

## ЛЕКЦИЯ по химии «РАСТВОРЫ»

1. Диссоциация воды. рН
2. Теории кислот и оснований
3. Буферные растворы и системы
4. Гидролиз солей

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ

Вода часто рассматривается как неэлектролит. В действительности вода всегда диссоциирует в очень малой степени на ионы по уравнению:



Т.е. является очень слабым электролитом.

Это равновесие характеризуется константой равновесия. На основании ЗДМ состояние равновесия процесса диссоциации воды при 22°C можно записать в виде:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Количество молекул воды, не распавшихся на ионы, по сравнению с количеством продиссоциировавших молекул воды, очень велико,

поэтому изменением концентрации воды можно пренебречь и практически концентрацию воды считают постоянной.

Для таких растворов произведение концентраций протонов и гидроксидов есть величина постоянная. Константа диссоциации воды является величиной постоянной при данной  $t^\circ$  и называется **ионным произведением воды**.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 1000/18 = 1 \cdot 10^{-14}$$

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации водородных и гидроксильных ионов равны:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  г-ион/л.

Значения  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  при повышении температуры возрастают.

В кислой среде увеличивается концентрация ионов водорода ( $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ), в щелочной среде – гидроксид-анионов ( $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ ).

Т.к. концентрации протонов и гидроксидов взаимосвязаны, то для характеристики кислотности среды можно использовать любой из этих параметров – или активность ионов водорода или активность ионов гидроксидов. По международному договору используют активность ионов водорода.

На практике для удобства используют чаще **водородный показатель (рН)**, который определяется формулой: это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad \text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

Соответственно, в зависимости от величины рН различают три типа кислотности среды: нейтральная среда  $\text{pH} = 7$ ; кислая  $\text{pH} < 7$  (0-7); щелочная  $\text{pH} > 7$  (7-14).

Например, рН дождевой воды - 5,5; морской – 8,0; крови – 7,35; лимонного сока – 2,5.

Концентрация ионов водорода в растворе является важным показателем, учет которого необходим в физико-химических, биохимических, геохимических исследованиях. Определить pH раствора можно различными методами, самыми удобными и быстрыми являются *электрохимические методы* (на основе измерения ЭДС на милливольтметре-ионометре соответствующих цепей, содержащих водородный электрод).

Для приблизительного определения pH используют **индикаторы** – вещества, изменяющие окраску в зависимости от pH среды. Например, лакмус, фенолфталеин. Индикаторным методом нельзя определить pH мутных и окрашенных растворов. Все индикаторы являются слабыми электролитами (слабыми органическими кислотами), у которых цвет нейтральной и заряженной (ионизированной) форм различен, а диссоциация протекает по уравнению:

$\text{HInd} = \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ , где **HInd** – нейтральная форма (окраска 1); **Ind<sup>-</sup>** - ионизированная, заряженная форма (окраска 2).

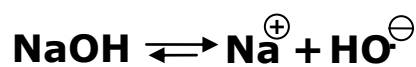
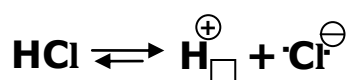
Индикатор	Цвет индикатора в различных средах		
	<i>Кислая</i> (окраска 1)	<i>Нейтральная</i> (переходная форма)	<i>Щелочная</i> (окраска 2)
Метиловый оранжевый	Красный	Оранжевый	Желтый
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий

## ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Понятие «кислота» и «основание» применяют по отношению к двум типам соединений, обладающих противоположными свойствами. Существует несколько теорий кислот и оснований.

### 1. Теория С. Аррениуса

Согласно ей, **кислота** – это вещество, способное при растворении в воде, диссоциировать с образованием катиона водорода ( $\text{H}^+$ ). **Основание** – это вещество способное при растворении в воде, диссоциировать с образованием гидроксильного аниона.



Но эта теория не объясняет, например, почему аммиак также обладает основными свойствами.

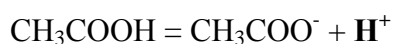
### 2. Теория Бренстеда-Лоури

В 1923г. И. Бренстед и Т. Лоури предложили общую протеолитическую (протонную) теорию кислот и оснований. Согласно ей кислотно-основные свойства основаны на отщеплении протона.

Согласно этой теории понятиям кислота и основание отвечают следующие определения:

**Кислота** – молекула или ион, способные отдавать катион водорода (донор протона).

**Основание** – молекула или ион, способные принимать катион водорода (акцептор протона).



Кислота может отщепить протон только в присутствии основания. Основание может принять протон только в присутствии кислоты.

Т.е., между кислотами и основаниями существует диалектическое единство. Они являются противоположностями, взаимодействующими между собой.

Теория Бренстеда-Лоури объясняет, почему основными свойствами обладает вода и аммиак.



В молекуле воды имеется две связи, образованные по обменному механизму, за счет двух неспаренных электронов, так же у атома кислорода есть две неподеленные пары электронов, что обуславливает основные свойства воды (кислород может образовать связь с протоном по донорно-акцепторному механизму, т.е. принять протон). Связь О-Н полярна (т.к., кислород более электроотрицателен, чем водород), поэтому от молекулы воды может отщепляться протон, что обуславливает кислотные свойства воды (как донора протонов). Т.о., вода проявляет амфотерные свойства (в присутствии сильной кислоты вода ведет себя как основание, а присутствии сильного основания – как кислота).

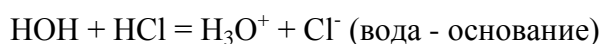
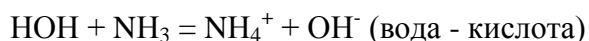
Молекула аммиака тоже проявляет амфотерные свойства: за счет неподеленной электронной пары азота аммиак является основанием (акцептором протона); а т.к. связь N-H полярна (за счет большей электроотрицательности азота), то протон может отщепляться (донор протона).

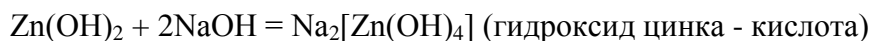
**Т.о.**, любое соединение, если в его составе присутствуют атомы водорода, является кислотой Бренстеда-Лоури, необходимо только подобрать соответствующее основание, которое оторвет у него протон.

Почти все реакции, протекающие в живых организмах, являются процессами кислотно-основного взаимодействия.

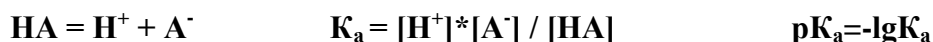
**Амфолиты** - молекула или ион, способные отдавать и присоединять катион водорода, и следовательно вступать в реакции, характерные и для кислот, и для оснований.

Например, молекула вода в присутствии сильных кислот ведет себя как основание, а с сильными основаниями – как кислота:





Сила кислоты и основания характеризуется константой кислотности ( $K_a$ ) или показателем кислотности  $pK_a$ . Величины их рассчитаны и приводятся в соответствующих справочниках.



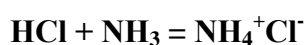
Чем слабее кислота, тем больше значение ее  $pK_a$ .

Значение  $pK_a$  равно значению  $pH$  водного раствора, в котором данный электролит ионизирован на 50%.

### 3. Электронная теория Льюиса

**Кислота** – молекула или ион - акцептор электронной пары (имеет свободную орбиталь).

**Основание** – молекула или ион - донор электронной пары.



Основание образует донорно-акцепторную связь со свободной орбиталью другого соединения – кислоты.

Классификация кислот:

- 1) протонные (кислоты Бренстеда-Лоури);
- 2) апротонные ( $\square\text{AlCl}$ ;  $\square\text{BF}$  – кислоты Льюиса).

Протонные кислоты изменяют окраску индикатора, имеют кислый вкус; кислоты Льюиса эти свойства не проявляют.

### 4. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)

Разработана Пирсоном, является развитием теории Льюиса (понятие кислоты и основания те же).

По теории ЖМКО кислота, имеющая свободную орбиталь в близком к ядру квантовом слое (1-м или 2-м), является **жесткой кислотой** (например,  $\square\text{H}^+$ ). Кислота, имеющая свободную орбиталь в квантовом слое, удаленном от ядра (3-ем и далее) – является **мягкой кислотой** ( $\square\text{Ag}^+$ ).

Основания, имеющие неподеленную электронную пару в близком к ядру квантовом слое (1-ом или 2-ом) – это **жесткие основания** ( $:\text{H}^-$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{HOH}$ ). Основания, имеющие неподеленную электронную пару в удаленном от ядра квантовом слое (1-м, 2-м) – **мягкие основания** ( $:\text{I}^-$ ).

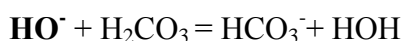
Жесткие кислоты легче взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие основания – с мягкими кислотами. Это объясняется тем, что происходит перекрытие сопоставимых по радиусу атомных орбиталей. При этом выделяется больше энергии, чем при взаимодействии атомных орбиталей с разными атомными радиусами.

## БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И СИСТЕМЫ

В самом широком смысле буферными называются системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава. Буферные растворы могут быть кислотно-основными – поддерживают постоянное значение рН при введении кислот или оснований; окислительно-восстановительными – сохраняют постоянными потенциал системы при введении окислителей и восстановителей.

*Буферные растворы* представляют собой сопряженную равновесную кислотно-основную пару – растворы слабых кислот или оснований в присутствии их солей. рН таких растворов мало изменяется при разбавлении и добавлении к ним извне небольших количеств сильной кислоты или щелочи (но до определенного предела). Это происходит за счет связывания добавляемых ионов  $H^+$  или  $OH^-$  соответствующими компонентами буферной системы с образованием мало диссоциирующих соединений.

Например, гидрокарбонатная буферная система:  $HCO_3^-/H_2CO_3$ . Является одной из основных в живых организмах и поддерживает нормальные значения рН крови = 7,4, несмотря на образование в процессе метаболизма значительного количества органических кислот и оснований (например, молочной кислоты при мышечной работе).



## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РЕАКЦИИ

### Гидролиз

Растворение веществ сопровождается химическим взаимодействием их с растворителем. Реакции взаимодействия между составными частями молекул растворителя (воды) и растворенного вещества называются **гидролизом**. Гидролизу подвергаются химические соединения многих классов: углеводы, белки, но чаще рассматривают гидролиз солей.

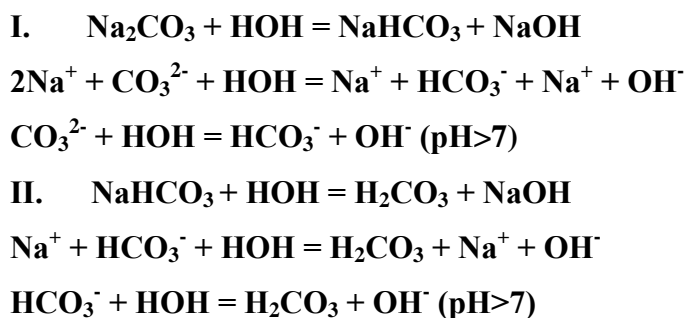
Процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого образуется малодиссоциирующее вещество и изменяется рН раствора **называется гидролизом солей**. Это обратимый процесс. Протекает ступенчато.

Характеристикой гидролиза является **степень гидролиза ( $\alpha$ )** – это отношение числа гидролизированных молекул соли к общему числу молекул в растворе, выраженное в процентах. Эта величина возрастает при повышении температуры и разбавлении.

Различают 4 случая гидролиза солей:

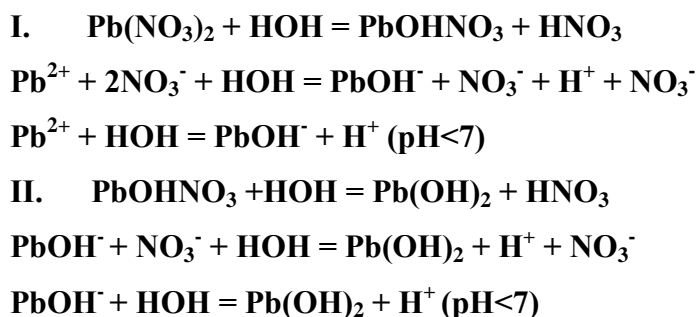
**1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой.** При этом катионы водорода воды связываются с кислотным остатком соли в малодиссоциирующую слабую кислоту. В результате возрастает количество гидроксид-анионов и рН раствора растет (становится щелочной).

Например, гидролиз карбоната натрия (соль, образованная сильным основанием NaOH и слабой угольной кислотой H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):



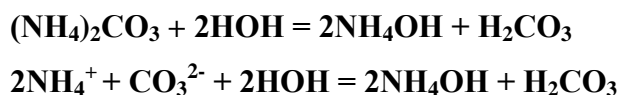
**2. Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой.** При этом гидроксид-анионы воды связываются с катионом соли в слабо диссоциирующее основание. В результате возрастает количество катионов водорода, pH уменьшается (становится кислой).

Например, гидролиз нитрата свинца (соль, образованная слабым основанием Pb(OH)<sub>2</sub> и сильной азотной кислотой HNO<sub>3</sub>):



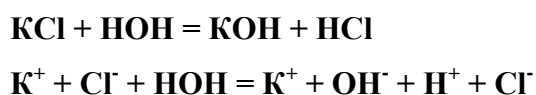
**3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.** При этом связываются и гидроксид-анионы, и катионы водорода воды, что сдвигает равновесие ее диссоциации; pH будет нейтральным.

Например, гидролиз карбоната аммония (соль, образованная слабым основанием NH<sub>4</sub>OH и слабой угольной кислотой H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):



**4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием** не подвергаются гидролизу, т.к. при их взаимодействии с водой слабые электролиты не получаются. pH в растворах этих солей равно 7 (нейтрально).

Например, гидролиз хлорида калия (соль образованная сильным основанием KOH и сильной соляной кислотой HCl):



## ЗАДАЧИ

1. Определить pH водного раствора серной кислоты с концентрацией 0,02 моль/л

Решение:

т.к.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе диссоциирует полностью (сильный электролит):

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ , то концентрация ионов  $\text{H}^+$  будет равна:  $[\text{H}^+] = \alpha \cdot c \cdot 2$ , где  $\alpha$  – степень диссоциации (доля молекул, подвергшихся диссоциации, у серной кислоты = 1);  $c$  – концентрация раствора.

Т.о.,  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 0,02 \cdot 2 = 0,04$  моль/л.

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,04 = -\lg 4 \cdot 10^{-2} = -\lg 4 - \lg 10^{-2} = -0,6 + 2 = 1,4$

Исходя из равенства:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , следует, что  $\text{pOH} = 14 - 1,4 = 12,6$

2. Рассчитать молярную концентрацию раствора соляной кислоты, если pH раствора = 1,85.

Решение:

Т.к.  $\text{pH} = 1,85$ , следовательно  $-\lg[\text{H}^+] = 1,85$ ;  $\lg[\text{H}^+] = -1,85 = 2,15$  (т.е.  $-2 + 0,15 = -1,85$ ).  
Отсюда  $[\text{H}^+] = 1,4 \cdot 10^{-2}$ .

т.к.  $\text{HCl}$  является сильной одноосновной кислотой, то  $[\text{HCl}] = 1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

*Лектор – доцент каф. химии Кузнецова Н.С.*

*Консультации: тел. 8(3022)41-71-22*

*E-mail: kns8433@mail.ru*