Лекция 6. Водородный показатель. Шкала pH.

Водные растворы могут быть нейтральными, кислыми или щелочными. В кислых растворах содержится избыток ионов H^+, а в щелочных – избыток ионов OH^-. В нейтральных растворах количество этих ионов всегда одинаково и при этом чрезвычайно мал*о* – по 10^{-7} моль/л каждого иона (о том, как это выяснилось, чуть позже). Низкая концентрация ионов H^+ и OH^- в нейтральном растворе вполне объяснима – ведь эти ионы охотно реагируют друг с другом, поскольку в результате образуется прочное, малодиссоциированное соединение H_2O. Таким образом, в нейтральном растворе присутствуют только те ионы H^+ и OH^-, которые образовались из самой воды естественным путем, в результате ее обратимой диссоциации:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Впрочем, даже для такого слабого электролита, как вода, можно измерить константу диссоциации $K_д$:

$$K_д = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

Эта константа настолько мала, что содержанием свободных ионов в чистой воде, казалось бы, можно спокойно пренебречь! Однако в химии растворов эта величина пригодилась для создания шкалы pH (читается «пэ-аш»), с помощью которой количественно выражают кислотность или щелочность растворов с гораздо более высоким содержанием ионов H^+ или OH^-.

Чтобы разобраться в том, как устроена шкала pH, сначала упростим выражение для константы диссоциации воды. Действительно, величина $[H_2O]$ есть не что иное, как молярная концентрация воды, выраженная в моль/л. Но число молей воды в 1 л воды всегда постоянно! Если рассматривать чистую воду как «раствор воды в воде», то нетрудно посчитать число молей H_2O в 1 л воды.

Масса 1 моля воды 18 г (молярная масса воды), а масса 1 литра воды составляет 1000 г (примем, что плотность H_2O при комнатной температуре не сильно отличается от 1 г/см^3):
18 г H_2O – 1 моль,
1000 г H_2O (1 л) – x моль.
Отсюда:

$$x = \frac{1000\ г \cdot 1\ моль}{18\ г} = 55{,}55 \sim 55{,}6\ моль$$

Следовательно, в 1 л чистой воды всегда содержится 55,6 моль H_2O, а значение $[H_2O]$ = 55,6 моль/л является величиной постоянной.

$$K_д = \frac{[H^+][OH^-]}{55{,}6} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

Теперь мы можем умножить константу диссоциации воды на эту постоянную величину 55,6. Получим:

$$55{,}6 \cdot K_д = [H^+][OH^-] = 55{,}6 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-16} = 100 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$$

Если новую константу $55{,}6 \cdot K_д$ обозначить как K_w (от английского *water* – вода), получается выражение, называемое *ионным произведением воды*:

$$\mathbf{K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}}$$

Концентрация ионов H^+ и OH^- в чистой воде при комнатной температуре всегда одинакова и имеет следующие значения:
$[H^+] = 10^{-7}$,
$[OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.
Действительно, в этом случае получается нужное произведение $[10^{-7}][10^{-7}] = 10^{-14}$.

Константа K_w (как и константа диссоциации $K_д$) выводится из константы равновесия $K_р$ и обладает всеми ее полезными свойствами. В частности, ионное произведение воды при комнатной температуре всегда сохраняет постоянное значение, причем независимо от изменения концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$. Например, если добавить в воду кислоту (то есть внести посторонние ионы H^+), то в растворе понизится концентрация ионов $[OH^-]$, но K_w сохранит значение 10^{-14}. В случае добавления щелочи (т.е. посторонних ионов OH^-) понизится концентрация ионов $[H^+]$, но значение K_w тоже не изменится.

 # Для воды и ее растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. Эта постоянная величина называется ионным произведением воды K_w.

Замечательное свойство ионного произведения воды всегда оставаться постоянным лежит в основе шкалы pH (рис. 1). Вместо термина «pH раствора» часто используют термин «водородный показатель». Это название подчеркивает, что кислотность или щелочность растворов можно выразить через концентрацию одних только ионов водорода H^+.

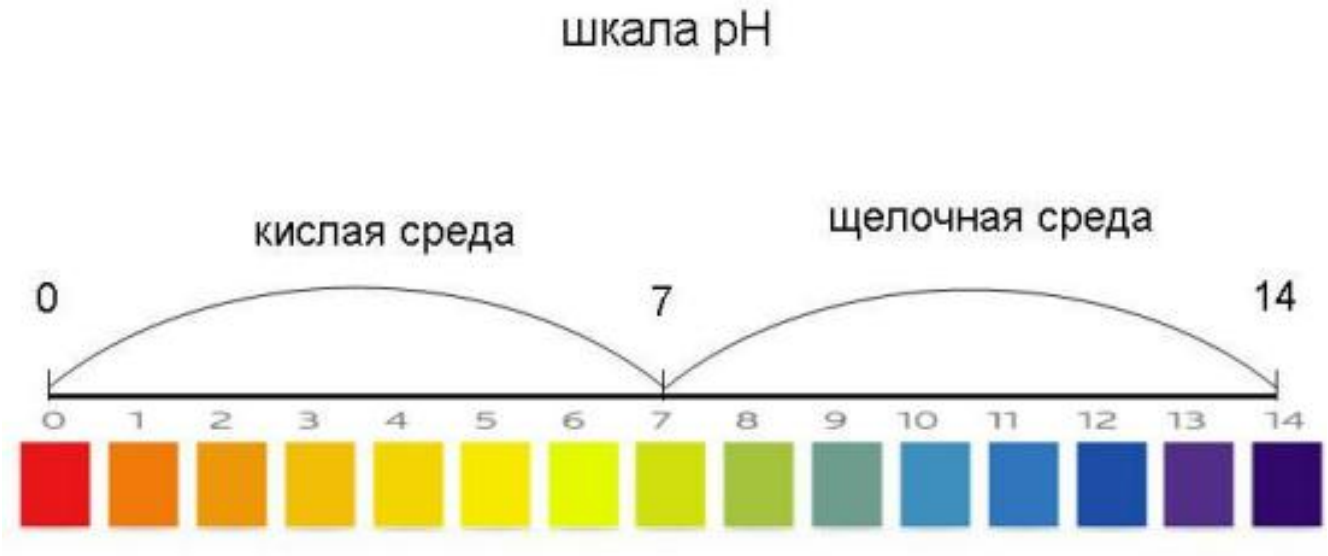

Рис. 1. Шкала pH. Ниже шкалы показаны цвета универсальной индикаторной бумаги. Цвет бумажной полоски изменяется в зависимости от pH раствора, которым она смочена.

Водородный показатель можно не только измерить с помощью индикаторной бумаги или pH-метра, но и вычислить. Для этого концентрацию ионов водорода в растворе следует записать как 10^n моль/л. В таком случае pH будет равен показателю степени n, взятому с обратным знаком. Например, концентрация ионов водорода в нейтральном растворе составляет $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л ($n = -7$). Следовательно, в нейтральном растворе pH = 7.

 # Для нейтральных растворов и чистой воды pH = 7.

Это значение (pH = 7) располагается точно посередине шкалы. Теперь надо разобраться в том, как получаются крайние значения шкалы слева и справа: 0 и 14.

Допустим, имеется раствор сильной одноосновной кислоты (например, HCl или HBr) концентрации 1 моль/л. В этом случае концентрация ионов водорода H^+ тоже составит 1 моль/л. Ионное произведение воды и в таком растворе сохраняет свое значение:

K_w = [1 моль/л][OH^-] = [1 моль/л][10^{-14}] = 10^{-14}.

В таком случае [H^+] = 10^0 (поскольку 10^0 = 1 моль/л). Следовательно, pH = 0. Это самый кислый раствор в шкале pH.

Рассмотрим другую крайнюю ситуацию - раствор сильного основания NaOH концентрации 1 моль/л. Ионное произведение воды принимает вид:

K_w = [H^+][1 моль/л] = 10^{-14}.

Здесь [H^+] = 10^{-14}. Следовательно, pH = 14. Итак, мы получили крайние точки шкалы для самого кислого и самого щелочного раствора, которые рассматриваются в данной шкале.

Чем меньше pH, тем выше кислотность среды. И наоборот, чем больше pH, тем выше щелочность среды.

Приведем конкретные примеры. Допустим, имеется раствор сильной кислоты HCl концентрации 0,01 моль/л. Поскольку молекулы HCl в растворе полностью распадаются на ионы, концентрация ионов H^+ тоже составит 0,01 моль/л (или 10^{-2} моль/л), а pH = 2. Мы видим, что для кислых растворов pH < 7).

В щелочных растворах, напротив, pH > 7. Покажем это на примере раствора сильного основания NaOH, концентрация которого тоже 0,01 моль/л. Концентрация ионов OH^- составит 0,01 моль/л (или 10^{-2}). Поскольку K_w всегда остается постоянной, можно вычислить концентрацию ионов водорода и pH в таком растворе:

$$K_w = [H^+][10^{-2}] = 10^{-14}$$

или

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$$

Следовательно, в данном случае pH = 12.

В общем случае формула, помогающая определить pH щелочных растворов, выглядит так:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \quad \text{или} \quad [H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}$$

Индикаторы меняют цвет в зависимости от кислотности или щелочности растворов. Достаточно добавить 1-2 капли разбавленного водно-спиртового раствора индикатора в исследуемый раствор, чтобы проявилась окраска. Например, индикатор фенолфталеин в щелочных растворах малиновый, а в кислых растворах – бесцветный. Индикатор лакмус дает красное окрашивание в

кислой среде, а в щелочной – синее. Здеь мы воспроизводим таблицу индикаторов, но теперь уже с указанием интервалов pH, в которых происходят цветовые переходы.

Таблица 1. Цветовые переходы некоторых индикаторов в зависимости от pH среды.

Цвет индикатора, интервал pH:			
Индикатор	в кислой среде	в нейтральной	в щелочной
Лакмус	красный pH < 5	фиолетовый 5 < pH < 8	синий pH > 8
Фенолфталеин	бесцветный pH < 8	бледно-розовый 8 < pH < 9,8	малиновый pH > 9,8
Метилоранж	красный pH < 3,1	оранжевый 3,1 < pH < 4,4	желтый pH > 6,3