

**Общая и неорганическая химия**  
**ЛЕКЦИИ**

**Лекция 5. Растворы электролитов.**

**Окислительно-восстановительные процессы**

История создания теории электролитической диссоциации является характерным примером построения научного знания – от экспериментальных данных (эмпирического материала) к идеализированным образам (физической модели) и математическому описанию.

**Экспериментальные данные:**

При измерении рассмотренных ранее параметров растворов – понижения температуры замерзания  $\Delta T_z$  раствора по сравнению с чистым растворителем, повышения температуры кипения  $\Delta T_k$ , осмотического давления  $\pi$  – обнаружено, что вещества, растворы которых проводят электрический ток, дают завышенные значения, причем коэффициент превышения экспериментальной величины по сравнению с вычисленной по молекулярной массе один и тот же:

$$i = \Delta T_z(\text{эксп})/\Delta T_z(\text{теор}) = \Delta T_k(\text{эксп})/\Delta T_k(\text{теор}) = \pi(\text{эксп})/\pi(\text{теор})$$

Вант-Гофф [<sup>1</sup>] назвал поправочный коэффициент  $i$  *изотоническим*.

Объяснение – диссоциация растворенных частиц.

**Демонстрации:**

- а) электропроводность раствора уксусной кислоты по мере разбавления;
- б) электропроводность спиртового и водного растворов хлорида кобальта.

Вещества, которые в растворе или в расплаве частично или полностью распадаются на ионы и проводят электрический ток за счет движения ионов, называются **электролитами**.

**Степень диссоциации:**

$$\alpha = (\text{число диссоц. молекул})/(\text{общее число молекул раств. в-ва})$$

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1)$$

$n$  – число ионов при диссоциации одной формульной единицы.

Объяснение эффектов наличием ионов соответствует построению физической модели явления.

Сам факт диссоциации был известен раньше – еще в 1834 г. М.Фарадей (1791-1867) сформулировал законы электролиза и тогда же предложил термины “ион”, “катион”, “анион”. Однако до работ **Аррениуса** [<sup>2</sup>] (1887) считалось, что диссоциация электролитов возможна только под действием электрического поля. Против теории Аррениуса возражал Д.И.Менделеев в 1889 г. [<sup>3</sup>]

Для таких возражений имелись вполне серьезные аргументы. Вот некоторые из них. Предположим, что 1 моль поваренной соли (примерно 58,5 г или столовая ложка хлорида натрия), нужно разделить на положительные и отрицательные ионы со средним расстоянием между ними 1 см. По закону Кулона:

$$F = 9,2 \cdot 10^8 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Кл}^{-2} \cdot (q_1 \cdot q_2) / r^2$$

при  $q_1 = q_2 = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$  получим  $F = 9,2 \cdot 10^8 (1,6 \cdot 10^{-19})^2 / 10^{-4} \text{ кг}$

Но это расчет для двух ионов, а для моля в числителе появляется  $(6 \cdot 10^{23})^2$  и тогда итоговое значение силы притяжения  $8,5 \cdot 10^{22}$  кг(!). При уменьшении среднего расстояния между ионами сила эта возрастает. Следовательно, “разорвать” моль поваренной соли на ионы практически невозможно. Понятие о взаимодействии ионов с диполями воды, благодаря которому происходит диссоциация, возникло далеко не сразу.

### Классификация электролитов по силе субъективна

Сильные  $\alpha > 0,7$ ; средней силы  $0,7 > \alpha > 0,3$ ; слабые  $\alpha < 0,3$

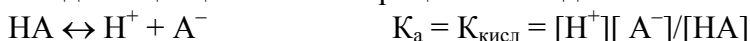
(по учебнику МГУ под ред. Е.М.Соколовской и Л.С.Гузея).

Альтернатива:

для 0,1 М раствора сильные  $\alpha > 0,3$ ; средней силы  $0,3 > \alpha > 0,03$ ; слабые  $\alpha < 0,03$

(по учебнику 1 Мед. Ю.А.Ершов, В.А.Попков ...)

Для слабых электролитов в справочных таблицах обычно приводят константы диссоциации или их отрицательные десятичные логарифмы.



$$pK_{\text{кисл}} = -\lg(K_{\text{кисл}})$$

Для уксусной кислоты  $K_{\text{кисл}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $pK_{\text{кисл}} = 4,8$

### Закон разбавления (Оствальда) [4]



концентрация ионов  $C_{\text{ион}} = C_0 \alpha$ ;

константа диссоциации  $K_d = C_0^2 \alpha^2 / (1 - \alpha) C_0 = \alpha^2 C_0 / (1 - \alpha)$

Для слабого электролита, когда  $\alpha \ll 1$

$$K_d = \alpha^2 C_0 \quad \alpha \cong (K_d / C_0)^{1/2}$$

## Равновесия в растворах

Для описания **кисотно-основных равновесий** в водных растворах вполне пригодна **классическая теория Аррениуса**:

*Кислотой* называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием ионов  $\text{H}^+$ ; *основанием* называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ . *Амфолитом (амфотерным гидроксидом)* называют электролит, диссоциирующий в воде с образованием как ионов  $\text{H}^+$ , так и ионов  $\text{OH}^-$ .

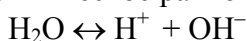
### Протонная теория кислот и оснований (И.Бренстед, Т.Лоури, 1923 [5])

*Кислотой* называют вещество, молекулярные частицы которого (в т.ч. ионы) способны отдавать протон (доноры протонов); молекулярные частицы *основания* способны присоединять протоны (акцепторы протонов).



кислота            основание

Протолитическое равновесие в воде:



$$K_p = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

При *постоянной температуре в разбавленных растворах* концентрация воды в воде  $[\text{H}_2\text{O}]$  постоянная и равна 55,5 моль/л (1000 г/18г\*моль).

$$K_p[\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

При строгом термодинамическом рассмотрении (концентрации заменены активностями) принимаем активность растворителя (воды) равной 1 (см. лекция 3, таблица 1) и получаем то же выражение  $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ .

Тогда  $[H^+] = 10^{-7}$ . На практике из-за удобства измерения (см. ниже) и записи используют величину **pH = -lg [H<sup>+</sup>]**

Для чистой воды при стандартных условиях pH = 7

При pH > 7 раствор щелочной;

при pH < 7 раствор кислый

При нормальных условиях (0° С):  
 $K_w = 1,14 \cdot 10^{-15}$ , тогда  $[H^+] = 3,37 \cdot 10^{-7}$  и pH = -0,53 + 7 = 6,47

### Буферные растворы

pH буферных растворов сохраняется практически постоянным при разбавлении или при добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.

Буферным действием обладают:

1. Система *слабая кислота – ее соль с сильным основанием*, а также сочетание кислой и средней солей слабых кислот или двух кислых солей. Примеры:

Система	Область буферного действия
CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa	pH: 3,8 ÷ 5,8
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub>	pH: 5,4 ÷ 7,4
NaHCO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH: 9,3 ÷ 11,3
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	pH: 6,2 ÷ 8,2

2. Система *слабое основание – его соль с сильной кислотой*:

NH <sub>3</sub> *H <sub>2</sub> O/NH <sub>4</sub> Cl	pH: 8,2 ÷ 10,2
--	----------------

3. Ионы и молекулы амфолитов – аминокислотные и белковые системы.

Значение pH, при котором аминокислота существует только в виде внутренней соли I, называется *изоэлектрической точкой*. При электролизе такого раствора аминокислоты она не перемещается ни к катоду, ни к аноду. В более кислых средах аминокислоты перемещаются в виде катиона II в сторону катода, в менее кислых – в виде аниона III в сторону анода.



Понятие изоэлектрической точки применимо и к продуктам поликонденсации аминокислот – белкам. В изоэлектрическом состоянии аминокислоты и белки не проявляют буферных свойств. Буферное действие возникает при добавлении к ним небольшого количества сильной кислоты или щелочи.

**Буферная емкость** измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или ммоль эквивалентов), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет pH на единицу.

Механизм буферного действия хорошо описан в рекомендованной литературе [6], поэтому приведем только готовые **формулы для расчета pH**:

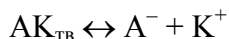
Для кислотного буфера  $pH = pK_{\text{кисл}} + \lg[\text{соль}]/[\text{кислота}]$ ;

Для осно'вного буфера  $pH = 14 - pK_{\text{осн}} - \lg[\text{соль}]/[\text{основание}]$

$pK_{\text{кисл}}$  и  $pK_{\text{осн}}$  – соответственно отрицательные десятичные логарифмы констант диссоциации слабой кислоты и слабого основания.

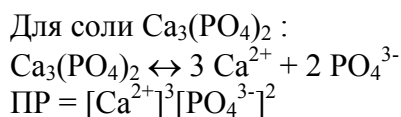
### Произведение растворимости

Для слабо растворимых или “нерастворимых” веществ в справочных таблицах приводят величины ПР. Считается, что малорастворимые соли могут переходить в раствор только в виде ионов:



Тогда  $K_p = [A^-][K^+]/[AK_{\text{ТВ}}]$ ; при постоянной температуре  $[AK_{\text{ТВ}}]$  постоянна,  
тогда  $K_p[AK_{\text{ТВ}}] = ПР = [A^-][K^+]$

При строгом термодинамическом рассмотрении (концентрации заменены активностями) принимаем активность чистого твердого вещества равной 1 (см. лекция 3, таблица 1) и получаем то же выражение  $ПР = [A^-][K^+]$ .



Поскольку постоянная при  $t_{\text{пост}}$  величина ПР выражает равновесие, при добавлении избытка одного из ионов, входящих в формулу, концентрация второго иона должна понизиться.

### Активность и ионная сила

Измеримые свойства растворов сильных электролитов указывают на формально неполную диссоциацию последних. Это связано с электростатическим (кулоновским) взаимодействием между окруженными сольватными оболочками ионами. Поэтому при строгой записи всех приведенных выше формул надо пользоваться не концентрациями, а активностями электролитов  $a$ :  $a = fC$   $f$  – коэффициент активности.

Для определения  $f$  нужно вычислить ионную силу раствора  $I = 0,5 \sum C_m n^2$ , где  $C_m$  – моляльная концентрация иона, а  $n$  – его заряд.

$$-l g f = 0,502 n^2 (I)^{1/2} \quad (\text{уравнение Дебая-Гюккеля})$$

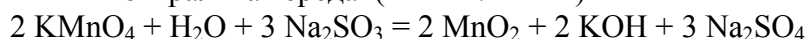
### Окислительно-восстановительные процессы

Стандартная процедура: «уравнивание» окислительно-восстановительных реакций (обычно используется метод электронного или электронно-ионного баланса).

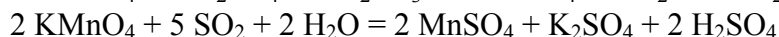
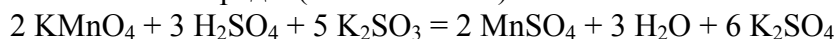
#### Демонстрации:

а) перманганат калия в нейтральной, кислой и щелочной среде

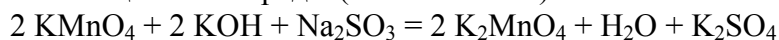
нейтральная среда ( $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+4}$ )



кислая среда ( $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+2}$ )



щелочная среда ( $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+6}$ )



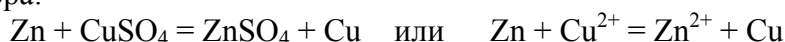
Перенос электронов в ОВР реален и используется для практических целей.

#### Демонстрации:

а) энергия обменной реакции (порошок магния и хлорной меди в присутствии воды).

б) элемент Даниэля [7] ( $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ )

При проведении на отдельных электродах реакции вытеснения цинком меди из раствора:



можно использовать электрический ток, возникающий между электродами, для выполнения работы.

В справочных таблицах приводят *стандартные электродные потенциалы* ряда металлов, показывающие возможность переноса электронов между ними. Эти данные получены для систем, содержащих водный раствор ионов металла с концентрацией (активностью) 1 М и электрод из этого металла; электрический потенциал  $E$  определяется относительно стандарта – водородного электрода. Значения стандартных потенциалов даются для процесса восстановления (принятия электронов) в расчете на один перенесенный электрон.

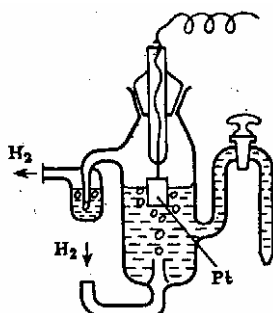


Рис. 1 Водородный электрод. Концентрация  $H^+$  в растворе 1 М, давление  $H_2$  – 1 атм.

Потенциал системы из двух металлов вычисляется по таблицам.

Для системы  $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

$$E_0 = E_{0(\text{ок-ль})} - E_{0(\text{восст-ль})} = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

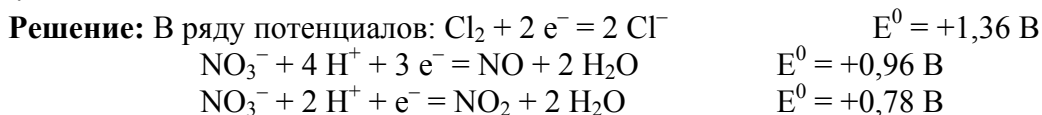
Для определения направления окислительно-восстановительной реакции пользуются расширенными таблицами стандартных электродных потенциалов.

Полуреакция (восстановление окисленной формы)	$E^0$ , В
$F_2 + 2 e^- = 2 F^-$	+2,87
$MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- = Mn^{2+} + 4 H_2O$	+1,52
$Cl_2 + 2 e^- = 2 Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- = 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+1,35
$Br_2 + 2 e^- = 2 Br^-$	+1,07
$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- = NO + 2 H_2O$	+0,96
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,80
$NO_3^- + 2 H^+ + e^- = NO_2 + 2 H_2O$	+0,78
$Cu^{2+} + 2 e^- = Cu$	+0,34
$SO_4^{2-} + 4 H^+ + 2 e^- = SO_2 + 2 H_2O$	+0,20
$SO_4^{2-} + 8 H^+ + 8 e^- = S^{2-} + 4 H_2O$	+0,15
$2 H^+ + 2 e^- = H_2$	0
$Pb^{2+} + 2 e^- = Pb$	-0,13
$Fe^{2+} + 2 e^- = Fe$	-0,44
$Zn^{2+} + 2 e^- = Zn$	-0,76
$Al^{3+} + 3 e^- = Al$	-1,67
$Mg^{2+} + 2 e^- = Mg$	-2,34

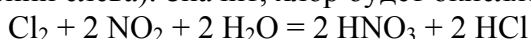
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Ca}$	-2,87
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,02

### Пример 1:

Какая реакция пойдет в кислой среде при концентрациях 1 моль/л: окисление  $\text{Cl}^-$  до  $\text{Cl}_2$  азотной кислотой, которая восстановится до  $\text{NO}$ , или окисление  $\text{NO}_2$  до азотной кислоты хлором?



Чем выше потенциал присоединения электрона (больше +), тем сильнее окислитель (в уравнении слева). Значит, хлор будет окислять  $\text{NO}_2$ :



### Пример 2:

Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, обсудите возможность взаимодействия между серной кислотой и бромидом калия.

**Решение:** Стандартные потенциалы 1 М серной кислоты как окислителя (+0,20 В и +0,15 В) ниже, чем потенциал брома, как окислителя (+1,07 В). Следовательно, в 1 М растворе бром может окислить сульфиты и сульфиды до сульфатов, но серная кислота не будет окислять бромид. Если же сухой бромид калия поместить в концентрированную серную кислоту, будет выделяться бром:



Следовательно, концентрированная серная кислота – более сильный окислитель, чем бром, ее фактический потенциал выше 1,07 В. Предсказания на основе стандартных потенциалов действительны только для водных 1 М растворов.

## Химические источники тока

Элемент Лекланше (Ж.Лекланше, 1865 г.) [8]:

Электролит – крахмальная паста с  $\text{NH}_4\text{Cl}$

(-)Zn |  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  |  $\text{MnO}_2$  (+)

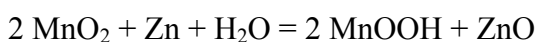


Свежий от 1,55 до 1,85 В; емкость 30-50 Вт\*ч/кг

“Щелочные” (Alkaline)      Мировое производство 7-9 млрд штук в год

Электролит –  $\text{KOH}$ , ингибиторы

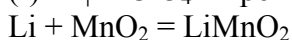
(-)Zn |  $\text{KOH}$  |  $\text{MnO}_2$  (+)



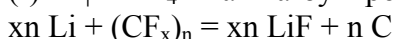
емкость 60-90 Вт\*ч/кг

“Литиевые” [9]

(-) Li |  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате |  $\text{MnO}_2$  (+)



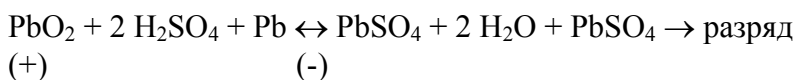
(-) Li |  $\text{LiBF}_4$  в гамма-бутиролактоне |  $(\text{CF}_x)_n$  (+)



емкость 600-1200 Вт\*ч/кг

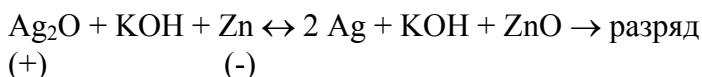
## Аккумуляторы [10]

Свинцовые [11]: ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости;  
емкость 3-4 А\*ч/кг

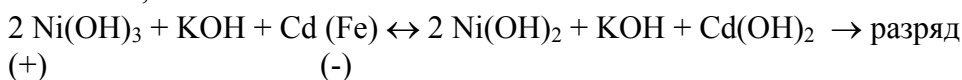


100 млн. автомобильных аккумуляторов в год – 2 млн. т. свинца (50% производства Pb)

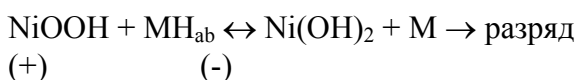
Серебряно-цинковые: ЭДС мин. 1,5 В; зарядный ток = 1/10 емкости;  
емкость 50-70 А\*ч/кг



Щелочные (кадмиево-никелевые): ЭДС мин. 1,1 В; зарядный ток = 1/4 емкости;  
емкость 3,5-8 А\*ч/кг

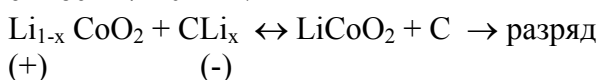


Никель-гидридные [12]: ЭДС мин. 1,2 В; зарядный ток = 1/10 емкости;  
емкость 5-12 А\*ч/кг



M: TiFe; ZnMn<sub>2</sub>; Mg<sub>2</sub>Ni; LaNi<sub>5</sub>

Литий-ионные [13]: ЭДС мин. 3,6 В; зарядный ток = 1/2-1/4 емкости  
емкость 7-20 А\*ч/кг



## Уравнение Нернста и его приложения

Критерий возможности самопроизвольного протекания электрохимической (окислительно-восстановительной) реакции тот же – отрицательная  $\Delta G$  реакции. Представляется интересным связать термодинамический критерий с измеряемыми электрическими величинами. 1 джоуль соответствует энергии заряда в 1 кулон, прошедшего разность потенциалов 1 вольт:

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ В} \cdot 1 \text{ Кл}$$

1 моль зарядов – число Фарадея F, равное 96487 Кл или примерно 96500 Кл. Тогда получим соотношение для n-зарядных ионов:

$$\Delta G = -nFE$$

E – электродвижущая сила (ЭДС) – напряжение источника тока в отсутствие внешней нагрузки (измеряется приборами с большим внутренним сопротивлением).

В общем случае для реакции:  $aA + bB \rightarrow xX + yY$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{C_{(X)}^x \cdot C_{(Y)}^y}{C_{(A)}^a \cdot C_{(B)}^b} \right)$$

В положении равновесия  $\Delta G = 0$  и  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ , где

$$K_p = \left( \frac{C_{(X)}^x \text{ равн.} \cdot C_{(Y)}^y \text{ равн.}}{C_{(A)}^a \text{ равн.} \cdot C_{(B)}^b \text{ равн.}} \right)$$

константа равновесия

Тогда:

$$E = -\Delta G/nF = (RT/nF)[\ln K_p - \ln((C_{(X)}^x C_{(Y)}^y)/(C_{(A)}^a C_{(B)}^b))] =$$

$$= E^0 - (RT/nF) \ln((C_{(X)}^x C_{(Y)}^y)/(C_{(A)}^a C_{(B)}^b)) = E^0 - (0,058/n) \lg((C_{(X)}^x C_{(Y)}^y)/(C_{(A)}^a C_{(B)}^b))$$

Здесь  $n$  – число электронов, переходящих в процессе  $aA + bB \rightarrow xX + yY$ , допустим, для реакции  $Cl_2 + 2 NO_2 + 2 H_2O = 2 HNO_3 + 2 HCl$  (пример 1, см. выше) переходит при данной записи 2 электрона, уравнение будет выглядеть (в разбавленном растворе активность  $H_2O$  равна 1):

$$E = 1,36 - 0,78 - (0,058/2) \lg ([HNO_3]^2 [HCl]^2) / [Cl_2] [NO_2]^2$$

Это и есть **уравнение Нернста** [14].

Строго говоря, нужно вместо концентраций пользоваться активностями ионов.

Для процесса  $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

$$E = E^0 - (0,058/n) \lg ([Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]) =$$

$= E^0 - (0,058/n) \lg ([\text{отдавший электроны восстановитель}] / [\text{берущий электроны окислитель}])$

При стандартных концентрациях 1 М получим:

$$E = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Критерием самопроизвольного электрохимического процесса может служить при такой форме записи положительная величина потенциала  $E$ .

Из уравнения Нернста следует, что разность потенциалов возможна для одного и того же иона ( $E_1^0$  равно  $E_2^0$ ) за счет разных концентраций. Например, для двух водородных электродов:

$$E = E_2 - E_1 = (0,058/n) \lg ([H^+]_2 / [H^+]_1) = 0,058 \lg ([H^+]_2 / [H^+]_1)$$

Если для одного из электродов  $[H^+]_1 = 1 \text{ М}$  (стандартный раствор), получим:

$$E = 0,058 \lg [H^+]_2 \text{ или } E = -0,058 \text{ рН}$$

Получается, что рН раствора можно определить, измеряя ЭДС электрода.

На практике используют электрод из тонкого стекла с повышенным содержанием ионов щелочных металлов. Внутри электрода содержится стандартный раствор с  $[H^+]_1$ ; тогда его потенциал относительно второго электрода сравнения:

$$E = E_c^0 + 0,058 \lg ([H^+]_2 / [H^+]_1)$$

$E_c^0$  – индивидуальная характеристика электрода (приравнивается “0” при настройке).

**Стеклоанный электрод** для измерения рН изобрел в 1909 г. Фриц Габер [15].

В настоящее время используют **ионоселективные электроды** со стеклянными, полимерными, поликристаллическими и жидкими (пластифицированными) мембранами. Их активные компоненты – ионообменные полимеры, хелаты, краун-эфиры и циклические природные антибиотики. Например, антибиотик валиномицин селективно связывает катионы калия.

Коэффициент селективности ионоселективных электродов достигает  $10^{-3} \div 10^{-5}$  – это означает, что более чем тысячекратный избыток посторонних ионов не мешает анализу [16].

## Дополнение 1 к лекции 5



## Основные определения кислот и оснований [17]

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов $H^+$ ( $HNO_3$ и др.)	Диссоциирует с образованием ионов $OH^-$ ( $NaOH$ и др.)
Бренстеда-Лоури	Донор протонов ( $NH_4^+$ , $HCl$ , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ )	Акцептор протонов ( $NH_3$ , $OH^-$ , $PO_4^{3-}$ )
Льюиса	Акцептор электронной пары ( $BF_3$ , $Ag^+$ )	Донор электронной пары ( $NH_3$ , $F^-$ )
Лукса-Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов ( $SiO_2$ )	Донор оксид-ионов ( $CaO$ )
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя ( $SbF_5$ в $BrF_3$ )	Повышает концентрацию анионов растворителя ( $KF$ в $BrF_3$ )
Усановича	Донор катиона (в том числе $H^+$ ) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе $H^+$ )

### Дополнение 2 к лекции 5

#### Расчет pH в растворах сильных кислот и оснований

Диссоциация сильной кислоты:  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Считаем диссоциацию полной ( $\alpha = 100\%$ ):  $[H^+] = [HCl]$

$$pH = -\lg [HCl]$$

Диссоциация сильного основания:  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Считаем диссоциацию полной ( $\alpha = 100\%$ ):  $[OH^-] = [NaOH]$

$$pOH = -\lg [NaOH];$$

$$\text{при } 25^\circ C \quad [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

#### Расчет pH слабой кислоты и кислотного буфера

Диссоциация слабой кислоты:  $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

$$(\alpha \ll 100\%)$$

В общем виде:  $HA \leftrightarrow H^+ + A^- \quad K_a = K_{\text{кисл}} = [H^+][A^-]/[HA]$

$$pK_{\text{кисл}} = -\lg (K_{\text{кисл}})$$

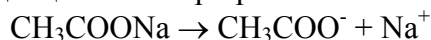
Считая слабую кислоту единственным источником протонов (допущение 1)

и приравнивая равновесную концентрацию  $[HA]$  к исходной  $[HA]_0$  (допущение 2):

$$K_{\text{кисл}} = [H^+]^2/[HA]_0 \quad [H^+] = (K_{\text{кисл}} [HA]_0)^{1/2}$$

В кислотном буферном растворе присутствует соль слабой кислоты,

диссоциацию соли при расчетах считают полной ( $\alpha = 100\%$ ):



Чтобы вычислить  $[H^+]$  и pH,

считают слабую кислоту единственным источником протонов (допущение 1),

равновесную концентрацию анионов  $[A^-]$  считают равной исходной концентрации соли  $[ANa]_0$  (допущение 2),

равновесную концентрацию [НА] считают равной исходной концентрации кислоты [НА]<sub>0</sub> (допущение 3)

$$\begin{aligned} \text{Тогда } K_{\text{кисл}} &= \frac{[\text{H}^+][\text{ANa}]_0}{[\text{НА}]_0} & [\text{H}^+] &= K_{\text{кисл}} \frac{[\text{НА}]_0}{[\text{ANa}]_0} \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{кисл}} - \lg \frac{[\text{НА}]_0}{[\text{ANa}]_0} & &= \text{p}K_{\text{кисл}} + \lg \frac{[\text{ANa}]_0}{[\text{НА}]_0} \\ \text{pH} &= \text{p}K_{\text{кисл}} + \lg \frac{[\text{соль}]_0}{[\text{кислота}]_0} \end{aligned}$$

$$\text{Для осно'вного буфера} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн}} - \lg \frac{[\text{соль}]_0}{[\text{основание}]_0}$$

### Дополнение 3 к лекции 5

**Значения pH различных биожидкостей и тканей организма человека** [18]

Биожидкость	pH (в норме)
Сыворотка крови	7,40±0,05
Слюна	6,35-6,85
Моча	4,8-7,5
Влага глаза (слезная жидкость)	7,4±0,1
Желудочный сок	0,9-1,1
Сок поджелудочной железы	7,5-8,0
Молоко	6,6-6,9
Кожа (различные слои)	6,2-7,5

### Дополнение 4 к лекции 5

#### Буферная емкость почв [19]

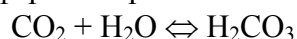
В почвах катионы водорода, приносимые дождевой водой или образующиеся в результате жизнедеятельности, вытесняют из твердой фазы ионы Ca<sup>2+</sup>. В результате почва приобретает определенную **буферную емкость** – при добавлении щелочных веществ ионы H<sup>+</sup>, связанные с твердой фазой почвы, переходят в почвенный раствор, компенсируя потери этим раствором ионов H<sup>+</sup> при нейтрализации щелочами. Из кислых глинистых минералов наибольшей буферной емкостью обладают минералы ленточного строения – вермикулит (Mg, Ca)<sub>0,7</sub>(Mg, Fe<sup>3+</sup>, Al)<sub>6</sub>(Al, Si)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>·8H<sub>2</sub>O и монтмориллонит Na<sub>0,7</sub>(Al<sub>3,3</sub>Mg<sub>0,7</sub>)(Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>)nH<sub>2</sub>O.

#### Буферная емкость океана [20]

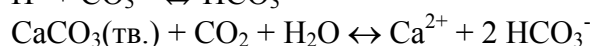
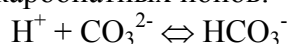
Мировой океан обладает огромной буферной емкостью, потому что он является открытой системой. Основная буферная реакция – равновесие при диссоциации угольной кислоты:



При понижении кислотности происходит дополнительное поглощение углекислого газа из атмосферы с образованием кислоты:



При повышении кислотности происходит растворение карбонатных пород (раковины, меловые и известняковые отложения в океане); этим компенсируется убыль гидрокарбонатных ионов:



Твердые карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты. Именно этот процесс химического растворения избыточного углекислого газа противодействует “парниковому

эффекту” – глобальному потеплению из-за поглощения углекислым газом теплового излучения Земли.

## Библиография к лекции 5

1. . Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852-1911) – голландский химик, сформулировал основные постулаты хим. кинетики (1884), основы теории разбавленных растворов (1886-1889), вывел закон осмотического давления.
2. . Сванте Август Аррениус (1859-1927) шведский физхимик, теория электролитической диссоциации в 1884-1886 (экспер.), 1887 – теория.
3. . Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. – М.: Аванта+, 2000. – 640 с., с.82-83
4. . Вильгельм Фридрих Оствальд (1853-1932) нем. физхимик, закон разбавления вывел в 1888 г.
5. . Йоханнес Николаус Бренстед (1879-1947) датский физхимик; Томас Мартин Лоури (1874-1936) – английский химик.
6. . Общая химия под ред. Соколовской Е.М. и Гузея Л.С., М., 1989, с.298
7. . Джон Фредерик Даниэль (1790-1845) изобрел медно-цинковый элемент в 1836 г.
8. . Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т.2. – М.: Сов. энциклоп., 1990. – 671 с.
9. . Скундин А.М. Химические источники тока В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с. Литиевые первичные элементы [http://www.elcr.ru/index.php?state=izd&i\\_izd=elcomp&i\\_num=2001\\_04&i\\_art=08](http://www.elcr.ru/index.php?state=izd&i_izd=elcomp&i_num=2001_04&i_art=08)
10. . Справочник радиолюбителя, Киев, 1960, с.657-664; Краткий справочник радиолюбителя, Киев, 1977, с.303-309
11. . Изобрел франц. Гастон Планте (1834-1889) в 1859 г.
12. . [http://www.microservice.ru/manuals/Panasonic\\_NiMH\\_Overview.pdf](http://www.microservice.ru/manuals/Panasonic_NiMH_Overview.pdf) или [http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic\\_NiMH\\_Overview.pdf](http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_NiMH_Overview.pdf)
13. . [http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic\\_LiIon\\_Overview.pdf](http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_LiIon_Overview.pdf)
14. . Получил в 1889 г. профессор Берлинского университета Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941), Нобелевская премия по химии 1920 года)
15. . Немецкий химик Фриц Габер (1868-1934), организовал производство аммиака (1913), Нобелевская премия 1918 г.
16. . Шведене Н.В. Ионоселективные электроды. Соросовский образовательный журнал, № 5, 1999, с.60-65
17. . Неорганическая химия: В 3 т./Под. Ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков, М., 2004. – 240 с., стр. 89
18. . Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. – 2-е изд. – М., 2000, стр. 106
19. . Химия и жизнь (Солтерсовская химия) часть II Химические новеллы: Пер. с англ – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997 – 437 с., с.254, 257; Минералогическая энциклопедия /Под. ред. К.Фрея: Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512 с.
20. . Химия и жизнь (Солтерсовская химия) часть II Химические новеллы: Пер. с англ – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997 – 437 с., с.348-349

---

<sup>1</sup>. Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852-1911) – голландский химик, сформулировал основные постулаты хим. кинетики (1884), основы теории разбавленных растворов (1886-1889), вывел закон осмотического давления.

<sup>2</sup>. Сванте Август Аррениус (1859-1927) шведский физхимик, теория электролитической диссоциации в 1884-1886 (экспер.), 1887 – теория.

<sup>3</sup>. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. – М.: Аванта+, 2000. – 640 с., с.82-83

<sup>4</sup>. Вильгельм Фридрих Оствальд (1853-1932) нем. физхимик, закон разбавления вывел в 1888 г.

<sup>5</sup>. Йоханнес Николаус Бренстед (1879-1947) датский физхимик; Томас Мартин Лоури (1874-1936) – английский химик.

<sup>6</sup>. Общая химия под ред. Соколовской Е.М. и Гузея Л.С., М., 1989, с.298

<sup>7</sup>. Джон Фредерик Даниэль (1790-1845) изобрел медно-цинковый элемент в 1836 г.

<sup>8</sup>. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т.2. – М.: Сов. энциклоп., 1990. – 671 с.

<sup>9</sup>. Скундин А.М. Химические источники тока В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с. Литиевые первичные элементы [http://www.elcr.ru/index.php?state=izd&i\\_izd=elcomp&i\\_num=2001\\_04&i\\_art=08](http://www.elcr.ru/index.php?state=izd&i_izd=elcomp&i_num=2001_04&i_art=08)

<sup>10</sup>. Справочник радиолюбителя, Киев, 1960, с.657-664; Краткий справочник радиолюбителя, Киев, 1977, с.303-309

<sup>11</sup>. Изобрел франц. Гастон Планте (1834-1889) в 1859 г.

- 
- <sup>12</sup>. [http://www.microservice.ru/manuals/Panasonic\\_NiMH\\_Overview.pdf](http://www.microservice.ru/manuals/Panasonic_NiMH_Overview.pdf) или  
[http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic\\_NiMH\\_Overview.pdf](http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_NiMH_Overview.pdf)
- <sup>13</sup>. [http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic\\_LiIon\\_Overview.pdf](http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/images/pdf/Panasonic_LiIon_Overview.pdf)
- <sup>14</sup>. Получил в 1889 г. профессор Берлинского университета Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864-1941), Нобелевская премия по химии 1920 года)
- <sup>15</sup>. Немецкий химик Фриц Габер (1868-1934), организовал производство аммиака (1913), Нобелевская премия 1918 г.
- <sup>16</sup>. Шведене Н.В. Ионоселективные электроды. Соросовский образовательный журнал, № 5, 1999, с.60-65
- <sup>17</sup>. Неорганическая химия: В 3 т./Под. Ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков, М., 2004. – 240 с., стр. 89
- <sup>18</sup>. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. – 2-е изд. – М., 2000, стр. 106
- <sup>19</sup>. Химия и жизнь (Солтерсовская химия) часть II Химические новеллы: Пер. с англ – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997 – 437 с., с.254, 257; Минералогическая энциклопедия /Под. ред. К.Фрея: Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512 с.
- <sup>20</sup>. Химия и жизнь (Солтерсовская химия) часть II Химические новеллы: Пер. с англ – М.:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1997 – 437 с., с.348-349