

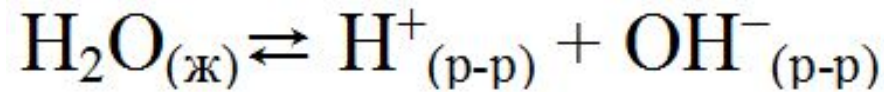


Кафедра общей и медицинской химии

Шкала рН

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Вода – **слабый** электролит и диссоциирует согласно уравнению:



Константа диссоциации этого равновесия называется **ионным произведением воды** K_w [w – первая буква *water* – вода (англ.)] и, в соответствии с ЗДМ для равновесия, имеет следующее выражение ([...] – равновесные концентрации ионов; равновесная концентрация **жидкости** $[\text{H}_2\text{O}]$ не входит в него):

$$K_w = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{1} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Наряду с K_w используют **показатель ионного произведения** $\text{p}K_w$

$$\text{p}K_w \equiv -\lg K_w$$

Диссоциация – эндотермический процесс => K_w растет с повышением температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	K_w	pK_w
0	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,93
20	$6,9 \cdot 10^{-15}$	14,96
25	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
37	$2,5 \cdot 10^{-14}$	13,60
50	$5,5 \cdot 10^{-14}$	13,27
100	$5,1 \cdot 10^{-13}$	13,29

По умолчанию температуру принимают равной $25\text{ }^\circ\text{C}$, а $K_w = 10^{-14}$. В любом водном растворе $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ обратно пропорциональны друг другу. Чем больше в растворе ионов H^+ , тем меньше в нем ионов OH^- , и наоборот. Соотношение концентраций этих ионов и определяет среду водного раствора.

В нейтральной среде:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

В кислой среде:

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

В щелочной среде:

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

В соответствии с принципом Ле Шателье, при добавлении катионов водорода или гидроксид-ионов равновесие диссоциации воды **смещается влево.**

Для количественной характеристики среды раствора используют водородный и гидроксидный показатели.

Водородный показатель рН («пэ-аш») – взятый с обратным знаком десятичный логарифм равновесной молярной концентрации (моль/л) катионов водорода (точнее, их активности).

$$\text{pH} \equiv -\lg [\text{H}^+] \Leftrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{или}$$

$$\text{pH} \equiv -\lg a(\text{H}^+) \Leftrightarrow a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$$

Гидроксидный показатель рОН («пэ-о-аш») – это взятый с обратным знаком десятичный логарифм равновесной молярной концентрации (моль/л) гидроксид-ионов (точнее, их активности).

$$\text{pOH} \equiv -\lg [\text{OH}^-] \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad \text{или}$$

$$\text{pOH} \equiv -\lg a(\text{OH}^-) \Leftrightarrow a(\text{OH}^-) = 10^{-\text{pOH}}$$

Интервал изменения обоих показателей равен примерно **(-1 ÷ 15)** (при комнатной температуре).

Соотношение между рН и рОН:

$$\lg K_w = \lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -\text{pH} + (-\text{pOH}),$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14 \quad (\text{при } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$



Система	pH
Дождевая вода	5,5 ÷ 6,0
Морская вода	8,0 ± 0,5
Торфяная вода	4,5 ± 1,0
Сок огуречный	6,9 ± 0,2
Сок яблочный	3,5 ± 1,0
Сок лимонный	2,5 ± 0,5
Кровь человека	7,35 ± 0,08
Молоко	6,6 ÷ 6,9

Для идеально чистой воды $pH = 7$
 Дождевая вода имеет $pH \approx 5,5 - 6,0$ за счет растворенного CO_2 .

Значения pH физиологических жидкостей

Среда	Вероятное значение pH	Возможные колебания
Желудочный сок	1,65	0,9-2,0
Желчь печеночная	7,35	6,2-8,5
Желчь пузырная	6,8	5,6-8,0
Кровь (плазма)	7,36	7,25-7,44
Моча	5,8	5,0-6,5
Пот	7,4	4,2-7,8
Слезная жидкость	7,7	7,6-7,8
Слюна	6,75	5,6-7,9
Спинномозговая жидкость	7,6	7,35-7,80
Сок верхнего отдела толстого кишечника	6,1	-
Сок поджелудочной железы	8,8	8,6-9,0
Сок тонкого кишечника	6,51	5,07-7,07

Наличие белкового буфера в составе слез поддерживает pH в пределах физиологической нормы!

Расчет равновесных концентраций катионов водорода $[H^+]$ и гидроксид-ионов $[OH^-]$, pH и pOH в растворах кислот и оснований.

1. Раствор сильной кислоты H_yAn ($y = 1, 2$).

$$[H^+] = y \cdot \frac{c + \sqrt{c^2 + 4 \cdot K_w / y^2}}{2},$$

где c – концентрация кислоты, моль/л; K_w – ионное произведение воды; y – основность кислоты.

В 10^{-7} М растворе HI

$$[H^+] = 1 \cdot \frac{10^{-7} + \sqrt{(10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14} / 1^2}}{2} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

При $c > 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л используют более простое уравнение:

$$[H^+] = y \cdot c$$

$$pH = -\lg [H^+]; \quad pOH = 14 - pH; \quad [OH^-] = 10^{-pOH} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

Найти $[H^+]$, рН, рОН, $[OH^-]$ в 0,005 М растворе H_2SO_4 .

$$[H^+] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л}; \text{ рН} = -\lg 0,01 = 2;$$
$$\text{рОН} = 14 - 2 = 12; [OH^-] = 10^{-12} \text{ моль/л}.$$

2. Раствор сильного основания $M(OH)_x$ ($x = 1, 2$).

$$[OH^-] = x \cdot \frac{c + \sqrt{c^2 + 4 \cdot K_w / x^2}}{2},$$

где c – концентрация щелочи, моль/л; x – кислотность щелочи.

В $3 \cdot 10^{-7}$ М растворе $Ba(OH)_2$

$$[OH^-] = 2 \cdot \frac{3 \cdot 10^{-7} + \sqrt{(3 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14} / 2^2}}{2} = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

При $c > 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л используют более простое уравнение:

$$[OH^-] = x \cdot c$$

$$\text{рОН} = -\lg [OH^-]; \quad \text{рН} = 14 - \text{рОН}; \quad [H^+] = 10^{\text{рН} - 14} = \frac{K_w}{[OH^-]}.$$

Найти $[H^+]$, рН, рОН, $[OH^-]$ в 0,03 М растворе КОН.

$$[OH^-] = 1 \cdot 0,03 = 0,03 \text{ моль/л}; \text{ рОН} = -\lg 0,03 = 1,52;$$
$$\text{рН} = 14 - 1,52 = 12,48; [H^+] = \frac{10^{-14}}{0,03} = 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

3. Раствор слабой кислоты, константа диссоциации которой равна K_a (если основность кислоты больше 1, то используется константа I-ой степени диссоциации $K_{a,1}$).

$$[H^+] = \frac{\sqrt{K_a^2 + 4 \cdot K_a \cdot c} - K_a}{2}$$

В 0,05 М растворе H_3PO_4 ($K_{a,1} = 7,2 \cdot 10^{-3}$)

$$\frac{c}{K_{a,1}} = \frac{0,05}{7,2 \cdot 10^{-3}} = 6,9 < 100.$$

$$[H^+] = \frac{\sqrt{(7,2 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05} - 7,2 \cdot 10^{-3}}{2} = 0,019 \text{ моль/л.}$$

При $c/K_a > 100$ используют более простое уравнение:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_a - \lg c)$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Найти $[\text{H}^+]$, pH, pOH, $[\text{OH}^-]$ в 0,3 М растворе HCOOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$).

$$\frac{c}{K_a} = \frac{0,3}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 1667 > 100.$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,3} = 0,0073 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg 0,0073 = 2,13; \quad \text{pOH} = 14 - 2,13 = 11,87;$$
$$[\text{OH}^-] = 10^{-11,87} = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}.$$

4. Раствор слабого основания, константа диссоциации которой равна K_b (если кислотность основания больше 1, то используется константа I-ой степени диссоциации $K_{b,1}$).

$$[\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{K_b^2 + 4 \cdot K_b \cdot c} - K_b}{2}$$

В 0,06 М растворе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{OH}$ ($K_b = 9,5 \cdot 10^{-4}$)

$$\frac{c}{K_b} = \frac{0,06}{9,5 \cdot 10^{-4}} = 63 < 100.$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{\sqrt{(9,5 \cdot 10^{-4})^2 + 4 \cdot 9,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,06} - 9,5 \cdot 10^{-4}}{2} = 0,0071 \text{ моль/л.}$$

При $c/K_b > 100$ используют более простое уравнение:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \Leftrightarrow \text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_b - \lg c)$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}; \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}.$$

Найти $[\text{H}^+]$, pH, pOH, $[\text{OH}^-]$ в 0,07 М растворе $(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$ ($\text{p}K_b = 4,20$).

$$K_b = 10^{-4,20} = 6,3 \cdot 10^{-5}; \quad \frac{c}{K_b} = \frac{0,07}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 1111 > 100.$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \cdot (4,20 - \lg 0,07) = 1,52; \quad \text{pH} = 14 - 1,52 = 12,48;$$
$$[\text{OH}^-] = 10^{-1,52} = 0,030 \text{ моль/л}; \quad [\text{H}^+] = 10^{-12,48} = 3,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}.$$

5. Раствор смеси двух слабых кислот, константы диссоциации которых равны K_a^1 и K_a^2

$$[\text{H}^+] = \sqrt{c_1 \cdot K_a^1 + c_2 \cdot K_a^2},$$

где c_1 и c_2 – молярные концентрации кислот, моль/л.

Найти $[\text{H}^+]$ и pH раствора, содержащего 0,2 моль/л НСООН ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) и 0,1 моль/л $\text{СН}_3\text{СООН}$ ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0,2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} + 0,1 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,0061 \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg 0,0061 = 2,21.$$

6. Раствор смеси двух слабых оснований, константы диссоциации которых K_b^1 и K_b^2

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{c_1 \cdot K_b^1 + c_2 \cdot K_b^2},$$

где c_1 и c_2 – молярные концентрации оснований, моль/л.

Найти $[\text{H}^+]$ и pH раствора, содержащего 0,05 моль/л $(\text{CH}_3)_3\text{NHOH}$ ($\text{p}K_b = 4,20$) и 0,03 моль/л $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}$ ($\text{p}K_b = 3,38$).

$$K_b^1 = 10^{-4,20} = 6,3 \cdot 10^{-5};$$

$$K_b^2 = 10^{-3,38} = 4,2 \cdot 10^{-4};$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0,05 \cdot 6,3 \cdot 10^{-5} + 0,03 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4}} = 0,0040 \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg 0,0040 = 2,40; \quad \text{pH} = 14 - 2,40 = 11,60;$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-11,60} = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

pH яблочного сока равен 4,57. Найти $[H^+]$ и $[OH^-]$ (моль/л).

$$[H^+] = 10^{-4,57} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{2,7 \cdot 10^{-5}} = 3,7 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

Для растворов **сильных электролитов** с достаточно высокими концентрациями (примерно **1 моль/л и больше**) при расчетах pH и pOH следует использовать значения **активностей** (не концентраций!) соответствующих ионов.

Активная, потенциальная и общая кислотность (щелочность) раствора.

Активная кислотность $[H^+]_{акт}$ – концентрация свободных ионов H^+ , имеющих в растворе при данных условиях.

Активная щелочность $[OH^-]_{акт}$ – концентрация свободных ионов OH^- , имеющих в растворе при данных условиях.

Потенциальная кислотность $[H^+]_{пот}$ – концентрация ионов H^+ , связанных в молекулы или ионы слабых кислот, имеющих в растворе.

Потенциальная щелочность $[OH^-]_{пот}$ – концентрация ионов OH^- , связанных в молекулы или ионы слабых оснований, имеющих в растворе.

Общая кислотность (щелочность) $[H^+]_{общ}$ ($[OH^-]_{общ}$) – сумма активной и потенциальной.

c M раствор кислоты HAn	$[H^+]_{\text{акт}}$	$[H^+]_{\text{пот}}$	$[H^+]_{\text{общ}}$
сильная кислота	c	0	c
слабая кислота, константа диссоциации которой K_a ($c/K_a > 100$)	$\sqrt{K_a \cdot c}$	$c - \sqrt{K_a \cdot c}$	c

Найти $[H^+]_{\text{акт}}$, $[H^+]_{\text{пот}}$ и $[H^+]_{\text{общ}}$ в 0,05 M растворе H_2SO_4 .

$$[H^+]_{\text{акт}} = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$[H^+]_{\text{пот}} = 0 \text{ моль/л};$$

$$[H^+]_{\text{общ}} = 0,1 \text{ моль/л}.$$

Найти $[H^+]_{\text{акт}}$, $[H^+]_{\text{пот}}$ и $[H^+]_{\text{общ}}$ в 0,2 M растворе $HCOOH$ ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$).

$$\frac{c}{K_a} = \frac{0,2}{1,8 \cdot 10^{-4}} = 1111 > 100.$$

$$[H^+]_{\text{акт}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 0,2} = 0,006 \text{ моль/л};$$

$$[H^+]_{\text{пот}} = 0,2 - 0,006 = 0,194 \text{ моль/л};$$

$$[H^+]_{\text{общ}} = 0,2 \text{ моль/л}.$$

c M раствор основания KtOH	[OH⁻]_{акт}	[OH⁻]_{пот}	[OH⁻]_{общ}
сильное основание	c	0	c
слабое основание, константа диссоциации которого K_b (c/K_b > 100)	$\sqrt{K_b \cdot c}$	$c - \sqrt{K_b \cdot c}$	c

Найти **[OH⁻]_{акт}**, **[OH⁻]_{пот}** и **[OH⁻]_{общ}** в **0,01 M** растворе **NaOH**.

$$[\text{OH}^-]_{\text{акт}} = 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{пот}} = 0 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ}} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

Найти **[OH⁻]_{акт}**, **[OH⁻]_{пот}** и **[OH⁻]_{общ}** в **0,04 M** растворе **(CH₃)₃NHOH** (**K_b = 6,3 · 10⁻⁵**).

$$\frac{c}{K_b} = \frac{0,04}{6,3 \cdot 10^{-5}} = 635 > 100.$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{акт}} = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-5} \cdot 0,04} = 0,0016 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{пот}} = 0,04 - 0,0016 = 0,038 \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{общ}} = 0,04 \text{ моль/л}.$$

Спасибо за внимание!

