Кислотно-основные равновесия в растворах

к.х.н., доц. Губанов Александр Иридиевич

Что читать?

Кислотно-основные равновесия в водных растворах. В.А. Собянин, Л.Ф, Крылова, А.И. Боронин, Г.А. Костин.

http://www.fen.nsu.ru/posob/gchem/acid_base.pdf

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия.

Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия.

Вода

- Мы живем в мире, где основными растворами, окружающими нас являются растворы воды.
- Вода, H_2O – полярный растворитель. Хорошо растворяются полярные вещества и соли.
- Вода способствует образованию растворов электролитов, как сильных, так и слабых.
- Вода плохо проводит электрический ток, то есть сама является слабым электролитом. $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$
  - $K_a = \frac{C(H^+)\,C(OH^-)}{C(H_2O)} = 1{,}8 \bullet 10^{-16}$ так как конц. воды в воде константа $C(H_2O)$= 55,56 М.
  - $K_w = 55{,}56 \bullet K_a(H_2O) = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ при 25 С.
- Вода ***протонный растворитель.***

Кислоты и основания

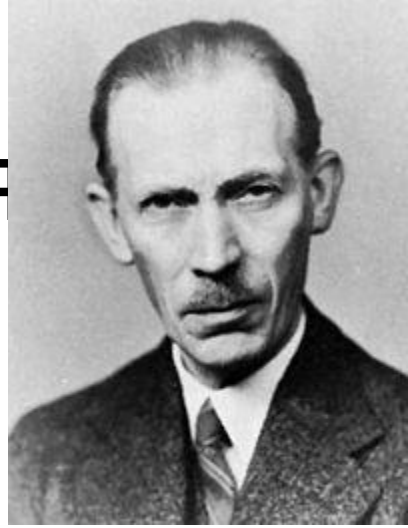
В водных растворах все «крутиться» вокруг равновесия: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$.
Смещение в одну строну «кислое», в другую «основное».

Определения:

По Аррениусу:

Кислота. Вещество, которое при диссоциации дает ионы водорода (H^+)
Основание. Вещество, которое при диссоциации дает гидроксид-ионы (OH^-)

Кислоты и основания



Иоханн Николаус Бренстед

- кислота является донором, а основание — акцептором протонов;
- кислоты и основания существуют только как сопряженные пары;
- протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион оксония (H_3O^+).

Определения:

По Брэнстеду:

Кислота. Частица донор протонов (H^+)

Основание. Акцептор протонов (OH^-)

Примеры кислот и оснований по Брэнстэду

Кислота	Основание + H^+
HCl	$H^+ + Cl^-$
HNO_3	$H^+ + NO_3^-$
H_2SO_4	
HSO_4^-	
H_3PO_4	
$H_2PO_3^-$	
NH_4^+	$H^+ + NH_3$
H_2O	$H^+ + OH^-$

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

кислота + основание $\rightleftarrows$ кислота + основание

Протонные/апротонные растворители

- ***Протонные растворители*** – одновременно доноры и акцепторы протонов. (Акцепторы за счет не поделённых электронных пар N, O, F)
- ***Апротонные растворители:***
  - *Полярные.* Недиссоциирующие жидкости, обладающие сильным сольватирующим эффектом (Ацетонитрил (CH_3CN))
  - *Неполярные.* Недиссоциирующие жидкости, обладающие слабым сольватирующим эффектом (четыреххлористый углерод CCl_4).

Мы будем иметь дело только с водными растворами.

Вода

- Правильно: $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$
- Из-за природной лени: $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

  – $K_a = \frac{C(H^+)\,C(OH^-)}{C(H_2O)} = 1{,}8 \bullet 10^{-16}$ так как конц. воды в воде константа $C(H_2O)$= 55,56 М.

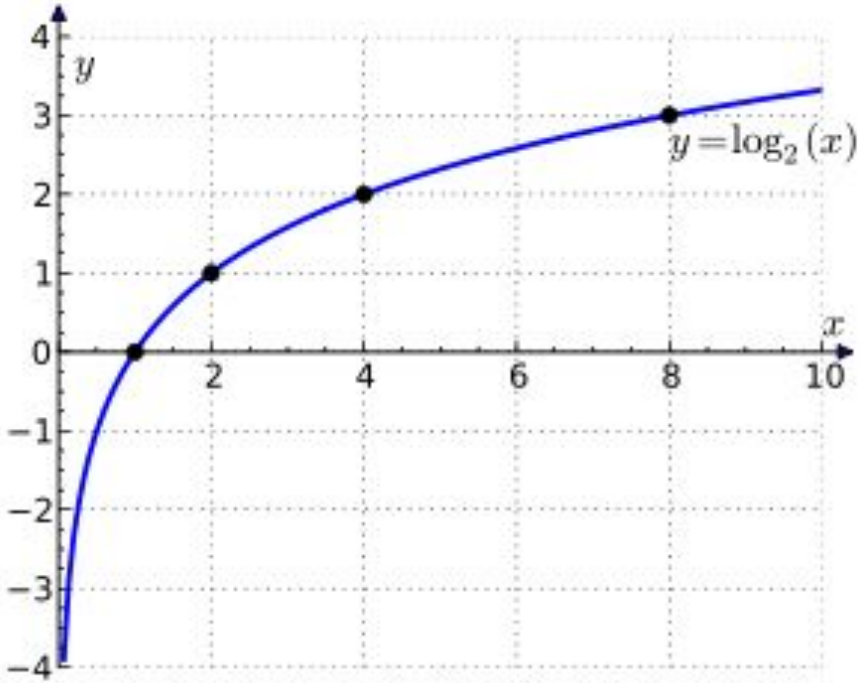
  – $K_w = 55{,}56 \bullet K_a(H_2O) = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ при 25 С.

- Нейтральный раствор, а также чистая вода:

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}\ M$$

Логарифм



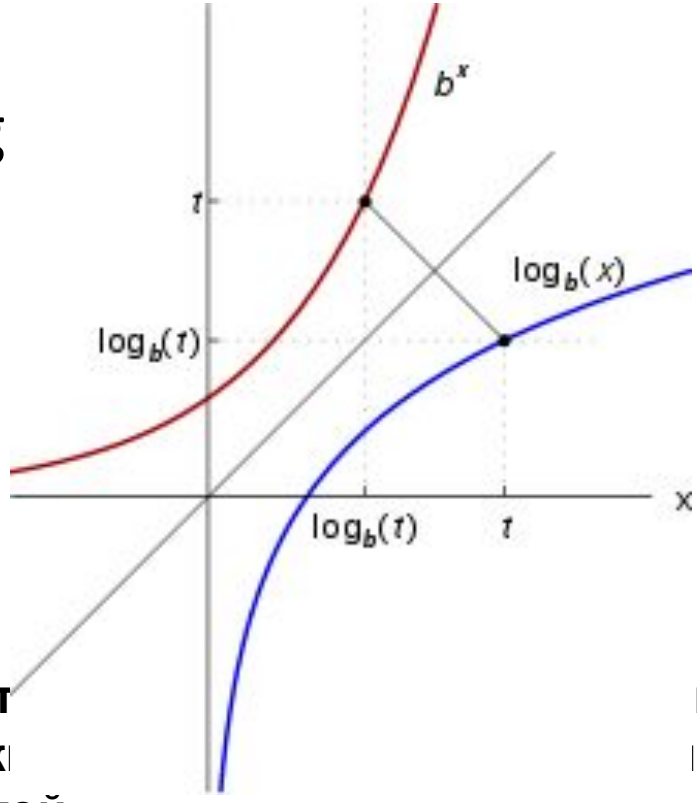
епени.

ование логарифма

2.

3 = lg

0



- $2^6=64$; $\log_2 64 = 6$

9 сент **кий**
русск
Толстой

Показатель

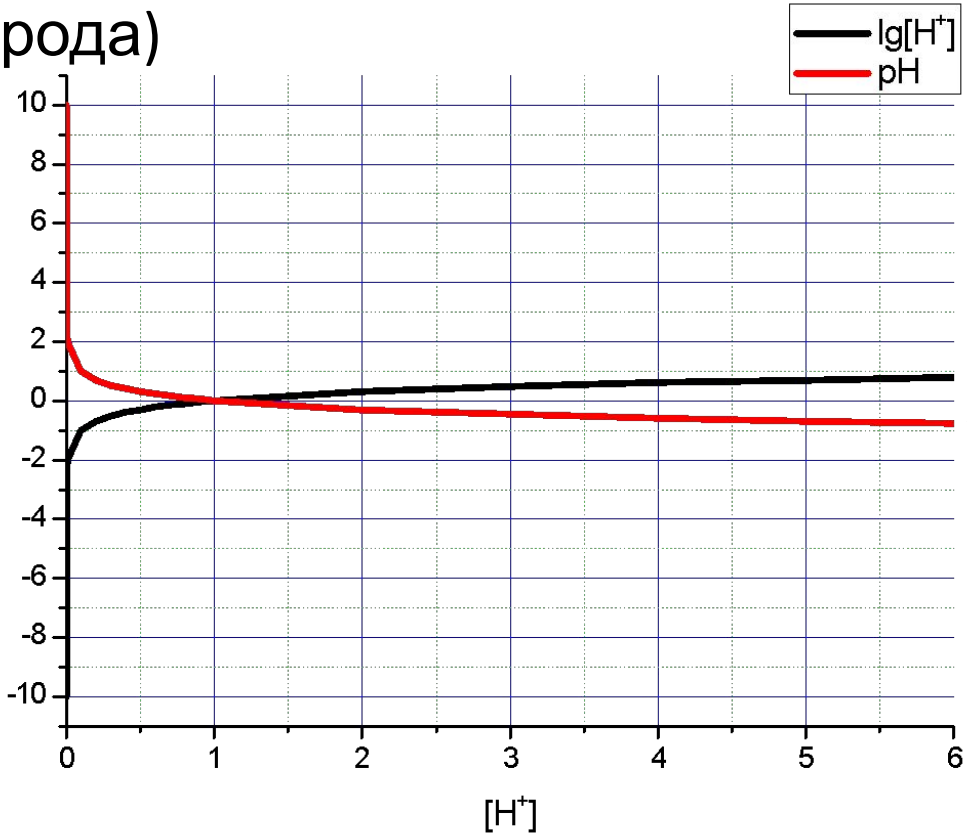
- pH, pK, pβ – показатели водорода (водородный показатель), показатель константы равновесия, показатель константы комплексообразования
- $pH = -lg[H^+]$; $pH = -lg[K]$; $p\beta = -lg[\beta]$.
- $pOH = -lg[OH^-]$
- $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M
- $pH = -lg[H^+] = -lg[10^{-7}] = 7$
- $pOH = -lg[OH^-] = -lg[10^{-7}] = 7$
- $pH = pOH$
- $pH + pOH = 14$

pH кислых и основных растворов

- Протонов больше, чем гидоксид-ионов $[H^+] > [OH^-]$ – кислый раствор.
- $[H^+] < [OH^-]$ – основной раствор.
- кислый раствор $\mathrm{pH} < 7$
- основной раствор $\mathrm{pH} > 7$
- Соляная кислота в желудке человека имеет pH = 2, то есть концентрация $[H^+] = 10^{-2}$ М. Помня, что $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (или $\mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = 14$) $\mathrm{pOH} = 12$, а $[OH^-] = 10^{-12}$.

pH

- Концентрация сильной соляной кислоты равна 1М. Чему равен pH? (Обратите внимание «Пэ Аш» – мужского рода)



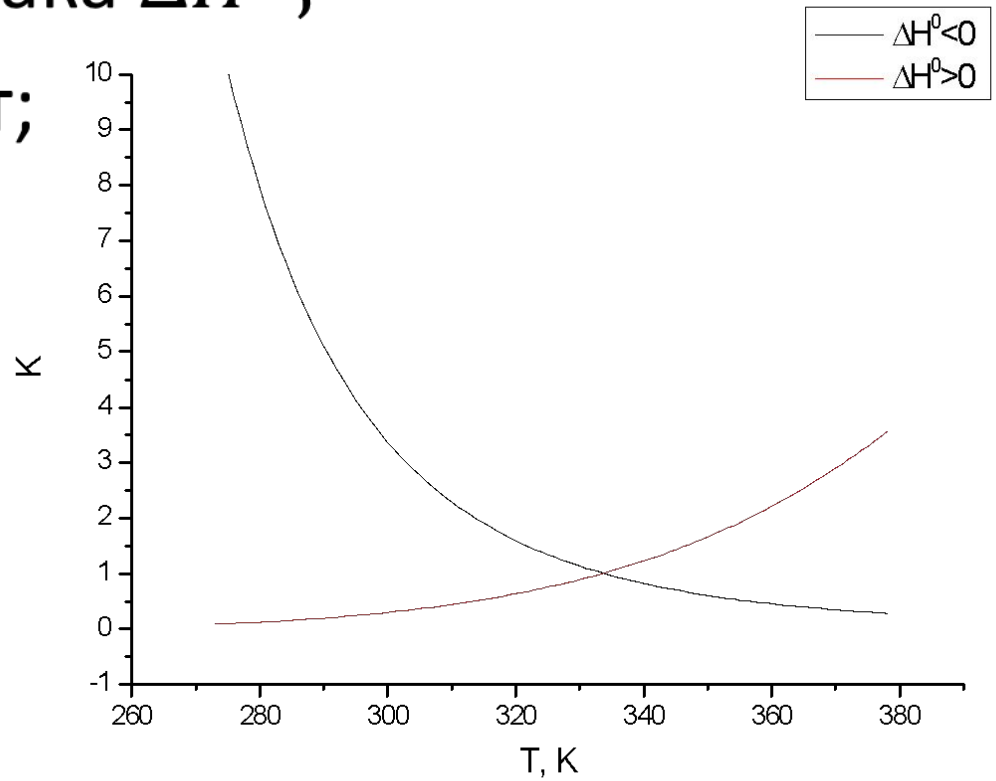
Десятимолярная HCl (C=10 M)

$pH = -\lg[10] = -1$

$$pH = -\lg[1] = -\lg[10^0] = 0$$

Всегда ли нейтральный раствор имеет pH=7?

- К= exp($-\frac{\Delta G^0}{RT}$) = exp($-\frac{\Delta H^0}{RT}$) + exp($\frac{\Delta S^0}{R}$) ;
- Т.е. К зависит от знака ΔH^0;
- ΔH^0 < 0. К – падает;
- ΔH^0 > 0. К – растет
- Согласуется с правилом Ле-Шателье



Всегда ли нейтральный раствор имеет pH=7?

- $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ ($\Delta H^0_{\text{дис}} > 0$)
- У большинства электролитов $\Delta H^0_{\text{дис}}$ мала, так что их диссоциация от температуры зависит слабо. Исключение составляет вода, энтальпия диссоциации которой равна почти 60 кДж/моль.

T, K	K_w ($\times 10^{14}$)	pH
273	0.114	6.53
298	1.00	7.00
373	55.0	7.87

Сильные и слабые кислоты

- Сильные кислоты диссоциируют полностью К→ ∞.
- $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$; $C_0(HCl)$, $C_0(H^+) = C_0(Cl^-)$.
- $[HCl] = 0$; $[H^+] = [Cl^-] = C_0(HCl)$.

- $\alpha = \frac{N(\text{распавшихся})}{N(\text{общее})}$; ***α - степень диссоциации.*** α для сильных кислот, сильных оснований и хорошо растворимых солей равна единице или 100%.

Сильные кислоты

- Пример: Найти конц. Всех частиц в 0,001М HCl.
- $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

  $C_0(HCl)$ $\quad$ $0 + C_0(HCl)$ $\quad$ $0 + C_0(HCl)$

- Сильная кислота. Диссоциирует нацело. Молекул кислоты не останется [HCl] = 0.
- $[H^+] = [Cl^-] = C_0(HCl) = 10^{-3}$ М.
- Есть еще $[OH^-]$. Рассчитаем из $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$;
- $[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ М.
- pH = 3; pOH = 11 (в сумме 14)

Слабые кислоты

- Слабые кислоты диссоциируют частично.
- $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$;
- В начале: ; $C_0(HA)$, $C_0(H^+) = C_0(A^-)$.
- Равновесие $[HA]$; $[H^+] = [A^-]$
- Степень диссоциации $\alpha < 1$.
- $\alpha = \frac{[H^+]}{C_0(HA)}$; $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$.
- α зависит от концентрации кислоты.
- K_a- не зависит от концентраций и зависит только от температуры.

Слабые кислоты

- Как посчитать концентрацию всех частиц в растворе?
- $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$

  $C_0(HA)-x \quad 0 \quad 0+x \quad 0 \quad 0+x$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; K_a = \frac{x \cdot x}{C_0(HA)-x};$$

$$x^2 + K_a x - K_a C_0(HA) = 0$$

Слабые кислоты

- Лень – двигатель прогресса!
- $K_a = \frac{x^2}{C_0(HA)-x}$; $C_0(HA) \gg x$. (в том случае если $C_0(HA) > K_a$ два и более порядка)
- $C_0(HA)-x \approx C_0(HA)$
- $K_a = \frac{x^2}{C_0(HA)}$; $x = \sqrt{K_a \bullet C_0(HA)}$

Слабые кислоты

- Посчитаем:
- $K_a(HCN) = 10^{-10}$. Найти конц. всех частиц в растворе 0,01 М синильной кислоты.
- $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$

$C_0(HA)-x \quad 0 \quad 0+x \quad 0 \quad 0+x$

- $K_a = \frac{x^2}{C_0(HCN)-x}$; $C_0(HCN) \gg x$ (потом обязательно проверим!!!)
- $C_0(HA) > K_a$ на 8 порядков (это мы еще не проверяем)

Слабые кислоты

- $x = \sqrt{K_a \bullet C_0(HCN)} = \sqrt{10^{-2}10^{-10}} = 10^{-6}$
- Проверим, верно ли делали пренебрежение: $10^{-6} \ll 10^{-2}$. Да верно!
- $[HCN] = C_0(HCN) = 10^{-2}$;
- $[H^+] = [CN^-] = 10^{-6}$;
- $[OH^-] = K_w/[H^+] = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$ М.
- pH = 6; pOH = 8 (в сумме 14)

Слабые кислоты

- Еще разок, для закрепления:
- $K_a(HAc) = 10^{-5}$. Найти конц. всех частиц в растворе 10^{-4} М уксусной кислоты. Ac = CH_3COO.
- $HAc \rightleftarrows H^+ + Ac^-$
- $K_a = \frac{x^2}{C_0(Ac)-x}$; $C_0(HCN) \gg x$ (потом обязательно проверим!!!)

Слабые кислоты

- $x = \sqrt{K_a \bullet C_0(HCN)} = \sqrt{10^{-5}10^{-4}} = 10^{-4,5} = 3 \bullet 10^{-5}$
- Проверим, верно ли делали пренебрежение: $10^{-5} \ll 10^{-4,5}$ $(1 \ll 3)$?
- Не верно! Надо считать квадратное уравнение

Давайте разбавим 1 М соляную кислоту

Самоионизация воды и сильные кислоты

Примеры растворов и смесей

Рассол (свежеприготовленный)
Питьевая вода
Водка
Золото 585 пробы
Дюралюминий
Березовый сок
Стекло
Иод
«Зеленка»
Белильная известь
Молоко
Нефильтрованное пиво
Древесина
Кость
Кровь
Томатный сок
Мясной бульон

Коллоидные растворы

- Это смеси. Очень тонкие.
- Растворы промежуточные между истинными растворами и взвесями с размером растворенных частиц от 1 до 100 нм.

	Растворенное вещество			
растворитель		**Газ**	**Жидкость**	**Твердое тело**
	Газ	-	Пар	Аэрозоль
	Жидкость	Пена	Эмульсия	Суспензия
	Твердое тело	Твердая пена	Гель	Смесь

- Коллои[illegible]т свет.

Истинные растворы

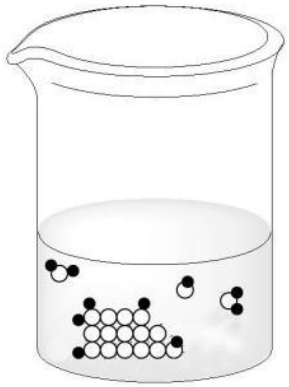
- Истинные растворы – однофазные, термодинамически устойчивые системы, неограниченно стабильные во времени.
- Прозрачные системы.
- Движущими силами образования растворов являются:
  - энтропийный $\Delta S_{смеш} = -R(x\ln A+(1-x)\ln B)$
  - и энтальпийный факторы $\Delta H = \Delta H(A\text{-}A) + \Delta H(A\text{-}A) - \Delta H(A\text{-}B)$.

Истинные растворы

- В химической практике наиболее важны растворы, приготовленные на основе жидкого растворителя. Именно жидкие смеси в химии называют просто растворами. Наиболее широко применяемым неорганическим растворителем является вода. Растворы с другими растворителями называются неводными.
- Если растворитель твердое вещество – то образуется твердый раствор. Мы их изучать не будем.

Исинные растворы

- В конце XIX века в науке существовало 2 полярных взгляда на природу растворов. Один (Менделеев) объяснял свойства растворов образованием химических соединений растворителя с растворенным веществом. Другой (Аррениус, Вант-Гофф) предлагал рассматривать растворенное вещество как газ, частицы которого разделены инертным растворителем.
- Сейчас очевидно, что во многих реальных растворах имеют место специфические межмолекулярные взаимодействия, т.е. такие взаимодействия, причиной которых являются химические свойства конкретных молекул. Они не могут быть описаны с применением какого-либо унив потенциала, который пригоден во всех случаях.



Способы выражения концентраций

- Массовая доля: $\omega_{масс} = \frac{m(\text{раст.в}-\text{ва})}{m(\text{раствора})}$
- Молярная доля: $\omega_{мол} = \frac{\nu(\text{раст.в}-\text{ва})}{\nu(\text{раствора})}$
- Моляльность: $m = \frac{\nu(\text{раст.в}-\text{ва})}{m(\text{растворителя})}$
- Молярность: $C = \frac{\nu(\text{раст.в}-\text{ва})}{V(\text{раствора})}$
- http://ru.wikipedia.org/wiki/Коцентрация_растворов

Влияние конц. на свойства

- Свой ся
  значи
  - Со
  - Уг
- Свой
  изме
  расти ило,
  лине
  - ΔT
    эб
  - ΔT пическая
    ко

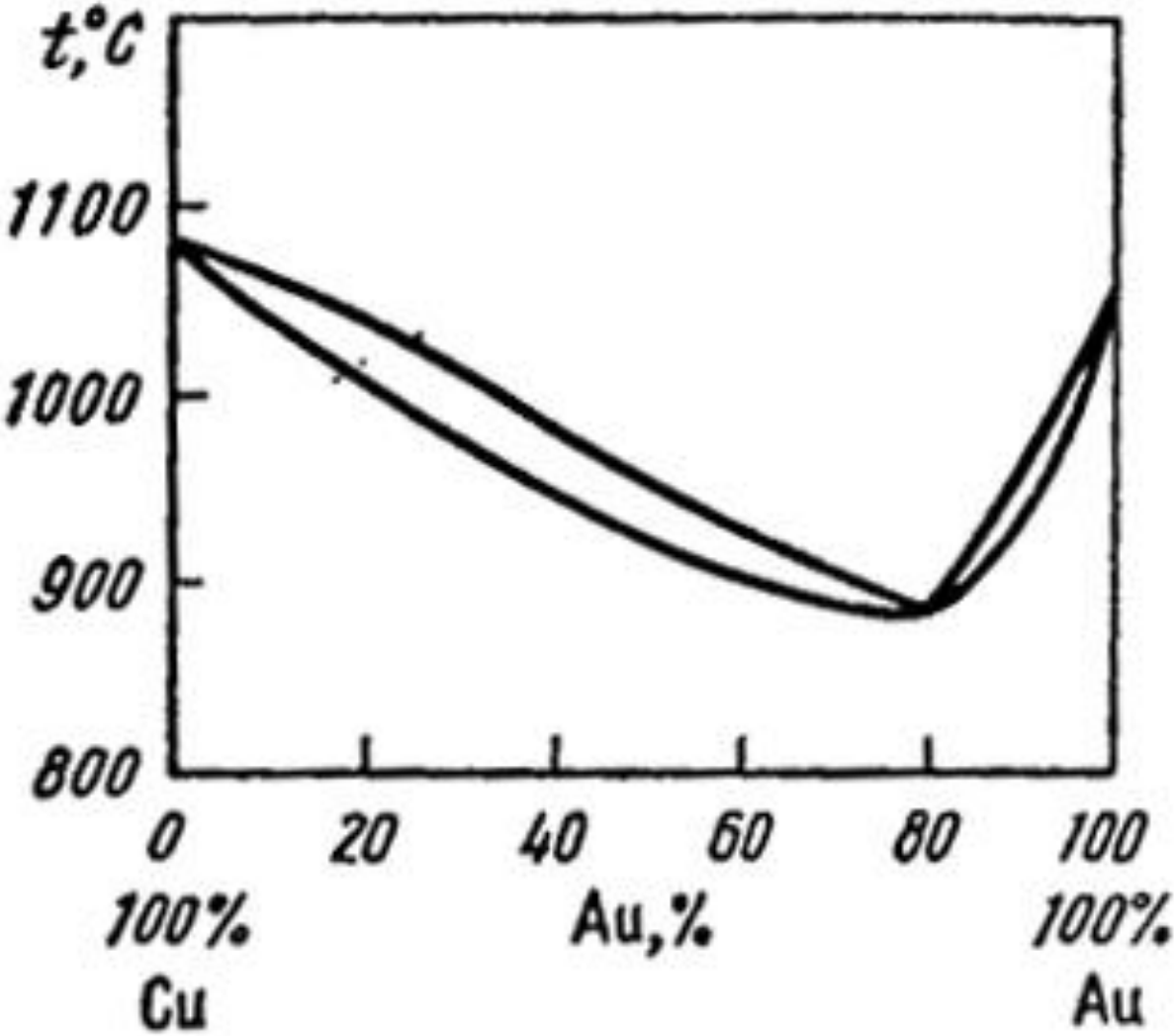
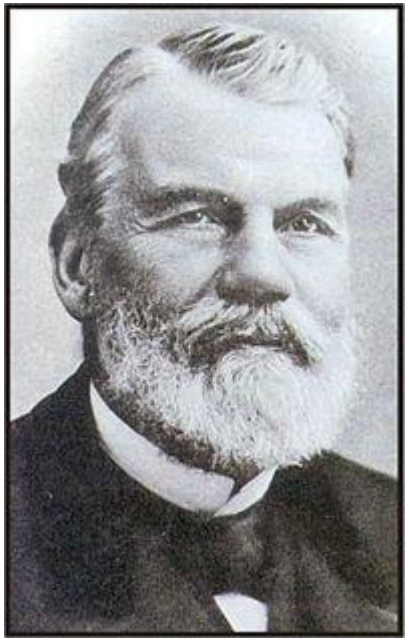


Диаграмма состояния медь-золото

Закон Рауля

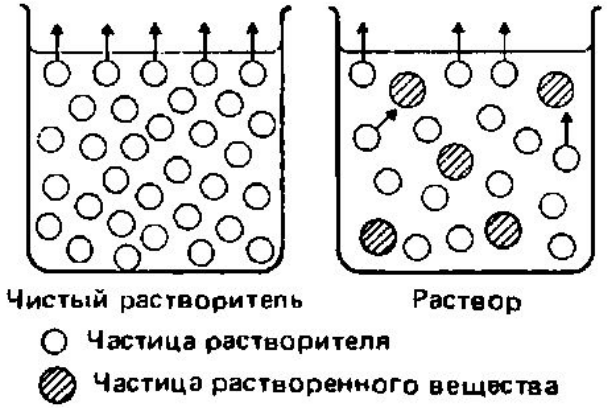


Франсуа Мари Рауль

- *Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причём коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.*
  - $P_i = P_i^o * X_i$
  - *Выводится из уравнения изотермы химической реакции. Энергии Гиббса паров растворителя приравнивают энергии Гиббса растворителя в растворе.*
  - *Для раствора:* $G^0_{пар.р\text{-}ля} + RTlnP_{р\text{-}ля} = G^o_{ж.р\text{-}ля} + RTlnX_{р\text{-}ля}$
  - *Для чистого растворителя* $G^0_{пар.р\text{-}ля} + RTlnP^0_{р\text{-}ля} = G^o_{ж.р\text{-}ля}$

- Учитывая закон Клайперона-Клаузиуса
- $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H(\text{фаз.пер.})}{T * \Delta H(\text{фаз.пер.})}$
- Можем показать:
- $\Delta T_{кип} = [\frac{R*(T^0_{кип})^2 * Mr(\text{р}-\text{ля})}{\Delta H_{кип} * 1000}] * C$
- $\Delta T_{пл} = [\frac{R*(T^0_{пл})^2 * Mr(\text{р}-\text{ля})}{\Delta H_{пл} * 1000}] * C$

- Действует только разбавленных растворов.



Концентрированные и разбавленные растворы.

- В растворе происходит взаимодействие между растворенным веществом и растворителем.
- В константе и произведении хим. реакции используем активности $\boldsymbol{a_i}$
  - $G = G^0 + RT\ln a_i$; $K = \Pi a_i^n$.

- $a_i = \gamma_i * C_i$
- $\ln\gamma_i = -\beta * z^2 \sqrt{I}$ (β – постоянная зависящая от диэлектрической силы растворителя и температуры, $I = ½ \sum C_i z_i^2$)

- Для упрощения мы всегда будем считать, что растворы не зависимо от концентрации являются идеальными ($\gamma_i = 1$) .
- В произведениях реакции и константах будем использовать C, [A], [B], но помнить, что там должны стоять активности!
- [A], [B] – в квадратных скобках равновесные концентрации

Растворы электролитов

- Растворы веществ проводящих электрический ток.
- В XIX веке знали, что проводимость свойство заряженных частиц (ионов).
- Однако не понятно, образовались ли ионы в растворе при растворении, или же возникли при приложении электрического поля.

Вильгельм Фридрих Оствальд

Аррениус

ния от закона Рауля.

сь вводить ***i*** –

изотонический коэффициент.

Сванте Август Аррениус

Вещество	*i*
KCl	1.81
LiCl	1.92
$MgSO_4$	1.25
$Ca(NO_3)_2$	2.48
$K_4Fe(CN)_6$	3.09

По измерению изотонического коэффициента измеряют степень диссоциации, константы комплексообразования.

Так было доказано, что вещества дислоцируют на ионы.

Сильные и слабые

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

	H^+	Li^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Ag^+	Pb^{2+}	Cu^{2+}
OH^-		P	P	P		P	M	H	H	H	H	H	H	–	H	H
F^-		M	P	P	P	M	H	H	M	P	H	H	P	P	H	H
Cl^-		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P
Br^-		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	P
I^-		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	H	H	–
S^{2-}		P	P	P	P	P	–	–	–	–	H	–	H	H	H	H
SO_3^{2-}		P	P	P	P	H	H	M	–	–	H	–	M	H	H	–
SO_4^{2-}		P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	M	H	P
NO_3^-		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO_2^-		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P
PO_4^{3-}		H	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO_3^{2-}		P	P	P	P	H	H	H	–	–	H	–	H	H	H	–
CH_3COO^-		P	P	P	P	P	P	P	–	P	P	–	P	P	P	P
SiO_3^{2-}		–	P	P	–	H	H	H	–	–	H	–	H	–	H	H

P – растворяется (> 1 г в 100 г H_2O)

M – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г в 100 г H_2O)

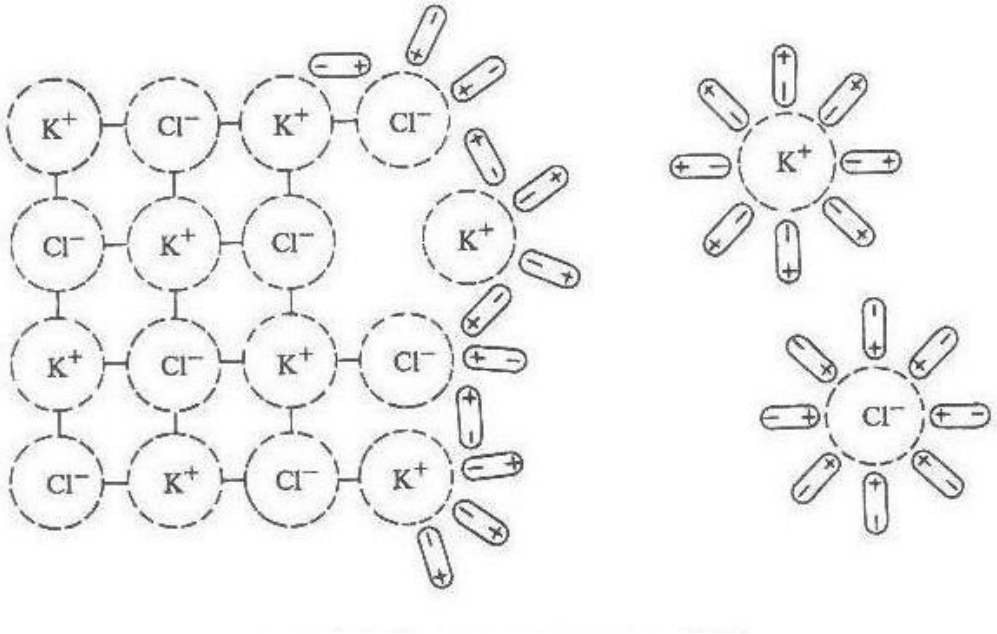
– – разлагается водой или не существует

H – не растворяется (< 0,1 г в 100 г H_2O)

Данные приведены для средних солей при 20 °C

Сольватация

- **Сольвата́ция** (от лат. *solvo* — растворяю) — электростатическое взаимодействие между частицами (ионами, молекулами) растворенного вещества и растворителя.



Сольватация

От алхимиков: Подобное в подобном. (лат. *similia similibus curentur)*

Вода и масло

Вода, I_2 и CCl_4

$I_2 + KI \rightarrow KI_3$

$KI_3 \rightarrow K^+ + I_3^-$

Раствор водно-спиртовой

Концентрации сильных электролитов

- При растворении образуется всегда больше ионов, чем исходного вещества.
- $NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$ - ионов больше в 2 раза. Количество катионов и количество анионов равно количеству взятого NaCl.
  - $C(NaCl) = C(Na^{+}) = C(Cl^{-})$
- $AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^{-}$ - ионов больше в 4 раза. Количество катионов равно количеству хлорида алюминия, количество анионов в три раза больше изначального хлорида алюминия.
  - $C(AlCl_3) = C(Al^{3+}) = \frac{1}{3}C(Cl^{-})$
  - $C(Cl^{-}) = 3\,C(AlCl_3)$

Уравнение электронейтральности

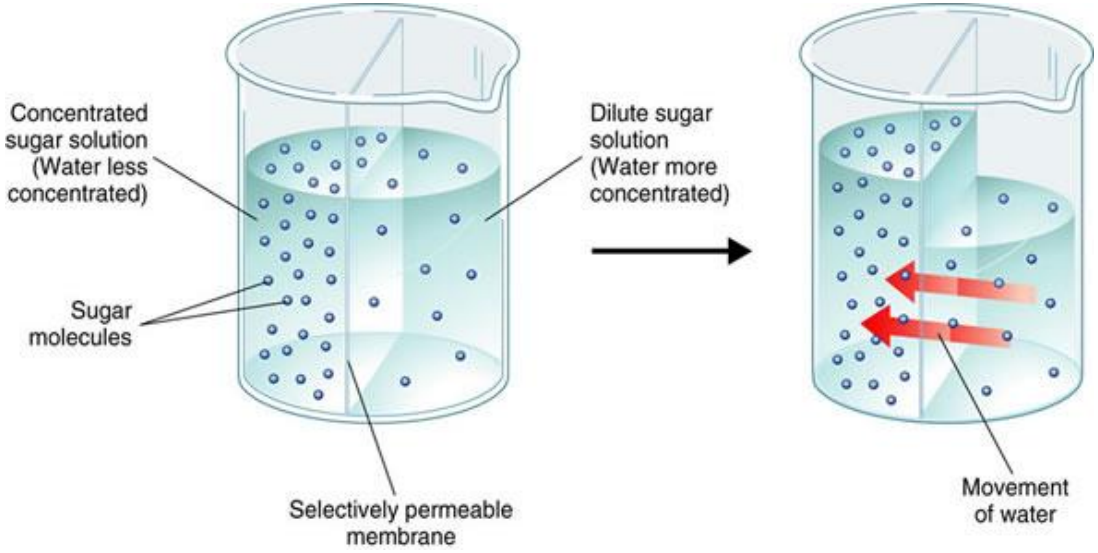
- • При растворении незаряженной молекулы количество образующихся положительных зарядов всегда равно количеству отрицательных. (Закон сохранения заряда)
  - $NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$
  - $C(Na^{+}) = C(Cl^{-})$

  - $Ba(HSO_4)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2H^{+} + 2SO_4^{2-}$
  - $2[Ba^{2+}] + [H^{+}] = 2\,[SO_4^{2-}]$

Правило фаз

Осмос

- В случае, если растворитель и раствор разделены мембраной через который проходят молекулы растворителя, но не проходят молекулы растворенного вещества, то система уравнивает термодинамический потенциал растворителя за счет увеличения давления со стороны раствора. Т.е. чистый растворитель просачивается через мембрану в раствор.

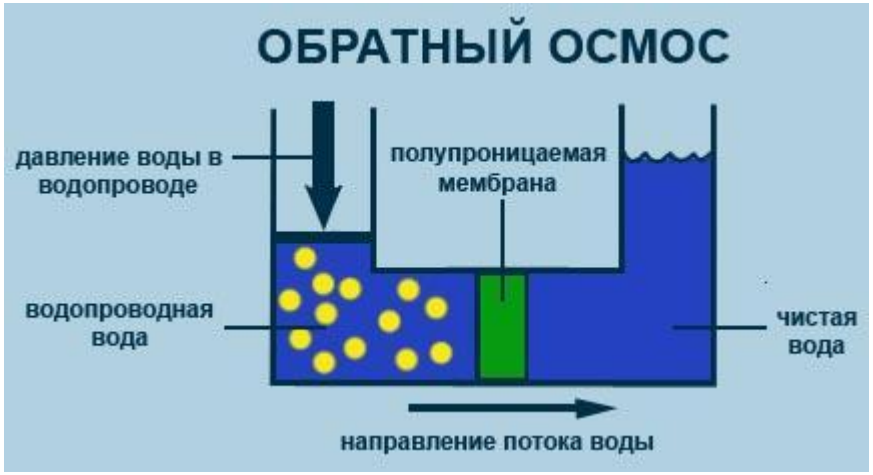


$P = iCRT$ $P = \rho gh$

Осмос

Состояние эритроцита в растворах NaCl различной концентрации (в гипотоническом растворе - осмотический гемолиз).

Осмос


ОБРАТНЫЙ ОСМОС
давление воды в водопроводе
полупроницаемая мембрана
водопроводная вода
чистая вода
направление потока воды