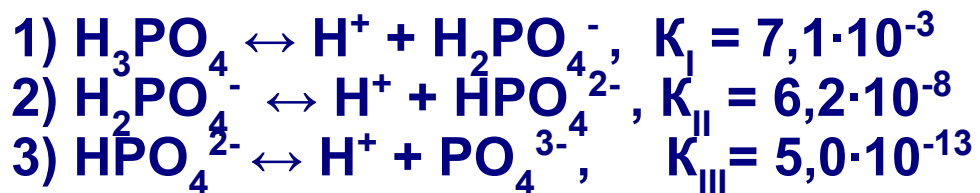
Гидролиз солей.

Гидролиз солей многоосновных кислот происходит ступенчато:



Гидролиз — обратный процесс диссоциации.

Для определения K_{Γ} используем ту из констант диссоциации слабого электролита, которая соответствует гидролизующейся частице:

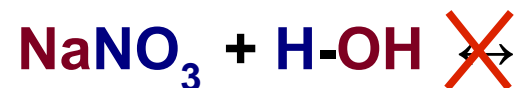


$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_K}$$

Гидролиз солей.

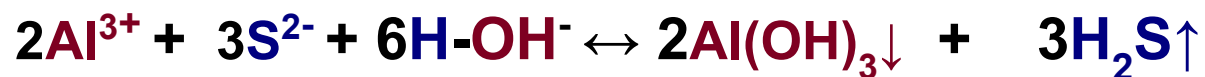
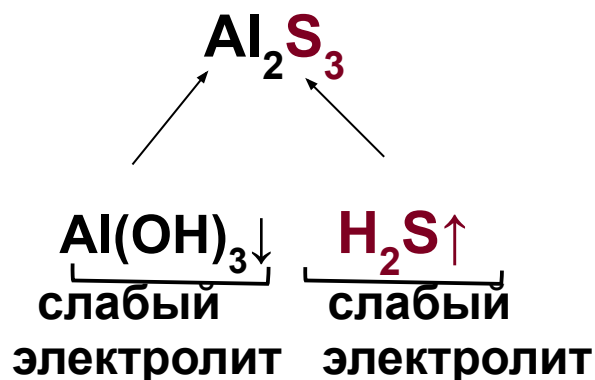
Соли, образованные сильными электролитами, гидролизу не подвергаются.

pH в растворах таких солей равен 7.



Гидролиз солей.

Соли, образованные нерастворимыми основаниями и слабыми летучими кислотами, гидролизуются необратимо:



Буферные растворы.

Буферные растворы — это растворы, поддерживающие определенное значение pH при разбавлении, концентрировании или добавлении небольших количество сильных кислот или щелочей.

Типы буферных растворов		
кислые	щелочные	смеси кислых солей
слабая кислота + соль этой кислоты и сильного основания	слабое основание + соль этого основания и сильной кислоты	смеси солей слабой многоосновной кислоты и сильного основания

Примеры:

Ацетатный буфер	Аммиачный буфер	Фосфатный буфер
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

Вывод формулы для расчета кислотности буфера на примере кислого буфера:

Слабая кислота: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ частичная диссоциация

Сильный электролит: $\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ полная диссоциация

Диссоциация слабой кислоты подчиняется закону действующих масс (ЗДМ) и характеризуется константой равновесия (диссоциации):

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Выразим $[\text{H}^+] = K_d \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$, т.к. $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_M(\text{CH}_3\text{COOH})$
а $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_M(\text{CH}_3\text{COONa})$

Запишем

$$[\text{H}^+] = K_d \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

Уравнение Гендерсона-Хассельбаха

Формулы для расчета кислотности буферных растворов:

Прологарифмировав формулу $[H^+] = K_d \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$

получим

для кислого буфера

$$pH = pK_{\text{кисл}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

для щелочного буфера

$$pOH = pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{основания}}}, \text{ а } pH = 14 - pOH$$

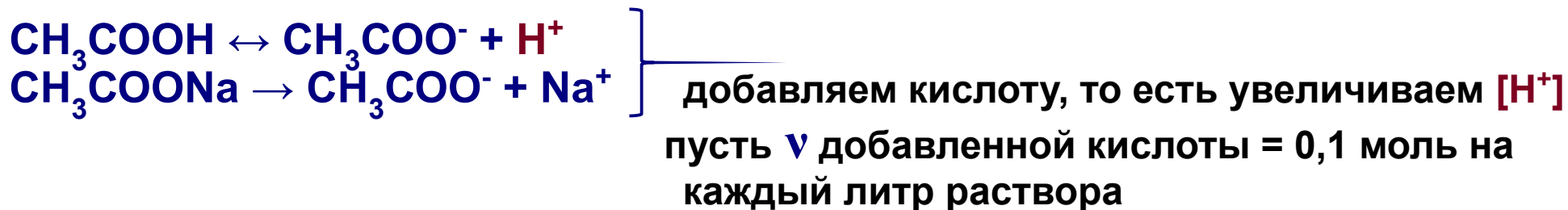
для смеси кислых солей

$$pH = pK_{\text{кисл2}} + \lg \frac{C_{\text{более кислой соли}}}{C_{\text{менее кислой соли}}}$$

* $pK_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{к-ты}}$ или $pK_{\text{осн}} = -\lg K_{\text{осн}}$

Механизм действия буфера

на примере кислого буфера:



Равновесие системы $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ сдвигается влево

Концентрация $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ возрастает на 0,1 моль

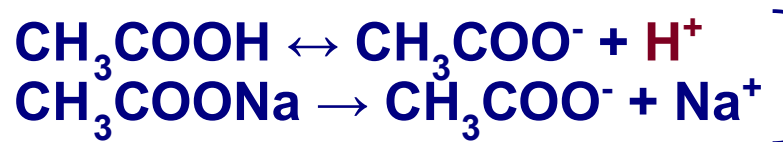
Концентрация $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (то есть соли) пропорционально уменьшается на 0,1 моль

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{соли}} - C_{\text{доб к}^- \text{ ты}}}{C_{\text{кислоты}} + C_{\text{доб к}^- \text{ ты}}}$$

Механизм действия буфера

на примере кислого буфера:

Например, определим pH ацетатного буфера, содержащего по 0,1 моль/л и уксусной кислоты и ацетата натрия.



$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,74$$

Определим pH этого раствора при добавлении к 1 его литру **0,01 моль/л HCl**:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{соли}} - C_{\text{доб к}^- \text{ ты}}}{C_{\text{кислоты}} + C_{\text{доб к}^- \text{ ты}}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,1 - 0,01}{0,1 + 0,01} = 4,65$$

$$\Delta \text{pH} = 0,09$$

Для сравнения: при $C_{\text{м}} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ М}$ её

$$[H^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 2,87$$

При добавлении 0,01 моль/л HCl:

$$[H^+] = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ М} + 10 \cdot 10^{-3} \text{ М} = 1,134 \cdot 10^{-2} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 1,95$$

Механизм действия буфера на примере кислого буфера:

Для сравнения: при $C_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ M}$ её

$$[H^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M} \quad pH = 2,87$$

При добавлении 0,01 моль/л HCl:

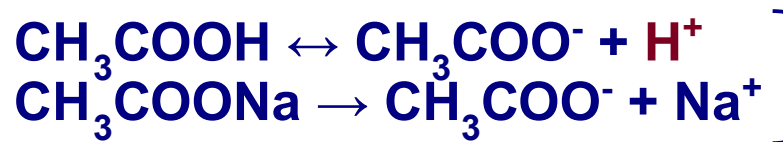
$$[H^+] = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M} + 10 \times 10^{-3} \text{ M} = 1,134 \times 10^{-2} \text{ M} \quad pH = 1,95$$

$$\Delta pH = 0,92$$

Механизм действия буфера

на примере кислого буфера:

Например, определим pH ацетатного буфера, содержащего по 0,1 моль/л и уксусной кислоты и ацетата натрия.



$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,74$$

При добавлении к кислому буферу избытка OH^- равновесие



Сдвигается вправо, т.к.



Концентрация кислоты уменьшается, а концентрация соли возрастает.

При этом $[\text{H}^+]$ изменяется незначительно, т.к. недостаток восполняется за счет диссоциации новых молекул кислоты.

Определим pH этого раствора при добавлении к 1 его литру **0,01 моль/л NaOH**:

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{C_{\text{соли}} + C_{\text{доб щелочи}}}{C_{\text{кислоты}} - C_{\text{доб щелочи}}}$$

$$\text{pH} = 4,74 + \lg \frac{0,1 + 0,01}{0,1 - 0,01} = 4,83$$

$$\Delta \text{pH} = 0,06$$

Механизм действия буфера на примере щелочного буфера:

Разобрать самостоятельно!

Буферная емкость

Буферная емкость — количество сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сдвинуть его pH на единицу.

Зависит:

- от концентрации компонентов буферной системы (чем больше, тем больше);
- от соотношения этих концентраций (чем больше, тем меньше).

Буферная емкость

Например, определить буферную емкость исходного ацетатного буфера по отношению к NaOH:

$$\text{pH}_{\text{исх}} = 4,74$$

После добавления NaOH pH должен возрасти на 1, т.е.

$$\text{pH}_{\text{получ}} = 5,74$$

$$4,74 + \lg \frac{0,1 + x}{0,1 - x} = 5,74$$

x = количество эквивалентов добавленной щелочи = 0,082 моль/л.

Ответ: буферная емкость исходного раствора по NaOH = 0,082 моль/л.

Влияние разбавления на рН буферного на рН буферного раствора

Буферные растворы не изменяют свой рН при разбавлении, т. к. концентрации компонентов системы уменьшаются пропорционально, их соотношение остается постоянным.

Например, определить рН исходного буфера при разбавлении в 100 раз:

$$\text{pH}_{\text{исх}} = 4,74 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,74$$

$$\text{pH}_{\text{получ}} = 4,74 + \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,74$$

Медико-биологическое значение буферных систем

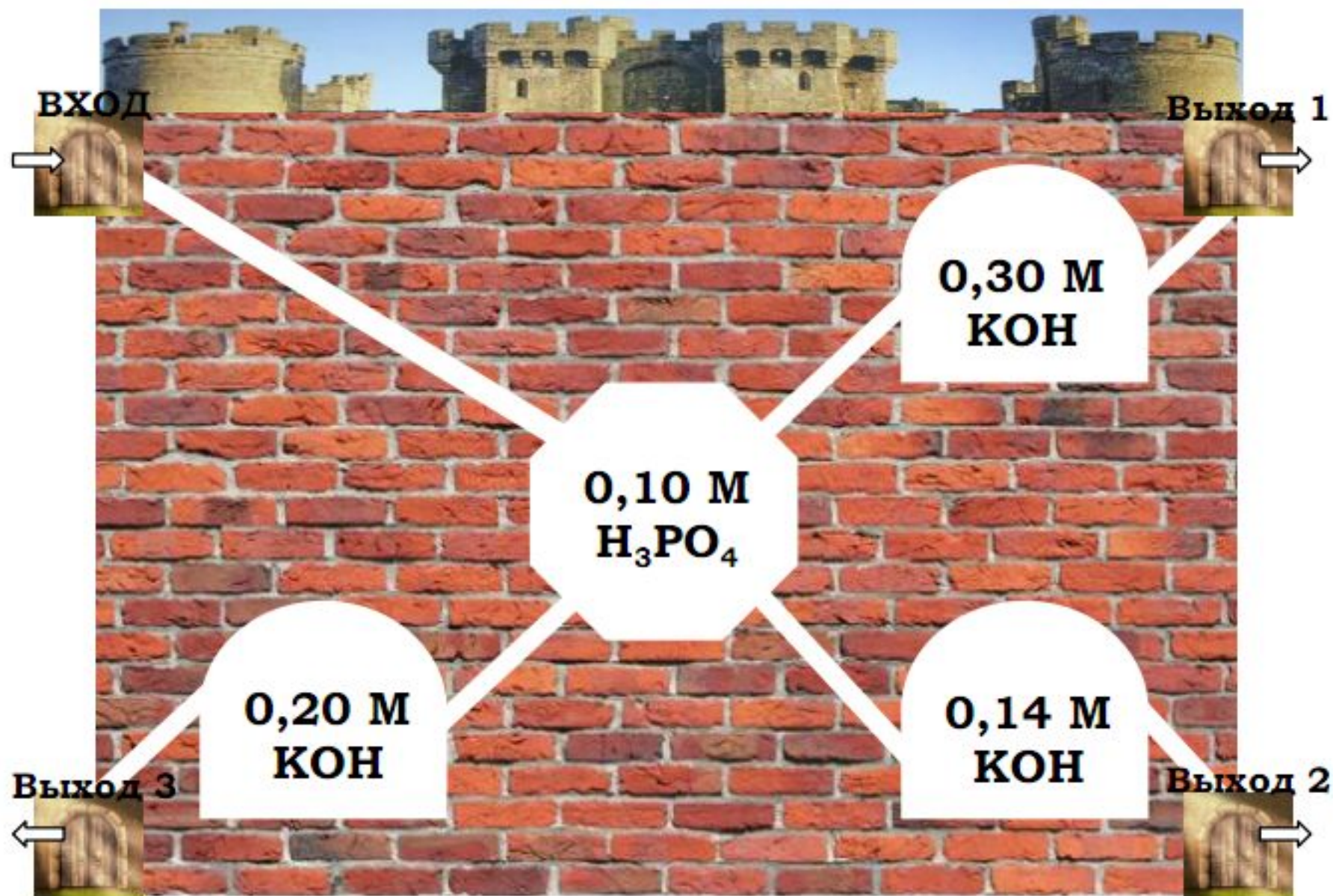
В норме рН крови человека поддерживается в пределах 7,37—7,42.

Изменение рН крови, выходящее за рамки интервала 6,8-7,7, несовместимо с жизнью.

В сутки в организме человека вырабатывается не менее двух литров 0,1 н. HCl.

Гемоглобиновая	}	четыре мощных буферных системы поддерживают реакцию среды организма на постоянном уровне
Белковая		
Бикарбонатная		
Фосфатная		

Схема



Задача 10-3

Химику Колбочкину приснился сон. Он и два его друга попали в сказочное королевство и им предстоит пройти серьезное испытание. Они стоят возле замка, у каждого в руках пустая химическая склянка. В замке четыре комнаты, один вход и три выхода (см. схему замка). Колбочкин с друзьями должны войти в замок и выйти через разные выходы. Каждую комнату они имеют право пройти только один раз. При этом находящийся в ней стражник выливает в их склянки по 10 мл того раствора, который указан для этой комнаты на схеме. Таким образом, на выходе в склянке у каждого из друзей будет по 20 мл раствора неизвестного состава и с неизвестным значением pH. Если Колбочкин и его друзья не рассчитают значения pH своих растворов и не ответят на некоторые другие вопросы, то навсегда останутся в сказочном королевстве и не вернутся домой.

Помогите Колбочкину и его друзьям пройти испытание!