Лекция 2: Кислотно-основное равновесие

Теории кислот и оснований

1. **Теория Аррениуса (1887-1889 гг.):** кислота – нейтральная частица, диссоциирующая с образованием H^+; основание – с образованием OH^-**;**
2. **Теория Льюиса (1923 г.) (электронная теория)**
   - **кислота – вещество, принимающее электронную пару (Fe^{3+}, Co^{2+}, SO_2, CO_2 …)**
   - **основание – вещество, отдающее электронную пару (NH_3, H_2O, Cl^-, органические соединения)**
3. **Теория Брёнстеда и Лоури (протолитическая) (1923 г.)**
4. **Теория Усановича (1936-1938 гг.)**

Основные положения теории Брёнстеда и Лоури

1. **Кислота** – донор протонов

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

(к)

Основание – акцептор протонов

$$B + H^+ \leftrightarrow BH^+$$

(о)

Амфолит может принимать и отдавать протоны

$$C^- \leftrightarrow HC \leftrightarrow H_2C^+$$

(Протон всегда сольватирован: HS^+, H_3O^+)

Основные положения теории Брёнстеда и Лоури

2. Каждой кислоте (основанию) соответствует сопряженное основание (кислота)

$$\underline{HA + B \leftrightarrow A^{-} + BH^{+}}$$

к-та1 осн.2 осн.1 к-та2

(сопряженные кислотно-основные пары)

$$\underline{HA + H_2O \leftrightarrow A^{-} + H_3O^{+}}$$

к-та1 осн.2 осн.1 к-та2

3. Одновременно протекают две полуреакции, образуются более слабые кислота и основание.
4. Необходимо учитывать свойства растворителя.

Основные положения теории Брёнстеда и Лоури

молекулы	катионы	анионы
Кислоты		
HCl	NH_4^+, $[Zn(H_2O)_6]^{2+} \leftrightarrow$	HCO_3^-, $H_2PO_4^-$
Основания		
NH_3	$[Zn(H_2O)_5OH]^+ + H^+$	CO_3^{2-}, $HCO_3^- H_2PO_4$
Амфолиты		
H_2O	$[Zn(H_2O)_5OH]^+ \leftrightarrow [Zn(H_2O)_4(OH)_2] + H^+$	HCO_3^-, $H_2PO_4^-$

Амфолиты:

$H_2PO_4^- + H_2O = HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $\qquad$ $H_2PO_4^- + H_2O = H_3PO_4 + OH^-$

кислота $\qquad$ основание

Классификация растворителей

1. **апротонные** - бензол, гексан, CCl_4
2. **протогенные** (кислотные) - HF б/в
3. **протофильные** (основные) - кетоны (ацетон), третичные амины (пиридин), простые эфиры (диэтиловый эфир)
4. **амфипротные** (H_2O, CH_3COOH, HCOOH, NH_3, C_2H_5OH и др.)

Автопротолиз

$$SH + SH \leftrightarrow \underline{SH_2^+} + \underline{S^-}$$

лионий лиат

SH – молекула растворителя

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

$$2CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

$$2NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$$

Константа автопротолиза

$$K^0_{SH} = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{S-}}{a^2_{SH}} = a_{SH_2^+} \cdot a_{S-}$$

$a_{SH} = 1$

$$K_{H_2O} = K_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$$

t,°C	0	25	100
K_w	$0.13 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$48 \cdot 10^{-14}$

Кислотные свойства кислоты и основные свойства сопряженного с ней основания связаны через константу автопротолиза растворителя.

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное с ней основание и наоборот.

Константы автопротолиза некоторых амфипротных растворителей (t=25^0 C)

Растворитель	K_{SH}	Растворитель	K_{SH}
H_2SO_4 *(б/в)*	$1 \cdot 10^{-4}$	CH_3OH	$2 \cdot 10^{-17}$
HCOOH	$6 \cdot 10^{-7}$	C_2H_5OH	$8 \cdot 10^{-20}$
H_2O	$1 \cdot 10^{-14}$	NH_3 *(ж)*	$1 \cdot 10^{-22}$
CH_3COOH	$4 \cdot 10^{-15}$	N_2H_4	$2 \cdot 10^{-25}$

Связь кислотно-основных свойств сопряженных пар

$$HA + \underline{SH} \leftrightarrow H_2S^+ + A^- \qquad K_{a,HA,SH}$$

растворитель

$$A^- + \underline{SH} \leftrightarrow HA + S^- \qquad K_{b,A^-,SH}$$

$$K_{a,HA,SH} = \frac{a_{H_2S^+} \cdot a_{A-}}{a_{HA} \cdot a_{SH}} \qquad K_{b,A^-,SH} = \frac{a_{HA} \cdot a_{S-}}{a_{A^-} \cdot a_{SH}}$$

$$\boxed{K_{a,HA,SH} \cdot K_{b,A^-,SH} = a_{H_2S^+} \cdot a_{S-} = K_{SH}} \rightarrow \boxed{K_a = \frac{K_{SH}}{K_b}}$$

константа автопротолиза растворителя

Связь кислотно-основных свойств сопряженных пар

Задача

$$K_{a,CH_3COOH} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{b,CH_3COO-} = ?$$

$$CH_3COOH + H_2O \leftrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a,CH_3COOH}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5}} = 5{,}7 \cdot 10^{-10}$$

Задача

Какие свойства преобладают у амфолита $NaHCO_3$?

Кислота: $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$

$$K_a = K_{a_2, H_2CO_3} = 5.0 \cdot 10^{-11}$$

Основание: $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a_1, H_2CO_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.5 \cdot 10^{-7}} = 2.2 \cdot 10^{-8}$$

$$K_b(2{,}2 \cdot 10^{-8}) > K_a(5{,}0 \cdot 10^{-11})$$

Следовательно, преобладают основные свойства.

Растворитель- H_2O

K_a	кислоты	основания	K_b
55,4	H_3O^+	H_2O	$1,8\cdot10^{-16}$
$1,8\cdot10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$5,5\cdot10^{-10}$
$4,5\cdot10^{-7}$	H_2CO_3	HCO_3^-	$2,2\cdot10^{-8}$
$5,5\cdot10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1,8\cdot10^{-5}$
$1,8\cdot10^{-16}$	H_2O	OH-	55,4

H_2O – самая слабая кислота и самое слабое основание

H_3O^+ – самая сильная кислота (лионий)

OH^- – самое сильное основание (лиат)

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

Влияние растворителей на силу кислот и оснований

HCl, HNO_3, $HClO_4$ – ? ($K_a > 1$)

Нивелирующий эффект растворителя

$$\begin{matrix} HCl \\ HNO_3 \\ HClO_4 \end{matrix} + H_2O \quad H_3O^+ \longrightarrow \begin{matrix} Cl^- \\ + \\ ClO_4^- \end{matrix} \quad NO_3^-$$

$$+ \; NH_3 \quad NH_4^+ \longrightarrow$$

Дифференцирующий эффект растворителя

$$\begin{matrix} HCl \\ HNO_3 \\ HClO_4 \end{matrix} + CH_3COOH_{(б/в)} \rightleftharpoons \begin{matrix} Cl^- \\ CH_3COOH_2^+ \\ ClO_4^- \end{matrix} + NO_3^-$$

кислота	$K_{a,CH3COOH}$
HCl	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$
HNO_3	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
$HClO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$

Кислоты дифференцированы по силе в растворителе с кислотными свойствами.

Выводы:

1. **K_a, K_b зависят от природы кислоты, основания**
2. **K_a, K_b можно регулировать, меняя кислотно-основные свойства растворителей.**

Вычисление pH среды

$[H_3O^+]$ $\boxed{pH = -\lg a_{H3O}^{+} \approx -\lg [H_3O^+]}$ $(\gamma_{H3O}^{+} \approx 1,\ \alpha \approx 1)$

В неводных средах: $pH = -\lg a(SH_2^+)$

Для сильных протолитов: HCl, NaOH

$[H^+] = C_{HCl}$ $pH = -\lg C_{HCl}$

$[OH^-] = C_{NaOH}$ $pOH = -\lg C_{NaOH}$

$$pH + pOH = pK_w$$

$$\boxed{pH = pK_w - pOH = 14 - pOH}$$

Вычисление pH среды

0,01 М раствор HCl → pH = 2

$1 \cdot 10^{-3}$ М раствор HCl → pH = 3

0,01 М раствор NaOH → pH = 14 – 2 = 12

10^{-8} М раствор HCl → pH ≠ 8

pH <7

(См. пример №1, стр. 54 “Задачи и вопросы по аналитической химии”)

Нейтральная среда

1. в H_2O

$a_{H_3O^+} = a_{OH^-}$ $K_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$

следовательно, $a_{H_3O^+} = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$

pH = 7

т.е. $pH_{нейтральной\ среды} = ½\ pK_w$

2. в общем случае: растворитель HS

$a_{SH_2^+} = a_{S^-} = \sqrt{K_{SH}}$

$pH_{нейтральной\ среды} = ½\ pK_{SH}$

Примеры:

ледяная CH_3COOH: $pK_{авт} = 14,4$

$pH_{н.с.} = 7,2$

жидкий NH_3: $pK_{авт} = 22$

$pH_{н.с.} = 11$

Слабые протолиты

1. $$h = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \cdot 100 < 5\%$$ - степень диссоциации

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H]^2}{c_{CH_3COOH}}$$

так как $[CH_3COOH] \approx c_{CH3COOH}$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{HA}}$$

В **разбавленных растворах** ($c \leq 10^{-4}$ M) **слабых кислот** ($K_{a,HA} < 10^{-6}$) нельзя пренебречь диссоциацией растворителя!

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA} + K_w}$$

2. *h* > 5%

$HA \leftrightarrow A^- + H^+$ $[HA] \neq C_{HA}$

$[HA] = C_{HA} - [H^+]$

$$K_a = \frac{[H]^2}{c_{HA} - [H^+]} \rightarrow [H^+] = \frac{-K_{a,HA} + \sqrt{K_{a,HA}^2 + 4K_{a,HA} \cdot C}}{2}$$

Смесь слабых кислот (оснований)

Принимаем, что степень диссоциации h < 5%

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1} \cdot C_1 + K_{a,2} \cdot C_2 + ... + K_w}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b,1} \cdot C_1 + K_{b,2} \cdot C_2 + ... + K_w}$$

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

Амфолиты

$$HA^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^{2-}$$
$$HA^- + H_2O \leftrightarrow H_2A + OH^-$$

Вывод формулы –
“Задачи и вопросы по аналитической химии”, стр. 56

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a^I \cdot (K_a^{II}[HA^-] + K_w)}{K_a^I + [HA^-]}}$$

Если: 1) K_a^I и K_a^{II} различаются так, что
$[H_2A]$ и $[A^{2-}] << [HA^-]$, то
$[HA^-] \approx C_{HA^-}$
2) $K_a^{II} \cdot C_{HA^-} >> K_w$; $K_a^I << C_{HA^-}$, то

$$\boxed{[H^+] = \sqrt{K_a^I \cdot K_a^{II}}}$$

Пример:

Амфолит - $NaHCO_3$

$$[H^+] = \sqrt{K_a^I \cdot K_a^{II}} = \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.0 \cdot 10^{-11}} = 4.7 \cdot 10^{-9} M$$

pH = 8,30

Буферные растворы

смесь слабой кислоты HA и сопряженного основания A^-

$CH_3COOH + CH_3COONa$

$NH_4Cl + NH_3$

$NaHCO_3 + Na_2CO_3$

$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ **$OH^- + H^+ \leftrightarrow H_2O$**

$CH_3COONa \leftrightarrow CH_3COO^- + Na^+$ **$H^+ + CH_3COO^- \leftrightarrow CH_3COOH$**

$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$

$A^- + H_2O \leftrightarrow HA + OH^-$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

т.к. $[HA] \approx C_{HA}$ и $[A^-]$, то

$$[H_3O^+] = [H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}}$$

Область буферного действия

$$\Delta pH = pK_a \pm 1$$

$$т.к. \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} от \frac{1}{10} до \frac{10}{1}$$

Буферная емкость

-число эквивалентов сильного основания (кислоты), необходимое для изменения pH на единицу

$$\pi = \pm \frac{dC}{dpH}$$

Кислотно-основное титрование

Кислотно-основное титрование

$$HA + B \leftrightarrow HB^+ + A^-$$

к.1 о.2 к.2 о.1

Рабочие растворы: HCl, NaOH (вторичные стандарты)

титранты

Первичные стандарты

для HCl:

Na_2CO_3; $Na_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$;

сода *тетраборат натрия (бура)*

для NaOH:

C_6H_5COOH; $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; $KH(COO)_2C_6H_4$

бензойная к-та щавелевая к-та бифталат калия

$$KH(COO)_2C_6H_4 + NaOH = KNa(COO)_2C_6H_4 + H_2O$$

f – степень оттитрованности – отношение количества оттитрованного в данный момент вещества (n_T) к исходному количеству определяемого вещества (n_0)

$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c_T V_T}{c_0 V_0}$$

При $C_0 = C_T$ $f = V_T/V_0$

где C_T и C_0 – молярные концентрации эквивалентов титруемого вещества и титранта.

Титрование сильных кислот: 0,1 М HCl - 0,1 М NaOH

Добавлено NaOH, % *f*	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула	pH
0	HCl 100%	H^+	$pH = -\lg C_{HCl}$	1,0
50 *f = 0.5*	HCl 50% H_2O, NaCl	-„-	-„-	1,3
90 *f = 0.9*	HCl 10% -„-	-„-	-„-	2,0
99 *f = 0.99*	HCl 1% -„-	-„-	-„-	3,0
100 Т.Э. *f = 1.0*	H_2O, NaCl -„-	H_2O	$[H+] = \sqrt{K_w}$	7,0
101 *f = 1.01*	NaOH 1% -„-	OH^-	$pH = pK_w - pC_{OH-}$	11,0
110 *f = 1.1*	NaOH 10% -„-	-„-	-„-	12,0

f = 0,5 – 0,99:

$$pH = -\lg C_{HCl}(1-f)\frac{V_0}{V_0+V_T}$$

Титрование слабых кислот: 0,1 М HCOOH – 0,1 М NaOH

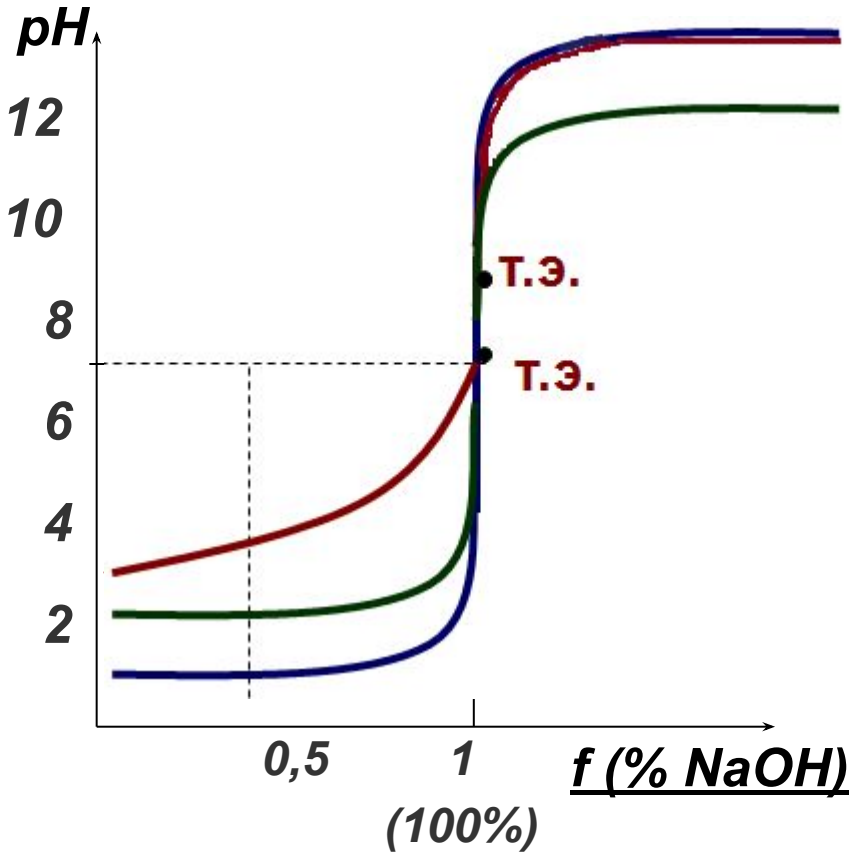
$K_a = 1{,}78 \cdot 10^{-4}$ $h < 5\%$

Добавлено NaOH, % *f*	Состав раствора	pH-определяющий компонент	Формула	pH
0	HCOOH, H_2O	HCOOH	$[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$	2,37
50 90 99	HCOOH, $HCOO^-$	буферный раствор	$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_A}$	3,75 4,70 5,74
100 Т.Э.	<u>$HCOO^-$</u>	сопряженное основание, pH > 7	$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C_{A^-}}}$	8,37
101	$HCOO^-$, OH^-	OH^-	$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$	11,0
110	-„-	-„-	-„-	12,0

f = 0,5 – 0,99:

$$pH = pK_a \pm lg \frac{f}{1-f}$$

Анализ кривых титрования



--- 0,1 М HCl + 0,1 М NaOH

--- 0,01 М HCl + 0,01 М NaOH

--- 0,1 М HCOOH + 0,1 М NaOH

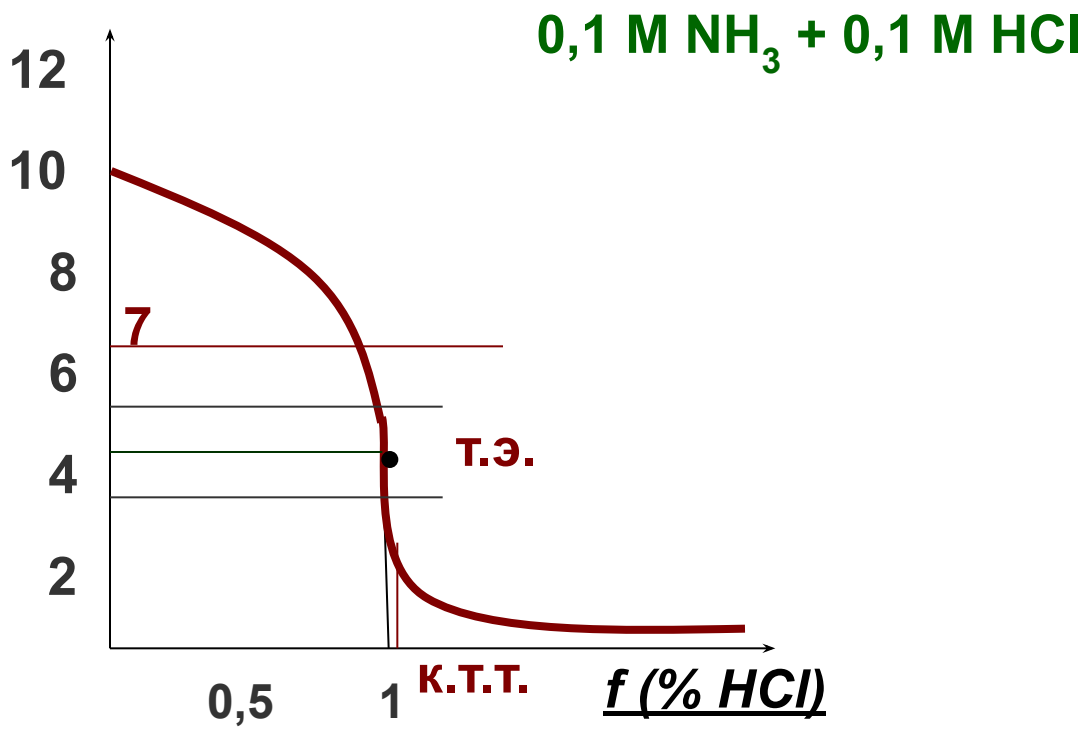
Кривая титрования HCl + NaOH

- Кривая симметрична относительно Т.Э.
- Т.Э. совпадает с точкой нейтральности
- Скачок ~ ΔpH≈6, (прост выбор индикатора)

Кривая титрования HCOOH + NaOH

- Кривая несимметрична относительно Т.Э.
- Т.Э. не совпадает с точкой нейтральности
- Скачок pH значительно меньше

Титрование слабых оснований



Выводы:

1. При титровании слабой кислоты в т.э. получается **сопряженное основание**

   pH т.э. > 7

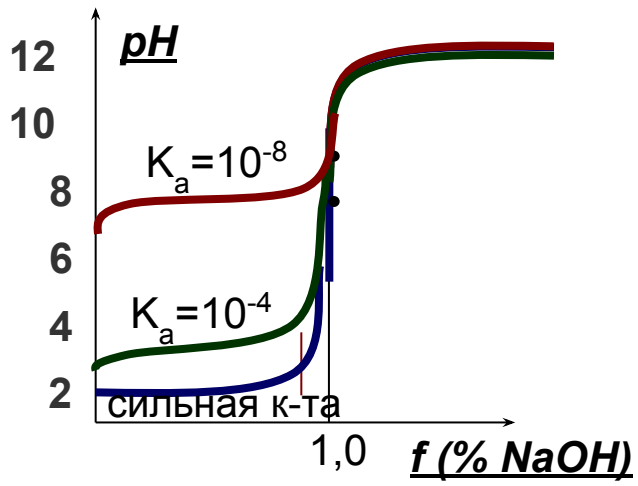
2. При титровании слабого основания в т.э. образуется **сопряженная кислота**

   pH т.э. < 7

Факторы, влияющие на скачок

1. **Сила протолита**

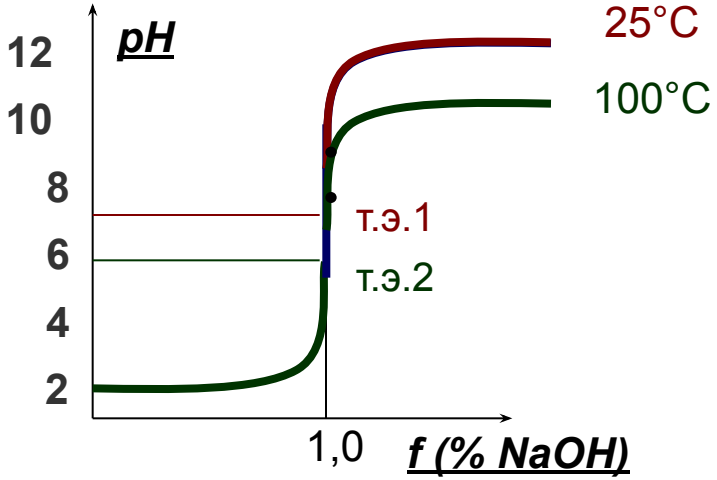
   $K_{a,b} \geq n \cdot 10^{-8}$



2. **Концентрация протолита**
   - **Сильные кислоты (основания)**

     $C \geq 1 \cdot 10^{-4}$ M
   - **Слабые кислоты (основания)**

     $C \geq 1 \cdot 10^{-2}$ M



3. **Температура**

   влияет на K_w:

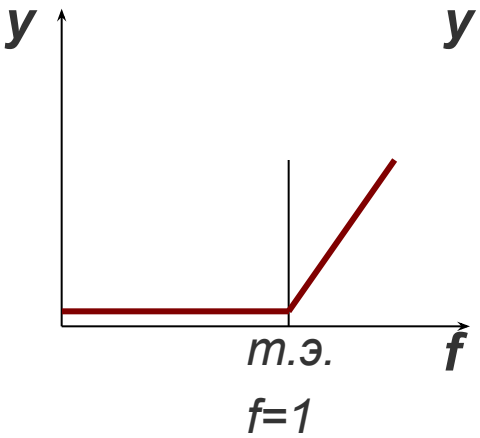
   $K_w^{25°C} = 1 \cdot 10^{-14}$; $K_w^{100°C} = 48 \cdot 10^{-14}$

   (с увеличением t°C скачок уменьшается)

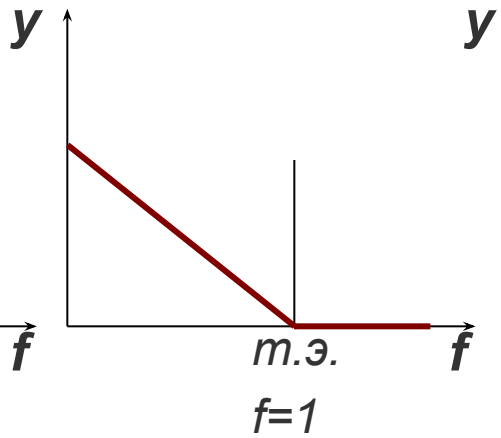
4. **Ионная сила** (незначительно)

Виды кривых титрования

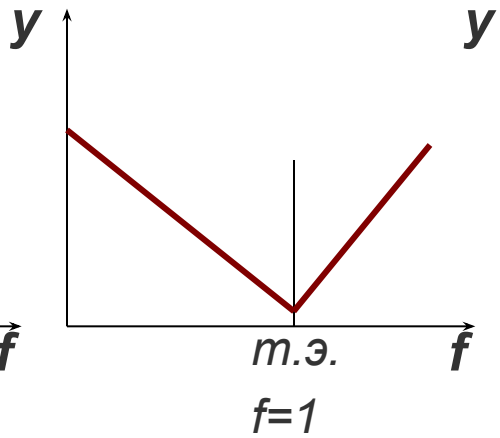
а) линейные



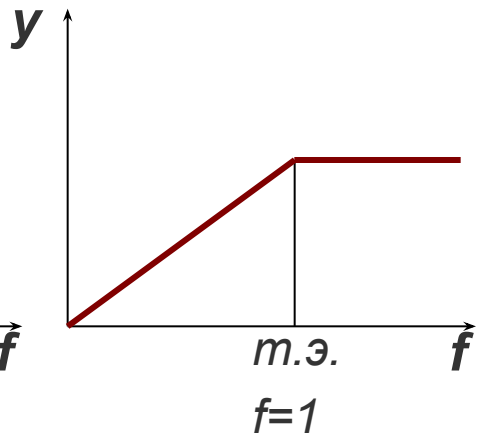
сигнал обусловлен титрантом



-„- титруемым веществом

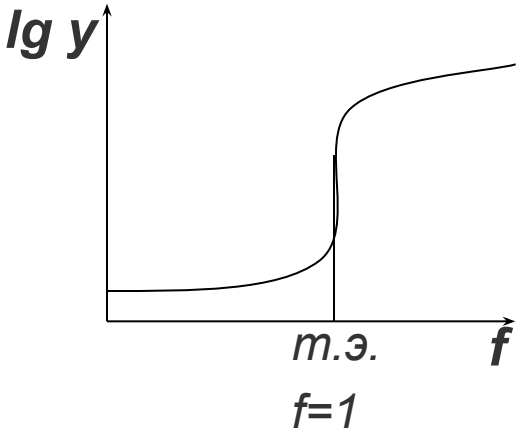


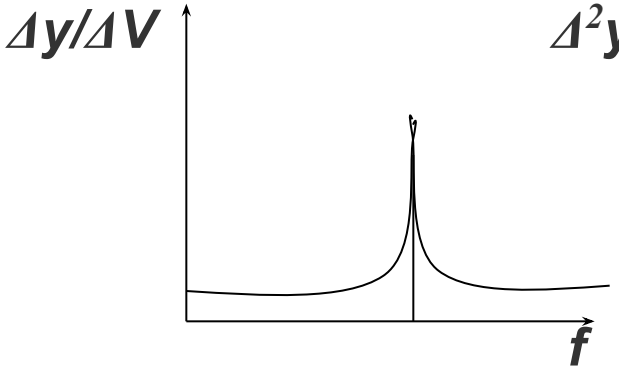
-„- титруемым веществом и титрантом

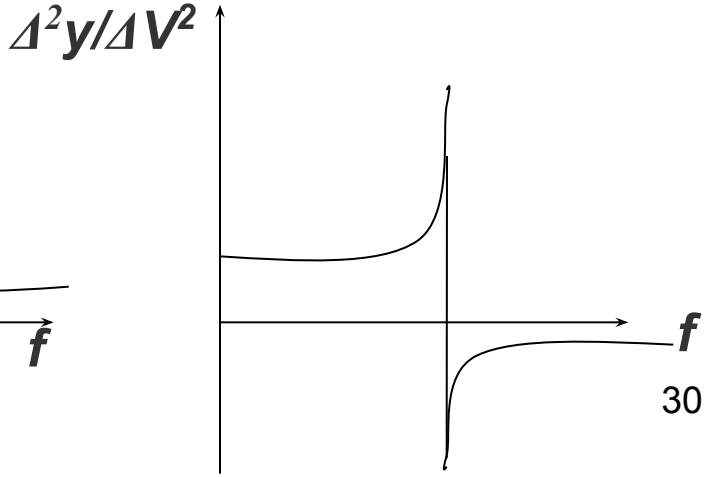


-„- продуктом реакции

а) логарифмические



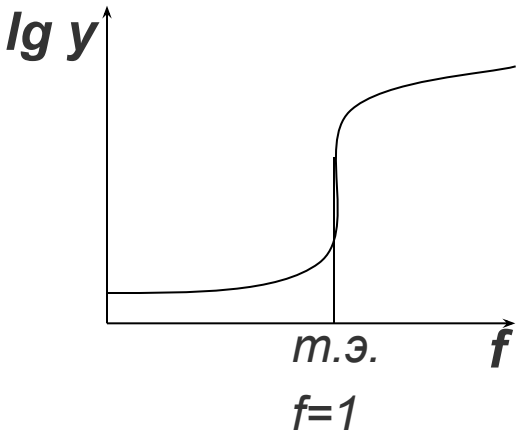




Построение и анализ кривых титрования

Кривые титрования помогают

- **Выбрать индикатор**
- **Оценить погрешность**
- **Наглядно проследить ход титрования**



Для построения кривой титрования необходимо провести расчет соответствующих участков

1) до начала титрования
2) до точки эквивалентности
3) в точке эквивалентности
4) за точкой эквивалентности

Скачок титрования – это область резкого изменения рассчитываемого параметра вблизи Т.Э.

Необходимо <u>оценить</u>

- величину скачка титрования
  (зависит от $K_{равн}$, C, T, I…)
- крутизну (мера чувствительности) $\eta = d\lg[A]/dV = \Delta\lg[A]/(\Delta fV_{т.э})$.
- симметричность