

# **ПРИМЕНЕНИЕ ЗДМ К КИСЛОТНО- ОСНОВНЫМ РАВНОВЕСИЯМ И ИХ РОЛЬ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**лектор – проф. Васюк С. А.**

**2016**

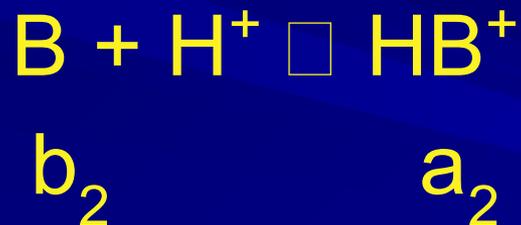
# План

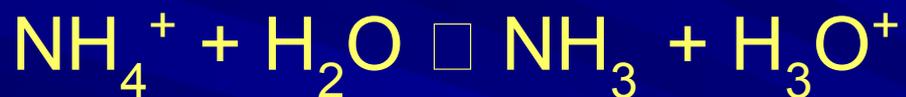
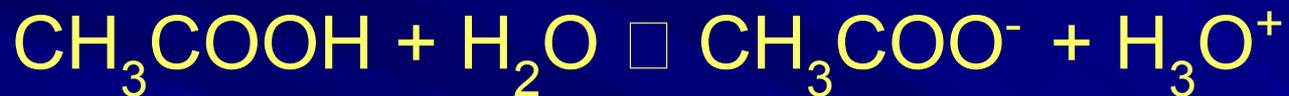
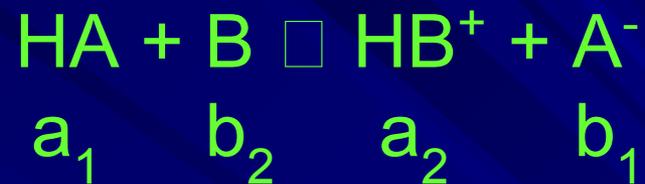
1. Протолитическая теория кислот и оснований. Типы протолитов.
2. Протолитические равновесия в воде, шкала рН.
3. Сила кислот и оснований, константы кислотности и основности.
4. Вычисления рН и рОН в водных растворах.
5. Протолитическое равновесие в неводных растворителях.  
Константа автопротолиза.
6. Гидролиз.
7. Протолитическое равновесие в буферных растворах.
8. Протолитическое равновесие в растворах амфолитов.
9. Роль кислотно-основных равновесий в аналитической химии.

# Электронная теория Г. Н. Льюиса (1926 г.).



# Протолитическая теория кислот и оснований (ПТКО) Бренстеда-Лоури





# Кислоты:

- молекулярные (нейтральные) **HA**:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
- катионные **BH<sup>+</sup>**:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .
- анионные **HA<sup>-</sup>**:  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ .

# Основания:

- молекулярные (нейтральные) **B**:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ .
- катионные **B<sup>+</sup>**:  $\text{H}_2\text{N-NH}_3^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ .
- анионные **A<sup>-</sup>**:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

# Амфолиты:

- анионные кислоты, они же анионные основания **HA<sup>-</sup>**:  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ .



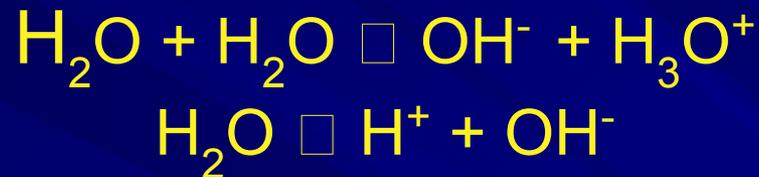
# Амфолиты:

- нейтральные молекулы В:  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

# Амфолиты:

- катионные основания, они же катионные кислоты  $\mathbf{B}^+$ :  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ .

# Протолитические равновесия в воде



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

В разбавленных растворах концентрация воды как растворителя постоянна и равна  $1000,0/18,0 = 55,56$  моль/л.

$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16}$$

(при 25°C, табличные данные)

## Протолитические равновесия в воде

$$K_C \cdot [H_2O] = K_{H_2O} = K_w = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

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

или упрощенно  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$

## Протолитические равновесия в воде

$$pK_w = -\lg K_w = -\lg 10^{-14} = 14$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

$$pH = -\lg [H_3O^+] = -\lg 10^{-7} = 7$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7$$

$$pK_w = pH + pOH = 14$$

$$pK_w = pH + pOH$$

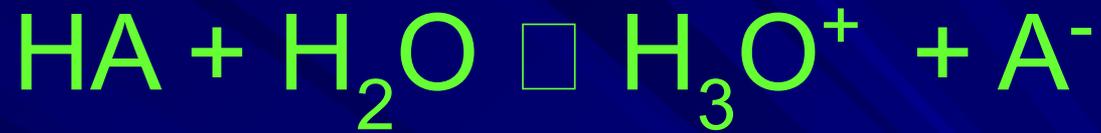
# Шкала pH

|    |                      |   |   |                     |   |   |            |                       |   |   |                        |    |    |    |    |
|----|----------------------|---|---|---------------------|---|---|------------|-----------------------|---|---|------------------------|----|----|----|----|
| pH | 0                    | 1 | 2 | 3                   | 4 | 5 | 6          | 7                     | 8 | 9 | 10                     | 11 | 12 | 13 | 14 |
|    | <b>Сильно кислая</b> |   |   | <b>Слабо кислая</b> |   |   | <b>Н/с</b> | <b>Слабо щелочная</b> |   |   | <b>Сильно щелочная</b> |    |    |    |    |

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

При  $100^\circ\text{C}$  ( $K_w = 55 \cdot 10^{-14}$ ) чистая вода имеет  $\text{pH} = 6,12$ .

При  $15^\circ\text{C}$  ( $K_w = 0,46 \cdot 10^{-14}$ ) –  $\text{pH} = 7,17$ .



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

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



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

# Закон разбавления (законом разведения)

Оствальда:

$$K_i = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

При  $\alpha \ll 1$

$$K_i = C \cdot \alpha^2$$

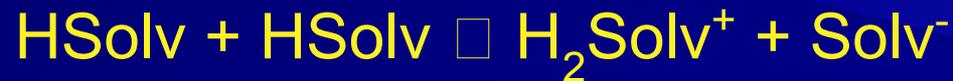
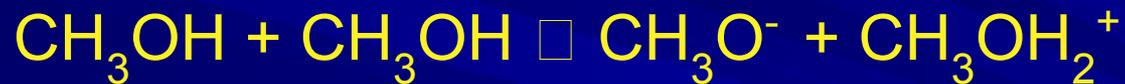
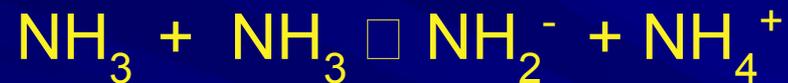
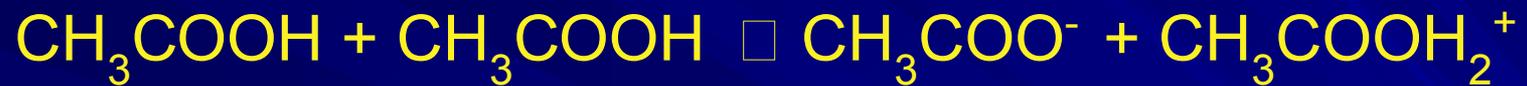
$$pK_a = -\lg K_a; \quad pK_b = -\lg K_b$$

$$K_w = K_a \cdot K_b \quad \text{или} \quad pK_w = pK_a + pK_b$$

# Классификация кислот и оснований по их силе в воде

| Классификация | $K_a, K_b$                              | $pK_a, pK_b$  |
|---------------|---|---------------|
| Очень сильные | $55,5$ и $>$                            | $-1,74$ и $<$ |
| Сильные       | $55,5 - 3,16 \cdot 10^{-5}$             | $-1,74 - 4,5$ |
| Средней силы  | $3,16 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-9}$  | $4,5 - 9,0$   |
| Слабые        | $1 \cdot 10^{-9} - 1,82 \cdot 10^{-16}$ | $9,0 - 15,74$ |
| Очень слабые  | $1,82 \cdot 10^{-16}$ и $<$             | $15,74$ и $>$ |

# Автопротолиз



$$K_c = \frac{[H_2Solv^+] \cdot [Solv^-]}{[HSolv]^2}$$

Поскольку  $[HSolv] = \text{const}$ , то

$$K_c \cdot [HSolv] = \text{const} = K_s$$

$$K_s = [H_2Solv^+] \cdot [Solv^-]$$

$$pK_s = pH_2Solv + pSolv$$

# Степень сольволиза

$$h_s = \frac{C_s}{C_o}$$

•Кислотные:



•Основные:



•Универсальные:

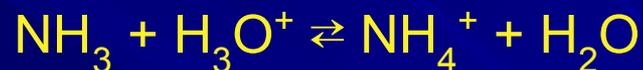
буферный раствор  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$   
( $\text{pH} = 1,8 - 11,98$ )

•Буферные растворы индивидуальных веществ:

а) нас. водный раствор гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$   
( $\text{pH} = 3,567$  при  $25^\circ\text{C}$ );

б) 0,05 М водный раствор гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$   
( $\text{pH} = 4,008$  при  $25^\circ\text{C}$ );

в) 0,05 М водный раствор тетрабората натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   
( $\text{pH} = 9,18$  при  $25^\circ\text{C}$ ).



## Буферная емкость

$$\beta = \pm \frac{C_{M(\text{HA или MeOH})}}{\Delta \text{pH}}$$

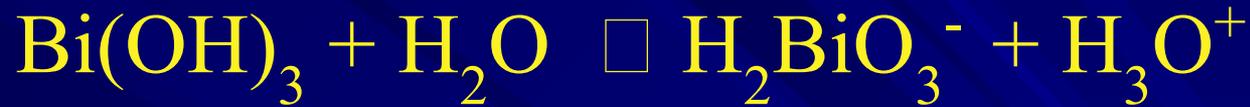


**Кислотные свойства:**



**Основные свойства:**





$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_2\text{BiO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Bi(OH)}_3(\text{m})]}; [\text{Bi(OH)}_3(\text{m})] = \text{const}$$

$$K_{a_1} = [\text{H}_2\text{BiO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,0 \cdot 10^{-20}$$

В сильно щелочной среде  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$  моль/л

$$[\text{H}_2\text{BiO}_3^-] = \frac{K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-20}}{1 \cdot 10^{-14}} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Для реакции  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{a_1} = [\text{HPbO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,2 \cdot 10^{-16}$$

**В сильно щелочной среде  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$  моль/л**

$$[\text{HPbO}_2^-] = \frac{K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-16}}{1 \cdot 10^{-14}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$