

Лекция 2:  
Кислотно-основное  
равновесие

# Теории кислот и оснований

---

1. Теория **Аррениуса** (1887-1889 гг.): кислота – нейтральная частица, диссоциирующая с образованием  $\text{H}^+$ ; основание – с образованием  $\text{OH}^-$ ;
2. Теория **Льюиса** (1923 г.) (электронная теория)
  - кислота – вещество, принимающее электронную пару ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ...)
  - основание – вещество, отдающее электронную пару ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ , органические соединения)
3. Теория **Брэнстеда и Лоури** (протолитическая) (1923 г.)
4. Теория **Усановича** (1936-1938 гг.)

# Основные положения теории Брэнстеда и Лоури

1. **Кислота** – донор протонов



(к)

**Основание** – акцептор протонов



(о)

**Амфолит** может принимать и отдавать протоны



(Протон всегда сольватирован:  $\text{HS}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ )

## Основные положения теории Брэнстеда и Лоури

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



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

# Основные положения теории Брэнстеда и Лоури

| молекулы             | катионы  | анионы   |
|----------------------|--|--|
| <b>Кислоты</b>       |  |  |
| НСІ                  | $\text{NH}_4^+$ ,<br>$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \leftrightarrow$  | $\text{HCO}_3^-$ ,<br>$\text{H}_2\text{PO}_4^-$                      |
| <b>Основания</b>     |  |  |
| $\text{NH}_3$        | $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}^+$  | $\text{CO}_3^{2-}$ ,<br>$\text{HCO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ |
| <b>Амфолиты</b>      |  |  |
| $\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2] + \text{H}^+$ | $\text{HCO}_3^-$ ,<br>$\text{H}_2\text{PO}_4^-$                      |

Амфолиты:



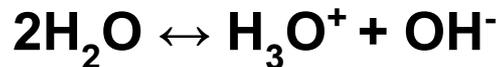
# Классификация растворителей

1. **апротонные** - бензол, гексан,  $\text{CCl}_4$
2. **протогенные** (кислотные) - HF б/в
3. **протофильные** (основные) - кетоны (ацетон), третичные амины (пиридин), простые эфиры (диэтиловый эфир)
4. **амфипротные** ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и др.)

# Автопротолиз



SH – молекула растворителя



## Константа автопротолиза

$$K_{SH}^0 = \frac{a_{\text{SH}_2^+} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{SH}}^2} = a_{\text{SH}_2^+} \cdot a_{\text{S}^-}$$

$a_{\text{SH}} = 1$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

| 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 ( $t=25^{\circ}\text{C}$ )

| Растворитель                  | $K_{\text{SH}}$    | Растворитель                    | $K_{\text{SH}}$    |
|-------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ (б/в) | $1 \cdot 10^{-4}$  | $\text{CH}_3\text{OH}$          | $2 \cdot 10^{-17}$ |
| $\text{HCOOH}$                | $6 \cdot 10^{-7}$  | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $8 \cdot 10^{-20}$ |
| $\text{H}_2\text{O}$          | $1 \cdot 10^{-14}$ | $\text{NH}_3$ (ж)               | $1 \cdot 10^{-22}$ |
| $\text{CH}_3\text{COOH}$      | $4 \cdot 10^{-15}$ | $\text{N}_2\text{H}_4$          | $2 \cdot 10^{-25}$ |

# СВЯЗЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СОПРЯЖЕННЫХ ПАР

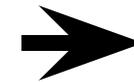


растворитель



$$K_{a,\text{HA},\text{SH}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{SH}}} \quad K_{b,\text{A}^-, \text{SH}} = \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{A}^-} \cdot a_{\text{SH}}}$$

$$K_{a,\text{HA},\text{SH}} \cdot K_{b,\text{A}^-, \text{SH}} = a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{S}^-} = K_{\text{SH}}$$



$$K_a = \frac{K_{\text{SH}}}{K_b}$$

константа  
автопрото  
лиза  
растворит  
еля

# Связь кислотно-основных свойств сопряженных пар

## Задача

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

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

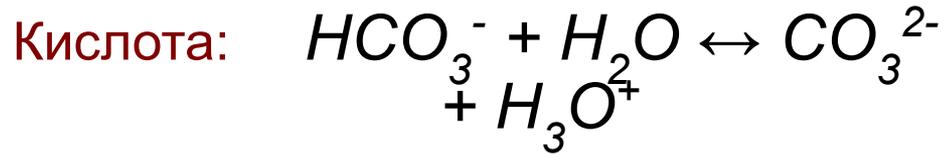


$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

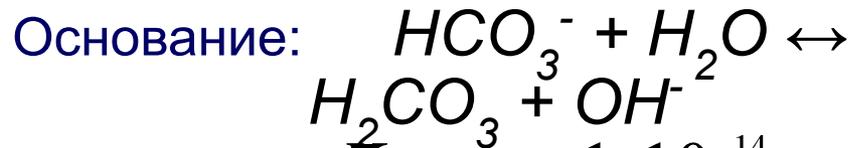
$$K_b = \frac{K_w}{K_{a,CH_3COOH}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

## Задача

Какие свойства преобладают у амфолита  $\text{NaHCO}_3$ ?



$$K_a = K_{a_2, \text{H}_2\text{CO}_3} = 5.0 \cdot 10^{-11}$$



$$K_b = \frac{K_w}{K_{a_1, \text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{4.5 \cdot 10^{-7}} = 2.2 \cdot 10^{-8}$$

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

**Следовательно, преобладают основные свойства.**

# Растворитель- H<sub>2</sub>O

| $K_a$                | кислоты                        | основания                        | $K_b$                |
|----------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------|
| 55,4                 | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | H <sub>2</sub> O                 | $1,8 \cdot 10^{-16}$ |
| $1,8 \cdot 10^{-5}$  | CH <sub>3</sub> COOH           | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | $5,5 \cdot 10^{-10}$ |
| $4,5 \cdot 10^{-7}$  | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>    | $2,2 \cdot 10^{-8}$  |
| $5,5 \cdot 10^{-10}$ | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | NH <sub>3</sub>                  | $1,8 \cdot 10^{-5}$  |
| $1,8 \cdot 10^{-16}$ | H <sub>2</sub> O               | OH <sup>-</sup>                  | 55,4                 |

H<sub>2</sub>O – самая слабая кислота и самое слабое основание

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> – самая сильная кислота (лионий)

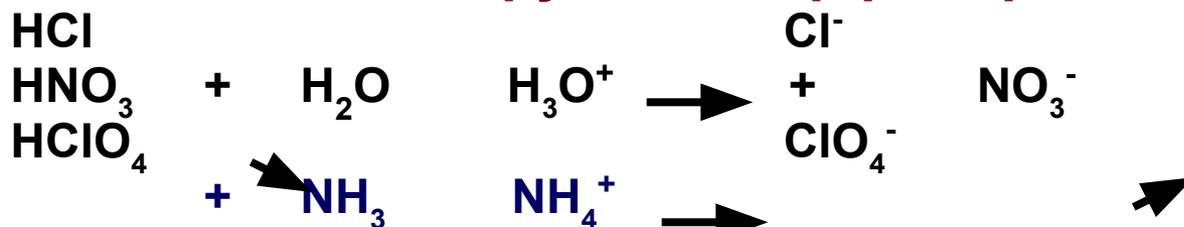
OH<sup>-</sup> – самое сильное основание (лиат)

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

# Влияние растворителей на силу кислот и оснований

HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> – ? ( $K_a > 1$ )

Нивелирующий эффект растворителя



Дифференцирующий эффект растворителя



| кислота           | $K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}}$ |
|-------------------|---------------------------------|
| HCl               | $4,2 \cdot 10^{-10}$            |
| HNO <sub>3</sub>  | $1,4 \cdot 10^{-9}$             |
| HClO <sub>4</sub> | $1,6 \cdot 10^{-6}$             |

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



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

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

Для сильных протолитов:

HCl, NaOH

$[H^+] = C_{HCl}$

$pH = -\lg C_{HCl}$

$[OH^-] = C_{NaOH}$

$pOH = -\lg C_{NaOH}$

$pH + pOH = pK_w$

$$pH = pK_w - pOH = 14 - pOH$$

## 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 $\text{H}_2\text{O}$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-}$$

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

следовательно,  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$

$$\text{pH} = 7$$

т.е.

$$\text{pH}_{\text{нейтральной среды}} = \frac{1}{2} \text{p}K_w$$

## 2. в общем случае: растворитель HS

$$a_{\text{SH}_2^+} = a_{\text{S}^-} = \sqrt{K_{\text{SH}}}$$

$$\text{pH}_{\text{нейтральной среды}} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{SH}}$$

Примеры:

ледяная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $\text{p}K_{\text{авт}} = 14,4$

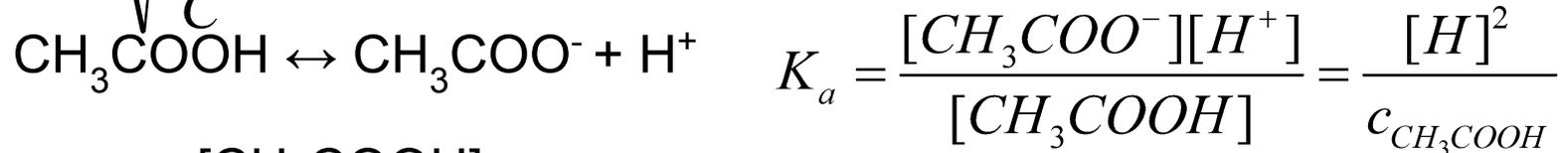
$$\text{pH}_{\text{н.с.}} = 7,2$$

жидкий  $\text{NH}_3$ :  $\text{p}K_{\text{авт}} = 22$

$$\text{pH}_{\text{н.с.}} = 11$$

# Слабые протолиты

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



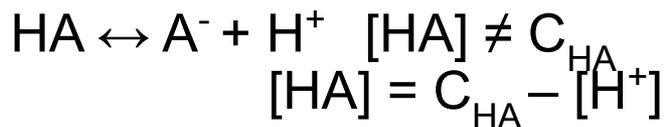
так как  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$

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

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

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

2.  $h > 5\%$



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

## Смесь слабых кислот (оснований)

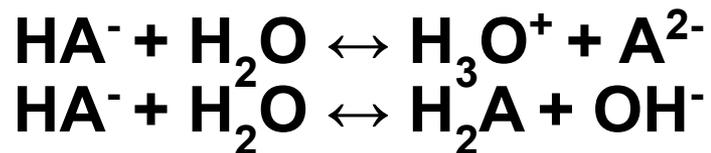
Принимаем, что степень диссоциации  
 $h < 5\%$

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

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

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

## Амфолиты



Вывод формулы –

*“Задачи и вопросы по аналитической химии”, стр. 56*

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

**Если:** 1)  $K_a^I$  и  $K_a^{II}$  различаются так, что

$[\text{H}_2\text{A}]$  и  $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$ , то

$[\text{HA}^-] \approx C_{\text{HA}^-}$

2)  $K_a^{II} \cdot C_{\text{HA}^-} \gg K_w$ ;  $K_a^I \ll C_{\text{HA}^-}$ , то

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

## Пример:

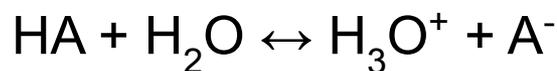
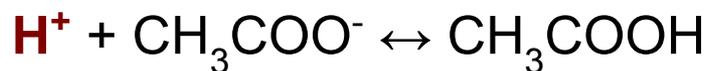
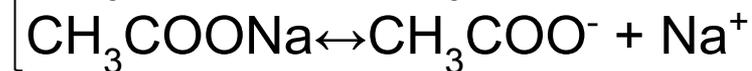
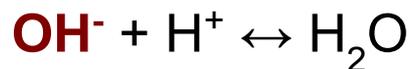
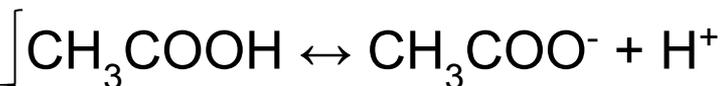
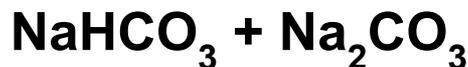
Амфолит -  
NaHC

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

$$pH = 8,30$$

# Буферные растворы

смесь слабой кислоты HA и сопряженного основания A<sup>-</sup>



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$



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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

**Область буферного действия**

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

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

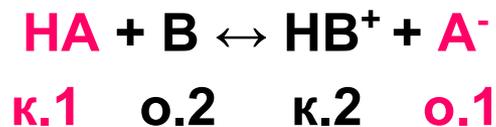
**Буферная емкость**

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

$$\pi = \pm \frac{dC}{d\text{pH}}$$

# Кислотно-основное титрование

# Кислотно-основное титрование



Рабочие растворы: HCl, NaOH (вторичные стандарты)

титранты

## Первичные стандарты

для HCl:



сода



*тетраборат натрия (бура)*

для NaOH:



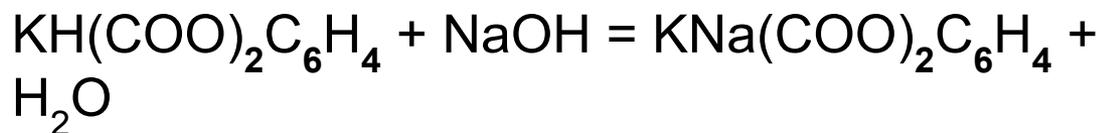
бензойная к-та



щавелевая к-та



бифталат калия



**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, % <i>f</i> | Состав раствора                   | pH-определяющий компонент | Формула                 | pH   |
|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|------|
| 0                          | HCl 100%                          | H <sup>+</sup>            | $pH = -\lg C_{HCl}$     | 1,0  |
| 50<br><i>f = 0.5</i>       | HCl 50%<br>H <sub>2</sub> O, NaCl | „-“                       | „-“                     | 1,3  |
| 90<br><i>f = 0.9</i>       | HCl 10%<br>„-“                    | „-“                       | „-“                     | 2,0  |
| 99<br><i>f = 0.99</i>      | HCl 1%<br>„-“                     | „-“                       | „-“                     | 3,0  |
| 100 Т.Э.<br><i>f = 1.0</i> | H <sub>2</sub> O, NaCl<br>„-“     | H <sub>2</sub> O          | $[H^+] = \sqrt{K_w}$    | 7,0  |
| 101<br><i>f = 1.01</i>     | NaOH 1%<br>„-“                    | OH <sup>-</sup>           | $pH = pK_w - pC_{OH^-}$ | 11,0 |
| 110<br><i>f = 1.1</i>      | NaOH 10%<br>„-“                   | „-“                       | „-“                     | 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 НСООН – 0,1 М NaOH

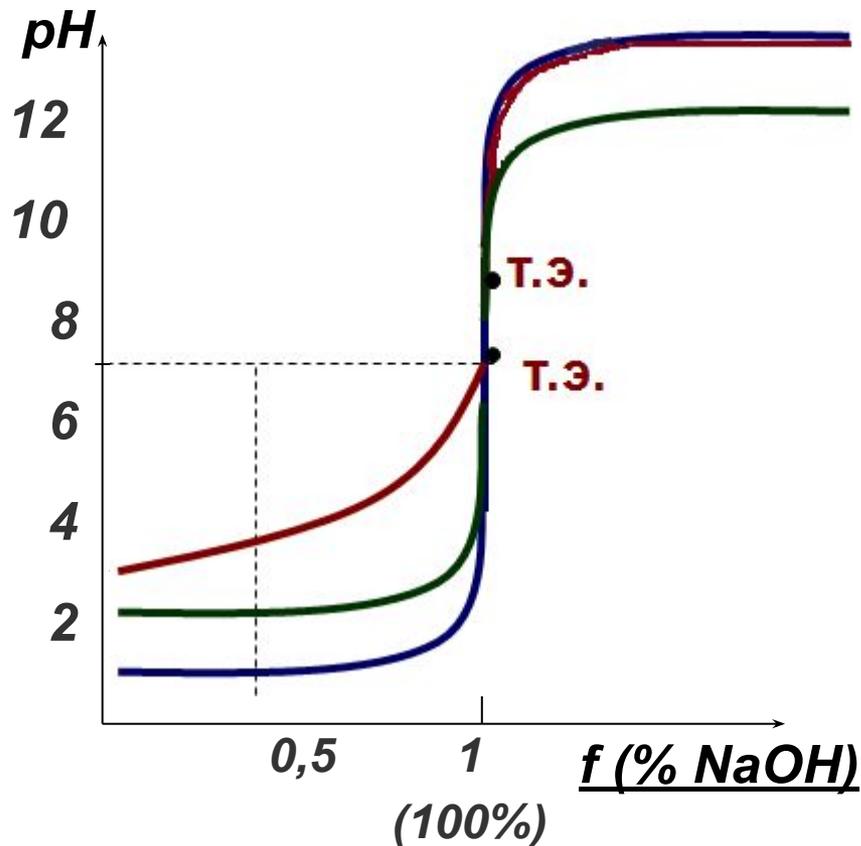
$$K_a = 1,78 \cdot 10^{-4} \quad h < 5\%$$

| Добавлено NaOH, % <i>f</i> | Состав раствора                     | pH-определяющий компонент           | Формула                                  | pH   |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|------|
| 0                          | НСООН, Н <sub>2</sub> O             | НСООН                               | $[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$              | 2,37 |
| 50<br>90<br>99             | НСООН,<br>НСОO <sup>-</sup>         | буферный<br>раствор                 | $[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_A}$         | 3,75 |
|                            |                                     |                                     |  | 4,70 |
|                            |                                     |                                     |  | 5,74 |
| 100 Т.Э.                   | <u>НСОO<sup>-</sup></u>             | сопряженное<br>основание,<br>pH > 7 | $[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b C_{A^-}}}$ | 8,37 |
| 101                        | НСОO <sup>-</sup> , ОН <sup>-</sup> | ОН <sup>-</sup>                     | $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$             | 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

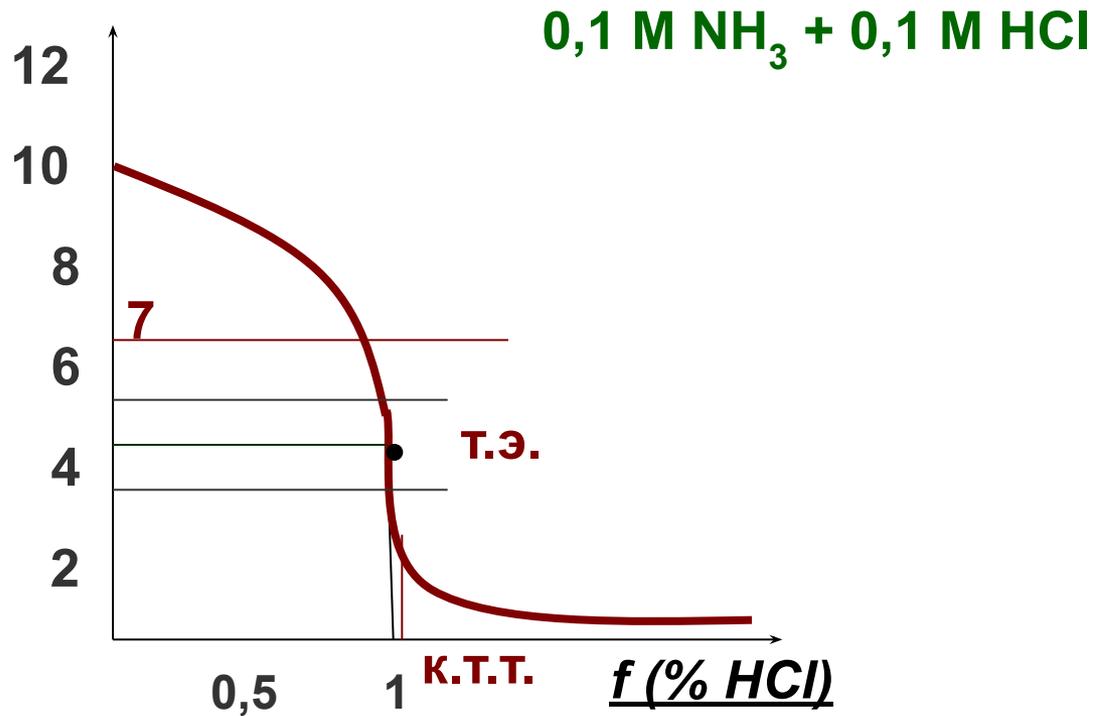
## Кривая титрования HCl + NaOH

- Кривая симметрична относительно Т.Э.
- Т.Э. совпадает с точкой нейтральности
- Скачок  $\sim \Delta pH \approx 6$ ,  
(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

$$\text{pH т.э.} > 7$$

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

$$\text{pH т.э.} < 7$$

# Факторы, влияющие на скачок

## 1. Сила протолита

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

## 2. Концентрация протолита

- Сильные кислоты (основания)

$$C \geq 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- Слабые кислоты (основания)

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

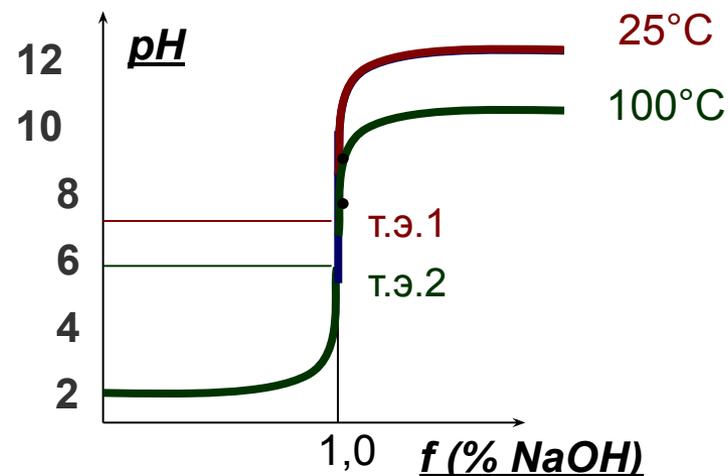
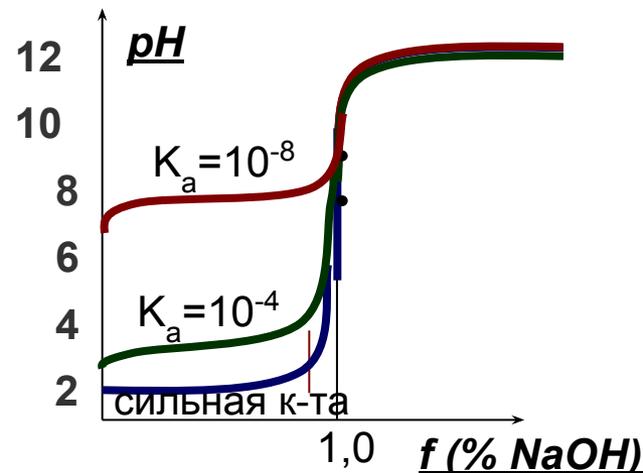
## 3. Температура

влияет на  $K_w$ :

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

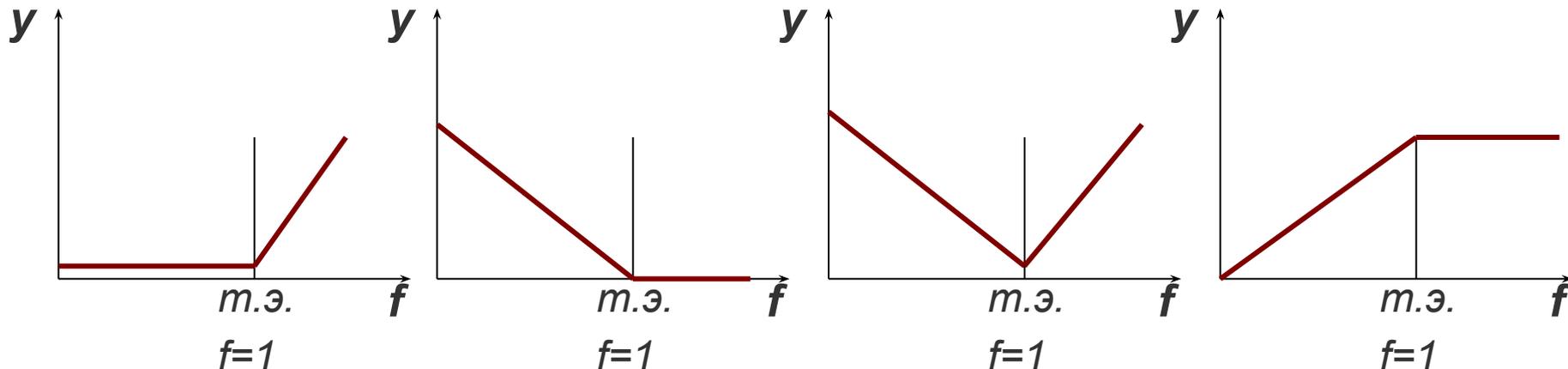
(с увеличением  $t^\circ\text{C}$   
скачок уменьшается)

## 4. Ионная сила (незначительно)



# Виды кривых титрования

## а) линейные



сигнал

обусловлен

титрантом

--

титруемым

веществом

--

титруемым

веществом

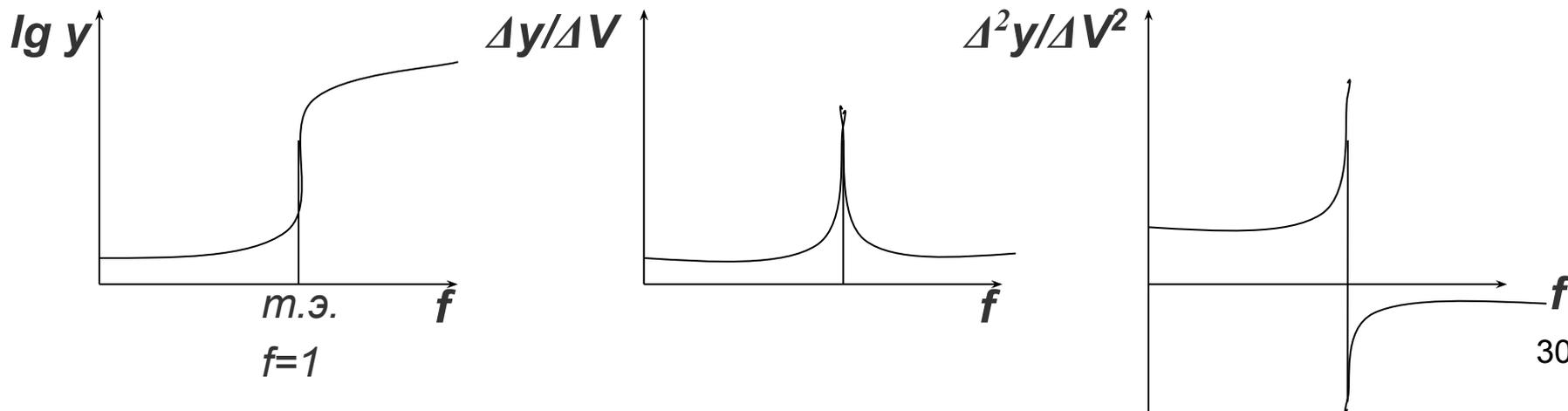
и титрантом

--

продуктом

реакции

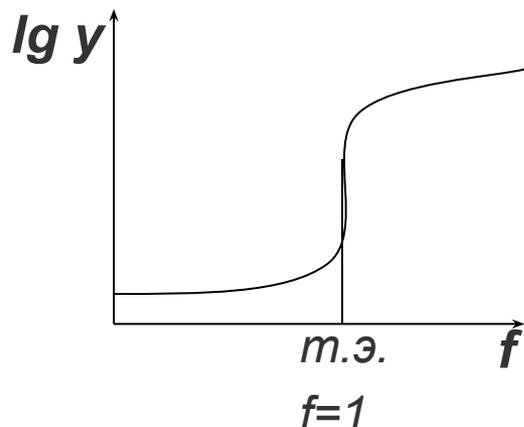
## а) логарифмические



# 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 оценить**

- 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