

Лекция №8

план

- Автопротолиз воды.
- Понятие рН растворов.
- Индикаторы.
- Гидролиз солей. Типы гидролиза.

Электролитическая диссоциация воды

Вода типичный амфолит:



Автопротолиз – реакции, в которых одна и та же молекула растворителя может вести себя как и кислота, и как основание.

Константа диссоциации воды равна:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ при } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^\circ \text{C}$$

Произведение равновесных концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде и разбавленных водных растворах (при постоянной температуре) есть величина постоянная – ионное произведение воды (K_B).

Ионное произведение воды

- При увеличении температуры K_B значительно возрастает:

t, °C	0	18	25	30	50	60
$K_B \cdot 10^{-14}$	0,113 9	0,5702	1,0008	1,469	5,474	9,614

Ионное произведение воды

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ при } 25 \text{ }^\circ \text{C}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

- **В *кислых* растворах :**

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-], \text{ т.е. } [\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

- **В *щелочных* растворах:**

$$[\text{OH}^-] > [\text{H}^+], \quad [\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Водородный показатель pH

- Для удобства вместо значений $[H^+]$ используют водородный показатель pH.
- ***Водородный показатель есть отрицательный десятичный логарифм числового значения молярной концентрации ионов водорода:***

$$pH = -\lg[H^+]$$

- По аналогии используют *гидроксильный показатель (pOH)*:

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

Поскольку при 25 °C $K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$,
то

$$pH + pOH = -\lg K_B$$

$$pH + pOH = -\lg 1 \cdot 10^{-14} = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

Водородный показатель pH

Величина pH используется как мера кислотности, нейтральности или щёлочности водных растворов:

- в **кислой** среде $\text{pH} < 7$,
- в нейтральной среде $\text{pH} = 7$,
- в **щелочной** среде $\text{pH} > 7$.

Расчет равновесной концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$

1.Пример,

концентрация ионов H^+ в 0,001М р-ре HCl равна $[H^+]=0,001$ моль/л,

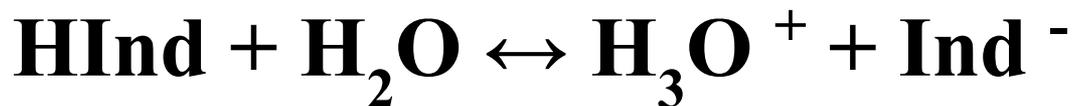
Концентрация OH^- в 0,01М растворе NaOH равна $[OH^-]=0,01$ моль/л.

2. Если концентрация ионов водорода в растворе равна 10^{-3} г-ион/л, реакция среды кислая, величину $[OH^-]$ в таком растворе можно рассчитать из уравнения ионного произведения воды:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ г-ион/л, следовательно,}$$
$$[OH^-] = 10^{-14}/[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ г-ион/л.}$$

При этом $pH=3$, а $pOH=11$

Уравнение диссоциации кислотных индикаторов:

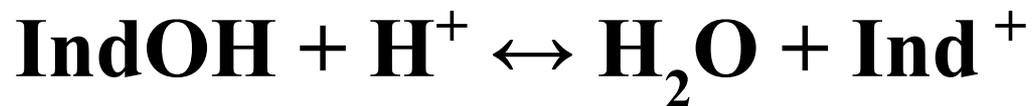


Донор
протона

Окраска 1

Окраска 2

Уравнение диссоциации основных индикаторов:



Акцептор
протона

Окраска 1

Окраска 2

Индикаторы

Интервал индикатора - область значений рН, в которой становится видимым изменение окраски индикатора.

- Обычно стараются подобрать индикатор с узким интервалом перехода (не более двух единиц рН).

Индикатор	Цвет индикатора в различных растворах		
	кислый р-р	нейтральный р-р	щелочной р-р
Метиловый оранжевый	красный рН < 3,1	оранжевый 3,1 < рН < 4,4	желтый рН > 4,4
Лакмус	красный рН < 5	фиолетовый 5 < рН < 8	синий рН > 8
Фенолфталеин	бесцветный рН < 5	бледно-малиновый	малиновый рН > 9,8

Универсальный индикатор



Широко применяются смеси индикаторов, позволяющие определить значение **pH** растворов в большом диапазоне концентраций (1-10; 0-12). Растворами таких смесей - «универсальных индикаторов» обычно пропитывают полоски

pH-метры

- Наиболее точным методом определения pH является **потенциометрический**, основанный на измерении зависимости потенциала электрода от концентрации ионов водорода в исследуемом растворе.



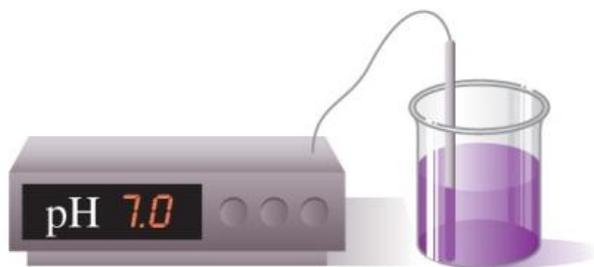
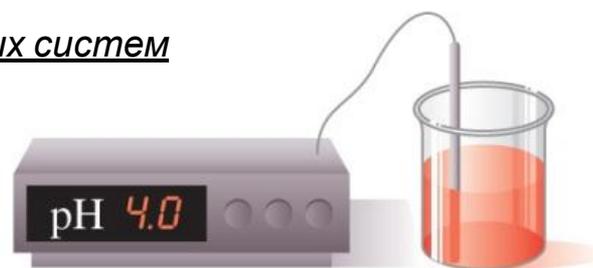
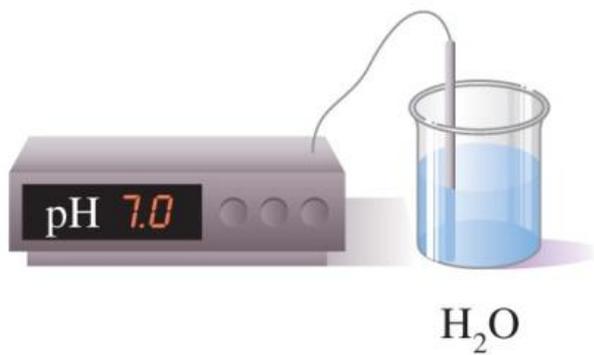
I-метры



Буферными системами (буферами)

- называют растворы, обладающие свойством достаточно стойко сохранять постоянство концентрации ионов водорода как при добавлении кислот или щелочей, так и при разведении.

Классификация буферных систем



Буферный
раствор



Классификация буферных систем

<p>Кислотные – состоят из слабой кислоты и соли этой кислоты, образованной сильным основанием.</p>	<p>Ацетатный буфер: CH_3COOH CH_3COONa</p> <p>Гидрокарбонатный буфер: H_2CO_3 NaHCO_3</p>
<p>Основные – состоят из слабого основания и соли этого основания, образованной сильной кислотой.</p>	<p>Аммиачный буфер: NH_4OH NH_4Cl</p>
<p>Солевые – состоят из гидрофосфата и дигидрофосфата Na или K.</p>	<p>Фосфатный буфер: роль слабой к-ты NaH_2PO_4 Na_2HPO_4</p>

Гидролиз солей

При растворении солей в воде происходит не только **диссоциация** на ионы и **гидратация** этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого (**гидролиз**).

Гидролиз солей – это **взаимодействие солей с водой**

В результате гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^-

- При этом **изменяется рН раствора.**

Гидролизу подвергаются:

- Катион слабого основания
 Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Bi^{3+} и др.

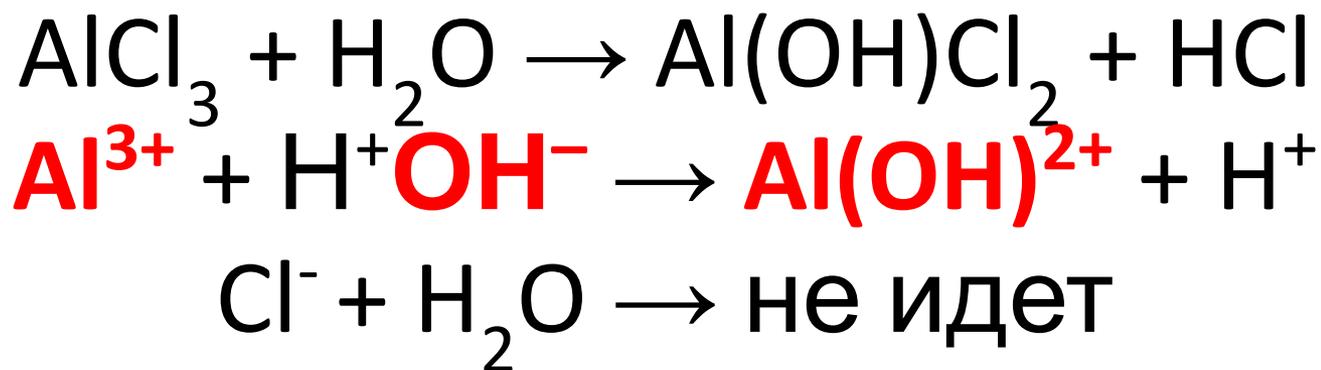
- Анион слабой кислоты
 CO_3^{2-} ; SO_3^{2-} ; NO_2^- ; CN^- ; S^{2-} и др.

Гидролизу **НЕ** подвергаются:

- Катион сильного основания
Na⁺; Ca²⁺; K⁺ и др.
- Анион сильной кислоты
Cl⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; и др.

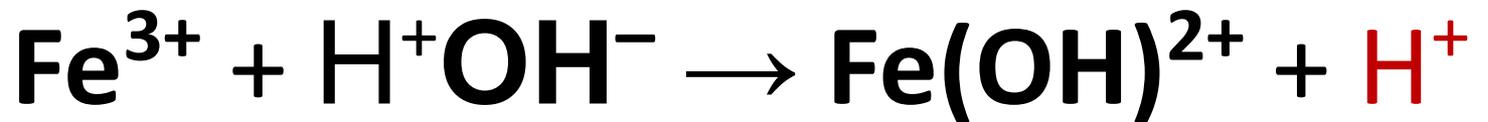
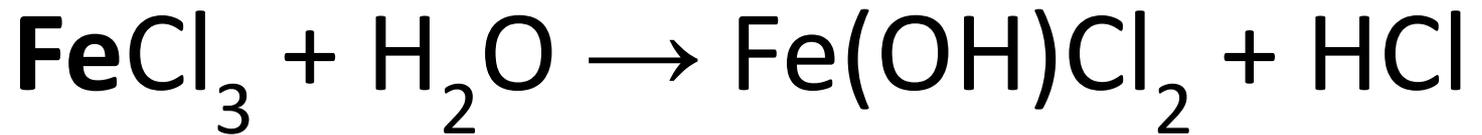
1) Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты

Проходит по катиону, при этом pH раствора уменьшится.



среда кислая pH < 7

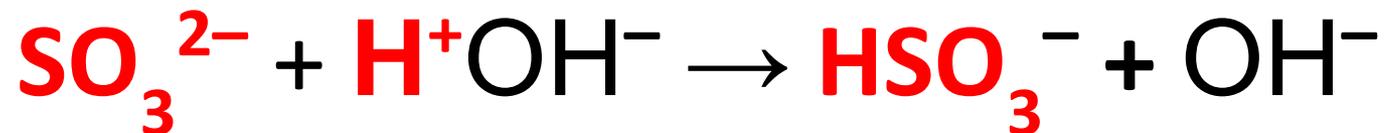
ПРИМЕР гидролиза по катиону



среда кислая $\text{pH} < 7$

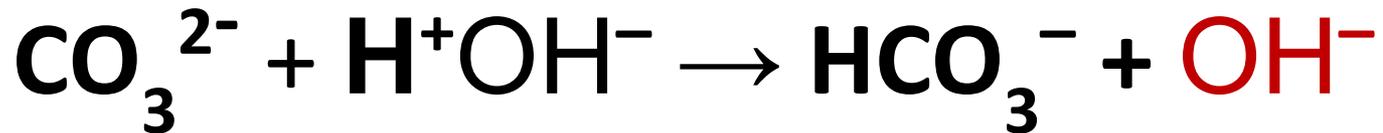
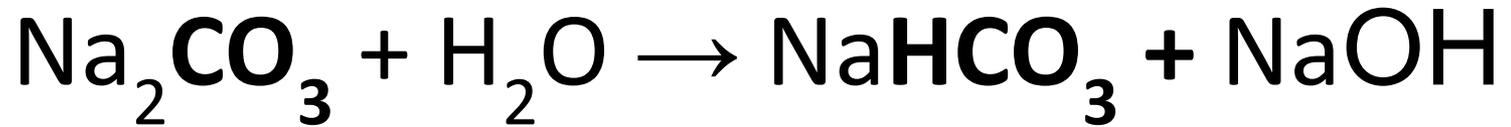
2) Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания

Проходит **по аниону**, при этом может образоваться слабая кислота или кислая соль. **pH раствора увеличится.**



среда щелочная $\text{pH} > 7$

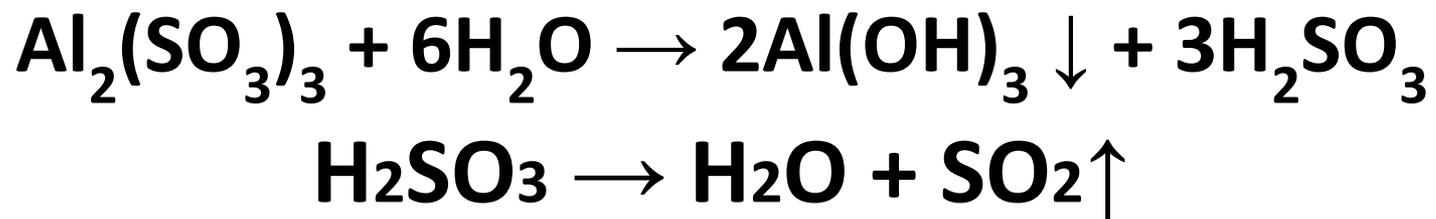
ПРИМЕР гидролиза по аниону:



среда щелочная $\text{pH} > 7$

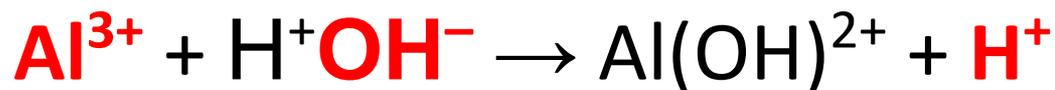
3) Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания

Проходит **полностью**; р \square 7 :

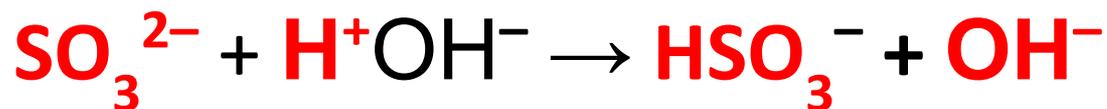


Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания

Реакция в этом случае идет до конца, так как при гидролизе катиона образуется H^+ :



при гидролизе аниона – OH^- :



далее происходит образование из них H_2O (с выделением энергии), что и смещает **равновесие гидролиза вправо.**

4) Гидролиз соли сильного основания и сильной кислоты



Закономерности гидролиза разбавленных растворов солей:

Протекает:

- Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты
- Гидролиз соли слабой кислоты и сильного основания
- Гидролиз соли слабой кислоты и слабого основания

Не протекает:

- Гидролиз соли **сильного основания и сильной кислоты**

Определение среды в растворах солей

Индикаторы в разных средах

- <https://goo.gl/gkh7ip>
- Определение среды в растворах солей
<https://goo.gl/eSj2XS>
- <https://goo.gl/LUpBxX>

Количественные характеристики гидролиза

- Степень гидролиза α_G (доля гидролизованных единиц)
- Константа гидролиза - K_G .

$$\alpha_G = \sqrt{\frac{K_G}{C}}$$

Степень гидролиза

- **Степень гидролиза α_{Γ}** – показатель глубины протекания гидролиза
- На степень гидролиза **влияют**:
 - 1) природа соли**
 - 2) концентрация раствора** (чем меньше концентрация, тем сильнее гидролиз)
 - 3) температура** (чем выше температура, тем сильнее гидролиз)
 - 4) pH среды**

Константа гидролиза

K_g характеризует способность соли подвергаться гидролизу: чем больше константа гидролиза, тем сильнее протекает гидролиз.

Для соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

$$K_g = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кислоты}}}$$

Для соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием:

$$K_g = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{основания}}}$$

Для соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием,

$$K_g = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{основания}} \cdot K_{\text{кислоты}}}$$

