

Аналитическая химия

Лекция 3

Кисотно-основные равновесия

Введение в титриметрию



План лекции:

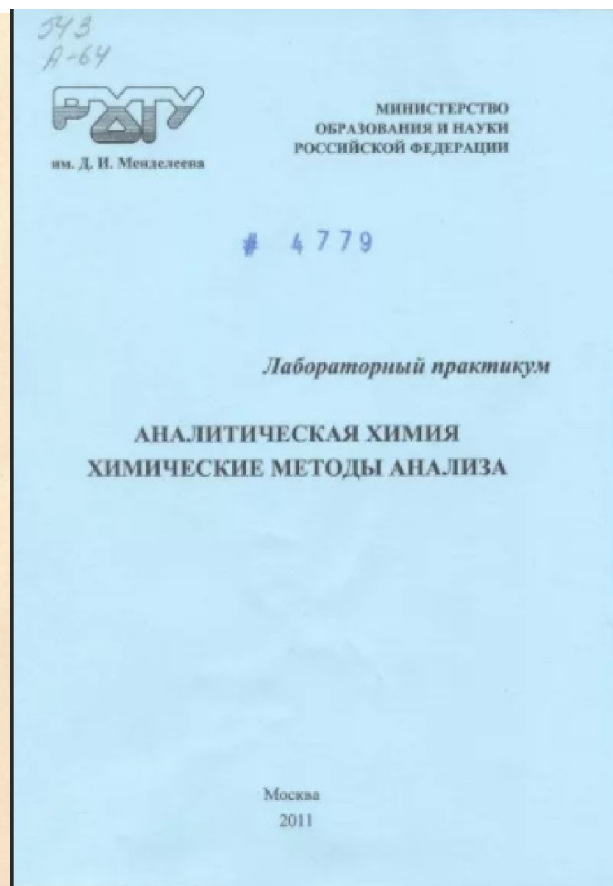
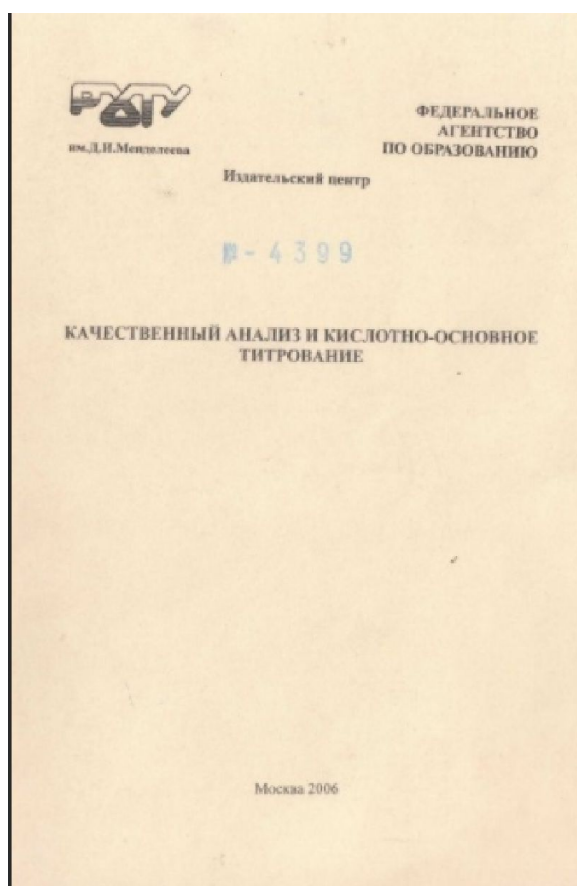
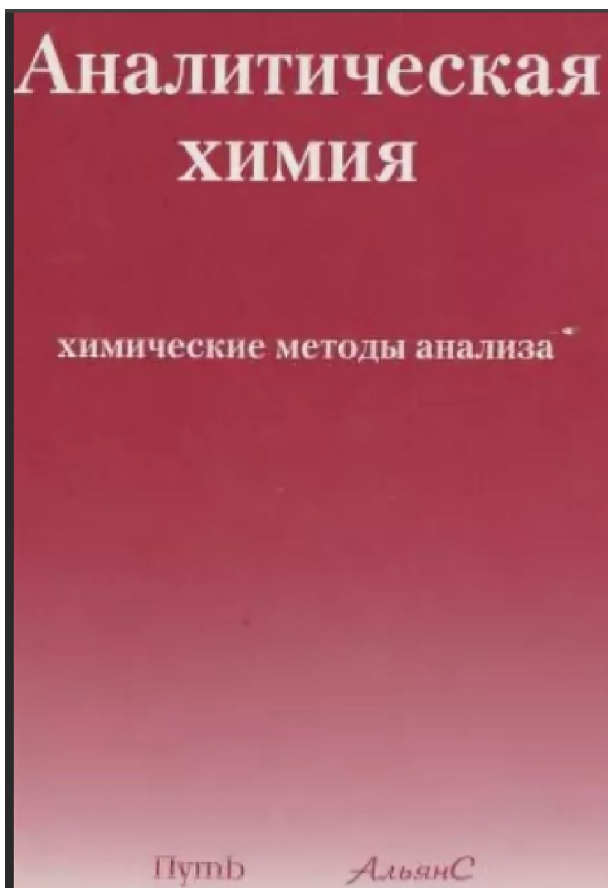
1. Протолитические равновесия в титриметрии
2. Буферные растворы
3. Вычисления pH растворов протолитов
4. Примеры
5. Титриметрия

Учебная литература:

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина.
2. Качественный анализ и кислотно-основное титрование. Практическое пособие / под ред. Кузнецова В.В.
3. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Лабораторный практикум / под редакцией доц. С. Л. Рогатинской
4. Руководство для самостоятельной работы студента в лаборатории химических методов анализа. В.В. Кузнецов, А.Ф. Жуков и др.



Литература каф. аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева



Теории кислотно-основного взаимодействия

Теория Аррениуса: кислота – частица, которая диссоциирует с отщеплением протона, основание - с отщеплением гидроксила

Теория Бренстеда - Лоури: кислота – частица, которая способна отщеплять протон, основание – частица, способная присоединять протон

Теория Люиса: кислота – частица, которая способна принимать пару электронов (частица, имеющая атомы со свободными электронными орбиталями), основание – отдавать пару электронов (частица с неподеленной электронной парой).



Типы протолитов точки зрения теории Бренстеда -Лоури

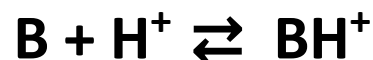
Кислота	Основание	Амфолит
1. HCl	Cl^-	
2. HCOOH	HCOO^-	
3. NH_4^+	NH_3	
4. H_2CO_3	HCO_3^-	HCO_3^-
5. HCO_3^-	CO_3^{2-}	
6. H_3O^+	H_2O	H_2O
7. H_2O	OH^-	
8. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$
9. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$	



кислота

основание

кислота

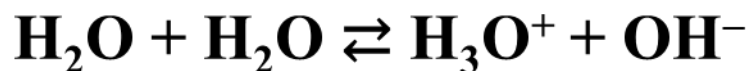


основание



Автопротолиз растворителя (самоионизация)

Вода



ионное произведение воды:

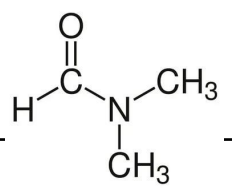
$$K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14}$$

Константа автопротолиза воды

$$pK_W = 14$$

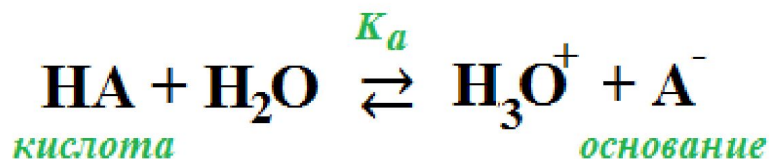
**Шкала pH водных растворов
электролитов**



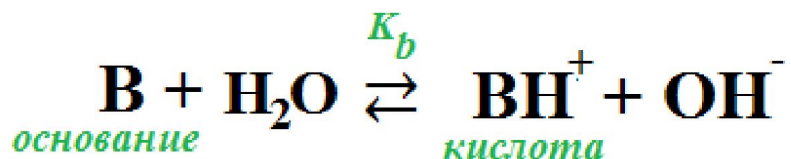
Растворители	pK_s
H_2O	14
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20
CH_3COOH	12
ДМФА 	30
NH_3	33



Состояние протолитов в водных растворах



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



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

1. Сильные протолиты

$$K_a (K_b) > 10^{-2}$$

Расчет pH в растворах сильных электролитов:

$$[\text{H}^+] = c(f_{\text{ЭКВ}} \text{ КИСЛ})$$

$$[\text{OH}^-] = c(f_{\text{ЭКВ}} \text{ ОСН})$$

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



Рассчитайте концентрацию ионов водорода $[H^+]$ и pH водных 0,01 М растворов HCl и NaOH

Кислота:

$$[H^+] = c(\text{HCl}) = 0,01\text{M}$$

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg 0,01 = 2$$

Основание:

$$[OH^-] = c(\text{NaOH}) = 0,01\text{ M} \quad [H^+] = \frac{K_w}{c(\text{NaOH})} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pOH} = -\lg [OH^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg c(\text{NaOH}) = 14 + \lg 0,01 = 12$$



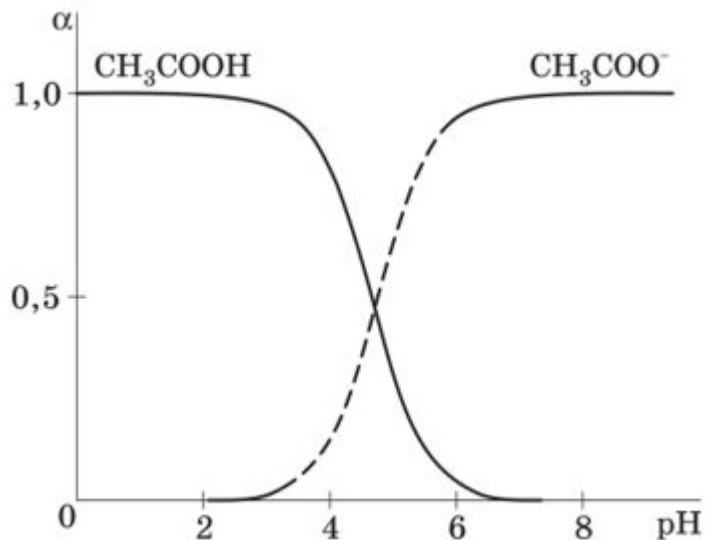
2. Слабые протолиты в водных растворах

$$k_a (k_b) < 10^{-2}, \alpha < 5\%$$



α – доля ионной формы

$$\alpha [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad [\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

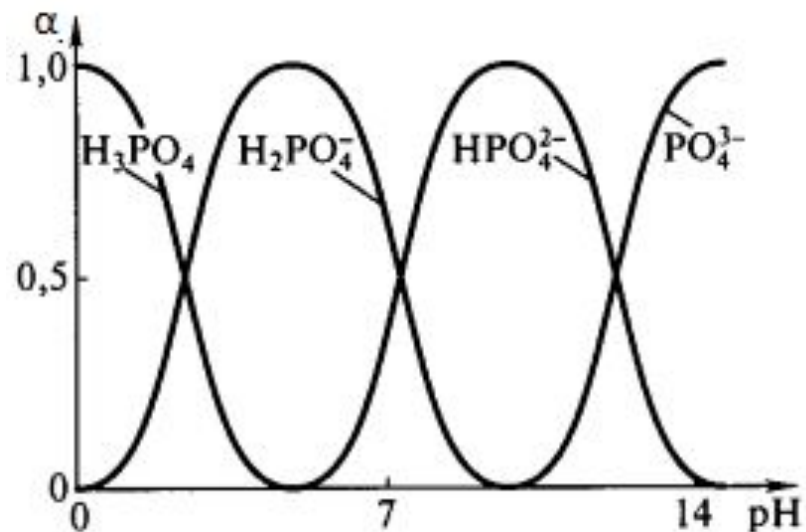
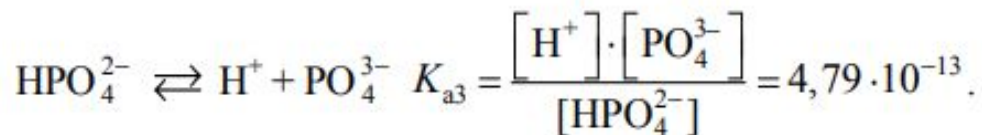
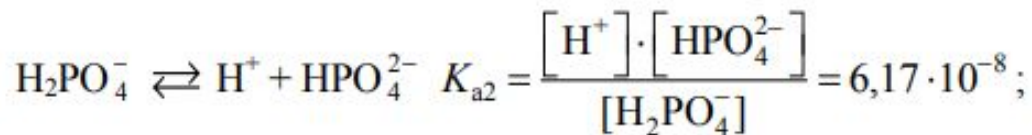
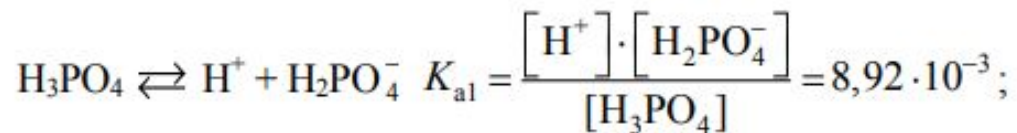
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{кисл}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_{\text{основ}}}$$



3. Состояние многоосновных кислот и оснований в водных растворах

Ступенчатая диссоциация фосфорной кислоты: $[H^+] \approx \sqrt{K_{a1} \cdot c(H_3PO_4)}$



В зависимости от pH раствор H_3PO_4 содержит набор различных ионных форм:

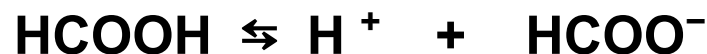
$$c(H_3PO_4) = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Мольные доли всех ионных форм фосфорной кислоты:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{c(H_3PO_4)}; \quad \alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c(H_3PO_4)}; \quad \alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{c(H_3PO_4)}; \quad \alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{c(H_3PO_4)}$$



Рассчитайте pH 0,01 М раствора муравьиной кислоты HCOOH, константа кислотности муравьиной кислоты (K_a) равна $2 \cdot 10^{-4}$.



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c(1/\text{HCOOH})}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c(1/\text{HCOOH})} = \sqrt{2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = \sqrt{2} \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = 2,85$$



Рассчитайте pH 0,1 М раствора гидроксида аммония NH_4OH ;
константа основности NH_4OH $K_b = 1,81 \cdot 10^{-5}$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c(1/1 \text{ NH}_4\text{OH})}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c(1/1 \text{ NH}_4\text{OH})} = \sqrt{1,81 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = \sqrt{1,81 \cdot 10^{-3}} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg [\text{OH}^-] = 11,85$$

