

Кислотно-основные (протолитические) равновесия

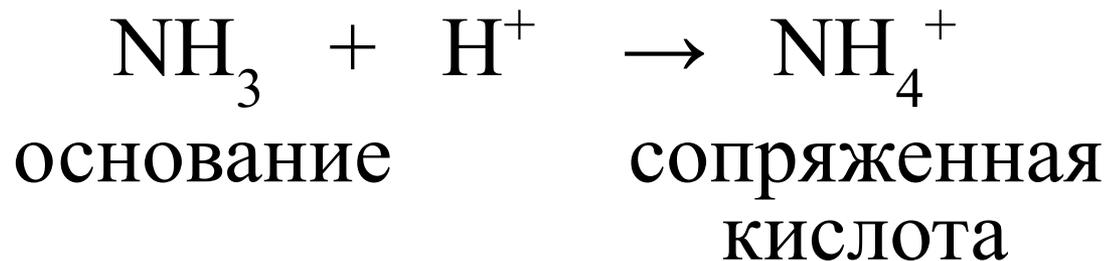
Кислотно-основные реакции – это реакции, связанные с переносом протона (реакции нейтрализации, диссоциации, гидролиза)

Протолитическая теория Брэнстеда-Лоури

Кислоты – вещества, способные отдавать протон и переходить в сопряженное основание.



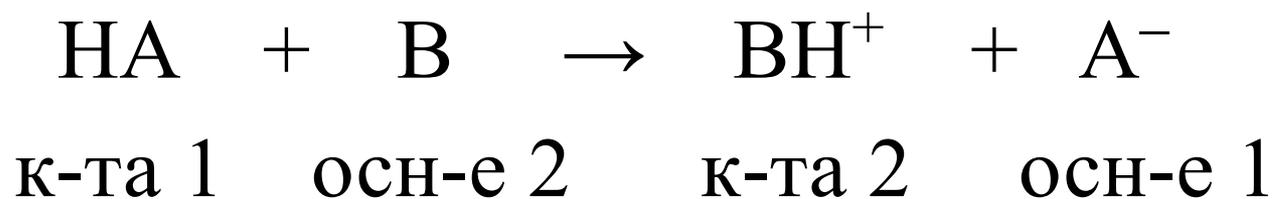
Основания – вещества, способные принимать протон и переходить в сопряженную кислоту.



Некоторые кислоты, основания и амфолиты

Кислоты	Основания	Амфолиты
HCl	Cl^-	—
CH_3COOH	CH_3COO^-	—
HNO_3	NO_3^-	—
NH_4^+	NH_3	—
H_2CO_3	HCO_3^-	HCO_3^-
HCO_3^-	CO_3^{2-}	—
H_3O^+	H_2O	—
H_2O	OH^-	H_2O

Все вещества могут проявить свои кислотно-основные свойства лишь в протолитической реакции:

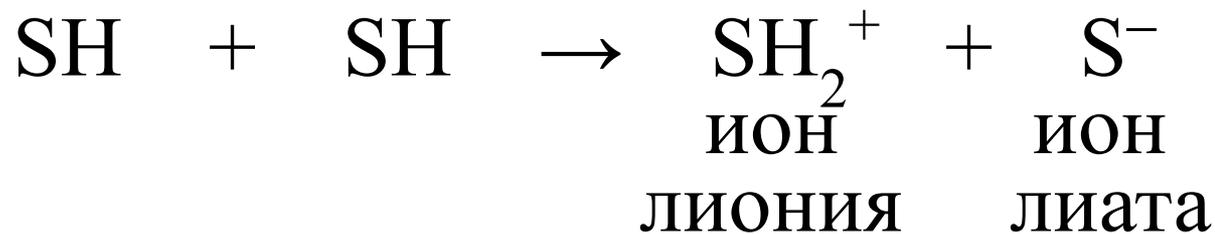


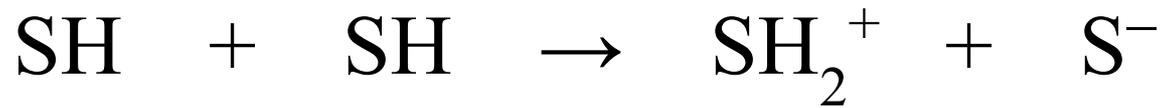
Одним из компонентов протолитической реакции является растворитель.

Автопротолиз. Константа автопротолиза

Большинство растворителей являются амфолитами. Реакция, в которой одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая – основания, называется автопротолизом.

Автопротолиз – это взаимодействие между молекулами растворителя





$$K_{\text{SH}} = \frac{a(\text{SH}_2^+) \cdot a(\text{S}^-)}{a(\text{SH})^2}$$

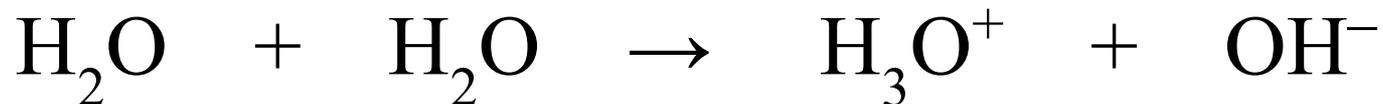
$$a(\text{SH})^2 = 1$$

$$K_{\text{SH}} = a(\text{SH}_2^+) \cdot a(\text{S}^-)$$

$$I = 0, f = 1$$

$$K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+] \cdot [\text{S}^-]$$

Константа автопротолиза воды



$$K_{\text{W}} = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

$$I = 0, f = 1$$

$$K_{\text{W}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$K_{\text{W}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$t = 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad K_{\text{W}} = 1 \cdot 10^{-14}$$

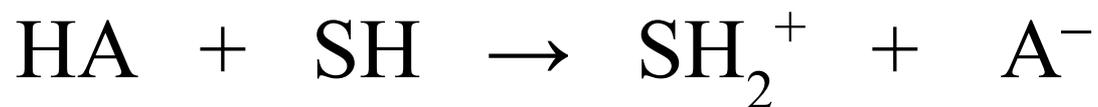
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Сила кислот и оснований

Способность кислоты отдавать протон, а основания принимать его (т.е. силу кислот и оснований) можно охарактеризовать константами равновесия, которые называют константой кислотности и константой основности

Реакция взаимодействия слабой кислоты с растворителем:

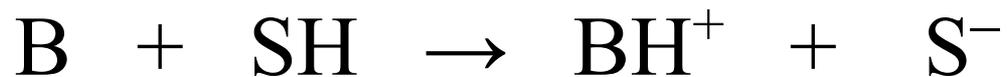


$$K_{\text{HA,SH}}^a = \frac{[\text{SH}_2^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Чем сильнее способность растворителя принимать протон (т.е. чем сильнее выражены основные свойства растворителя), тем больше $[\text{SH}_2^+]$, тем больше $K_{\text{HA,SH}}^a$ и тем больше сила кислоты.

Сила кислоты зависит от растворителя.

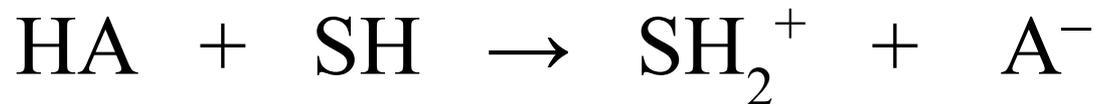
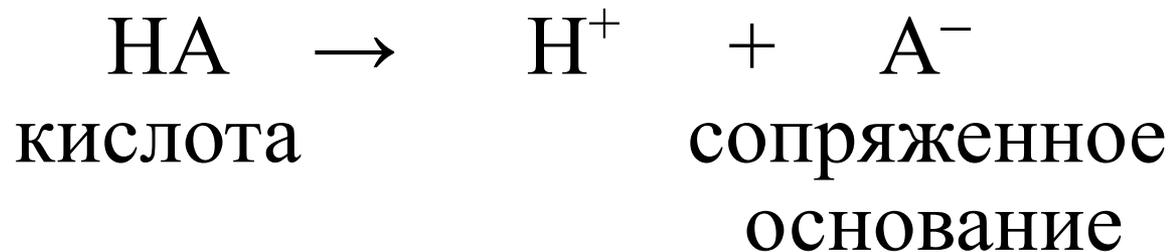
Реакция взаимодействия слабого основания с растворителем:



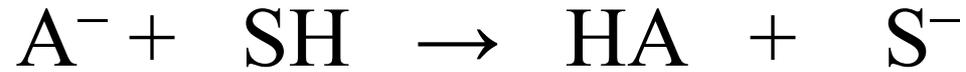
$$K_{B,SH}^b = \frac{[BH^+] \cdot [S^-]}{[B]}$$

Чем сильнее способность растворителя отдавать протон (т.е. чем сильнее выражены кислотные свойства растворителя), тем больше $[S^-]$, тем больше $K_{B,SH}^b$ и тем больше сила основания. Сила основания зависит от растворителя.

Связь между константой кислотности и константой основности кислотно-основной пары:



$$K^a = \frac{[\text{SH}_2^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



$$K^b = \frac{[HA] \cdot [S^{-}]}{[A^{-}]}$$

$$K^a \cdot K^b = \frac{[SH_2^{+}] \cdot [A^{-}] \cdot [HA] \cdot [S^{-}]}{[HA] \cdot [A^{-}]} = [SH_2^{+}] \cdot [S^{-}] =$$
$$= K_{SH}$$
$$K^a \cdot K^b = K_{SH}$$

Произведение константы кислотности
кислоты на константу основности
сопряженного с кислотой основания для
данной кислотно-основной пары, при
данной температуре, есть величина
постоянная и равна константе
автопротолиза растворителя, в которой
находится данная кислотно-основная пара.

Расчет pH сильной кислоты



$$[\text{H}^+] = C_{\text{к-ты}}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}$$

Расчет рН сильного основания



$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}}$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{осн}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - (-\lg C_{\text{осн}})$$

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$$

Расчет рН слабой кислоты



$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

$$[\text{HA}] = C_{\text{к-ты}} - [\text{H}^+] \approx C_{\text{к-ты}}$$

$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{к-ты}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{k}} \cdot C_{\text{k}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$$

$$[\text{A}^-] = \sqrt{K_{\text{k}} \cdot C_{\text{k}}}$$

Расчет рН слабого основания



$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

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

$$[\text{BOH}] = C_{\text{осн}} - [\text{OH}^-] \approx C_{\text{осн}}$$

$$K_{\text{oCH}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{oCH}}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{o}} \cdot C_{\text{o}}}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{oCH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{oCH}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{oCH}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{oCH}}$$

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации слабой кислоты



$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{к-ты}}$$

$$[\text{A}^-] = \alpha \cdot C_{\text{к-ты}}$$

$$[\text{HA}] = C_{\text{к-ты}} - \alpha \cdot C_{\text{к-ты}} = C_{\text{к-ты}} (1 - \alpha)$$

$$K_{\text{к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha \cdot C_{\text{к-ты}})^2}{C_{\text{к-ты}} (1 - \alpha)}$$

$$K_{\text{к-ты}} = C_{\text{к-ты}} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$\alpha < 3\%$$

$$K_{\text{к-ты}} = C_{\text{к-ты}} \cdot \alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{k}}}{C_{\text{k}}}}$$

Расчет pH многоосновных кислот



$$K_{1 \text{ к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{2 \text{ к-ты}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Если $\frac{K_{1 \text{ К-ТЫ}}}{K_{2 \text{ К-ТЫ}}} > 10^4$ - расчет рН
ведется по I ступени

H_2SO_4 – сильная по I ступени
слабая по II ступени





$$K_{2 \text{ К-ТЫ}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(\text{C} + \text{x}) \cdot \text{x}}{\text{C} - \text{x}}$$

$$\text{x}^2 + (K_{2 \text{ К-ТЫ}} + \text{C})\text{x} - K_{2 \text{ К-ТЫ}} \cdot \text{C} = 0$$

$$\text{x} = -\frac{K_2 + \text{C}}{2} + \sqrt{\frac{(K_2 + \text{C})^2}{4} + K_2 \cdot \text{C}}$$

Вычислить рН 0,01 М раствора азотной
кислоты.

Решение.

1. Определяем, сильная или слабая кислота
сильное или слабое основание
2. Выбираем соответствующую формулу
3. Проверяем концентрацию

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ты}}$$

$$\text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2$$

В 300 мл раствора растворили 0,12 г NaOH.

Вычислите pH раствора.

Решение.

$$C(\text{NaOH}) = \frac{0,12}{40 \cdot 0,3} = 0,01 \text{ (M)}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$$

$$\text{pH} = 14 + \lg 0,01 = 12$$

Вычислить рН 0,5% раствора бензойной
кислоты.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{\text{к-ты}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ты}}$$

$$\text{pK}_{\text{к-ты}} = 4,20$$

$$C(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{C_{\%} \cdot \rho \cdot 10}{M} = \frac{0,5 \cdot 1 \cdot 10}{122,12} = 0,04 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,20 - \frac{1}{2} \lg 0,04 = 2,79$$

Рассчитайте концентрацию ацетат-иона в 0,02 М растворе уксусной кислоты.

Решение.

$$K_{\text{к-ты}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

$$[A^-] = \sqrt{K_k \cdot C_k}$$

$$[CH_3COO^-] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02} = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Рассчитайте степень диссоциации муравьиной кислоты в 1% растворе.

Решение. $K_{\text{к-ты}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$

$$C(\text{НСООН}) = \frac{1,0 \cdot 1 \cdot 10}{46} = 0,0217 \text{ (М)}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{к}}}{C_{\text{к}}}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,0217}} = 0,028 \text{ или } 2,8 \%$$

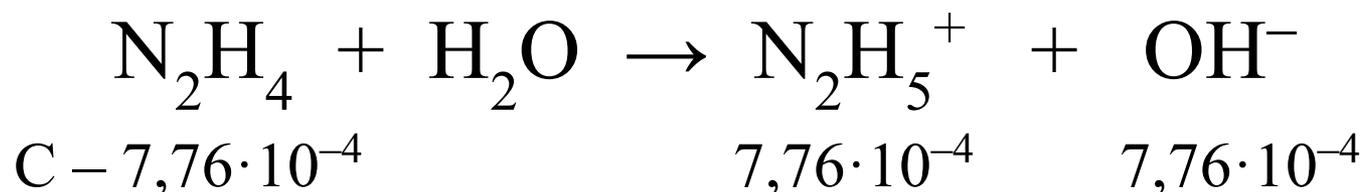
В 1% растворе муравьиная кислота ионизирована на 2,8%

pH 0,5 M раствора гидразина равна 10,89.

Вычислите константу диссоциации гидразина.

Решение. $pOH = 14 - pH = 14 - 10,89 = 3,11$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-3,11} = 7,76 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$$



$$K_{осн} = \frac{[N_2H_5^+] \cdot [OH^-]}{[N_2H_4]} = \frac{(7,76 \cdot 10^{-4})^2}{0,5 - 7,76 \cdot 10^{-4}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

При какой концентрации бензойная кислота
ионизирована на 3%?

Решение. 3% или 0,03; $K_{\text{к-ты}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$

$$K_{\text{к-ты}} = C_{\text{к-ты}} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$C_{\text{к-ты}} = K_{\text{к-ты}} \cdot \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \frac{6,3 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 0,03)}{0,03^2} = 0,068 \text{ (M)}$$

Миндальная кислота в 1,5% растворе
ионизирована на 6,5%. Вычислите константу
диссоциации миндальной кислоты.

Решение. 1,5% = 0,1 М 6,5% или 0,065

$$K_{\text{к-ты}} = C_{\text{к-ты}} \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$K_{\text{к-ты}} = 0,1 \cdot \frac{0,065^2}{1 - 0,065} = 4 \cdot 10^{-4}$$

Рассчитайте концентрацию H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} в 0,1 М растворе серной кислоты.

Решение.



$$x = -\frac{K_2 + C}{2} + \sqrt{\frac{(K_2 + C)^2}{4} + K_2 \cdot C}$$

$$K_{2 \text{ К-ТЫ}} = 1,2 \cdot 10^{-2}$$

$$x = - \frac{1,2 \cdot 10^{-2} + 0,1}{2} + \sqrt{\frac{(1,2 \cdot 10^{-2} + 0,1)^2}{4} + 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1} = 0,009$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x = 0,009 \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 0,1 + x = 0,109 \text{ M}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,1 - x = 0,091 \text{ M}$$

Вычислить концентрации H^+ и OH^- в растворе
с $\text{pH} = 4,16$

Решение.

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,16} = 6,91 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-9,84} = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л,}$$

$$\text{т.к. } \text{pOH} = 14 - 4,16 = 9,84$$