

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

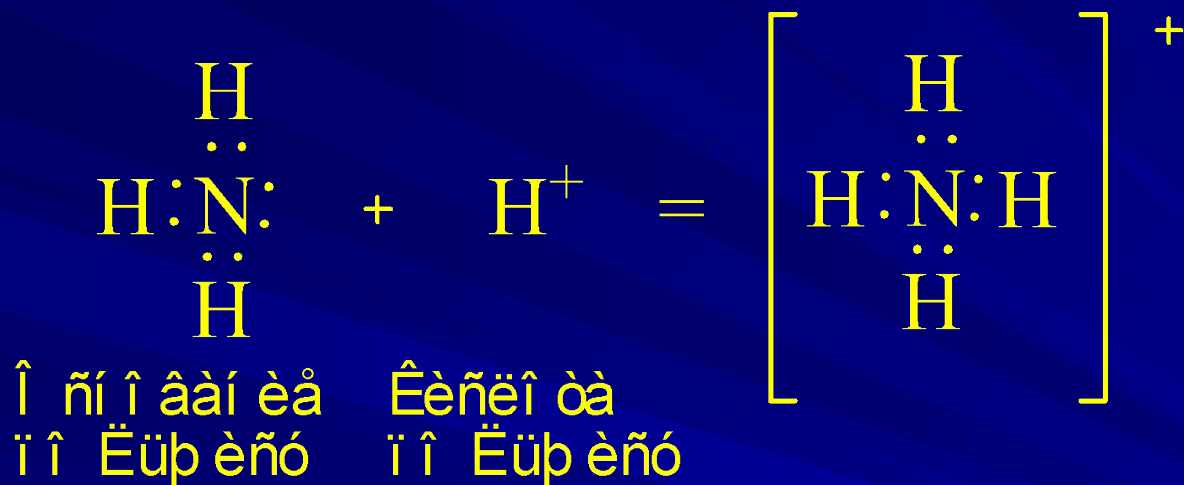
лектор – проф. Васюк С. А.

2016

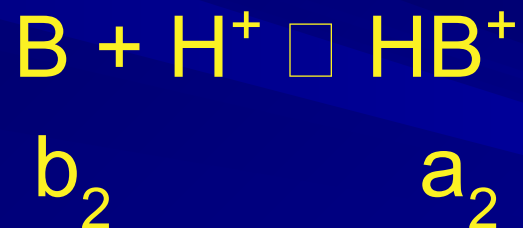
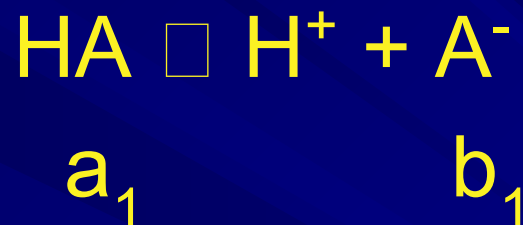
План

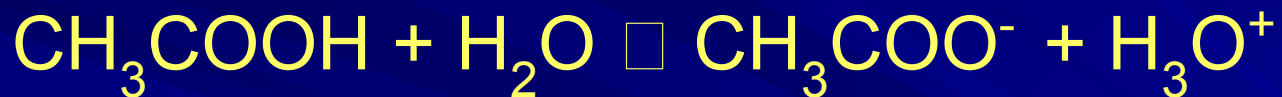
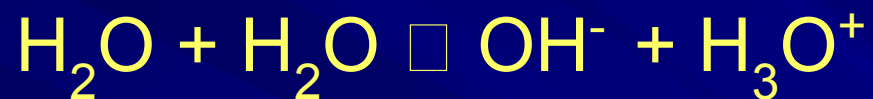
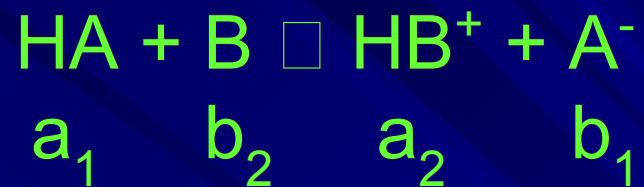
1. Протолитическая теория кислот и оснований. Типы протолитов.
2. Протолитические равновесия в воде, шкала рН.
3. Сила кислот и оснований, константы кислотности и основности.
4. Вычисления рН и рОН в водных растворах.
5. Протолитическое равновесие в неводных растворителях.
Константа автопротолиза.
6. 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:

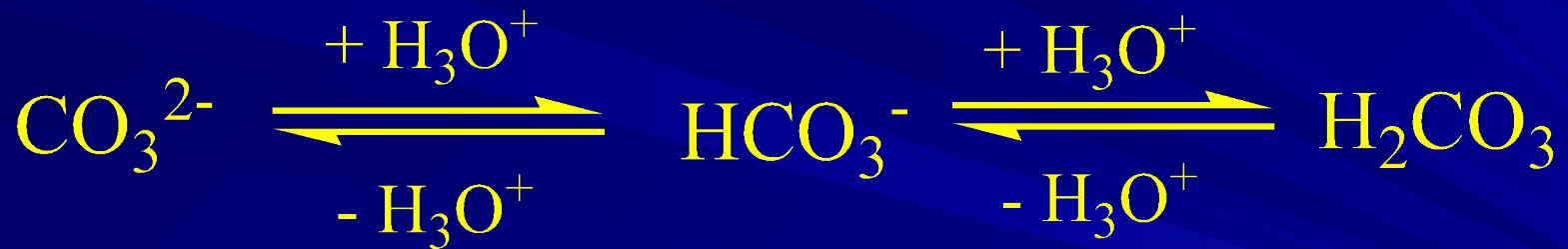
- молекулярные (нейтральные) **HA**: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HCN , CH_3COOH .
- катионные **BH⁺**: H_3O^+ , NH_4^+ , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- анионные **HA⁻**: HSO_3^- , H_2PO_4^- , HCO_3^- , HC_2O_4^- , $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$.

Основания:

- молекулярные (нейтральные) **B**: NH_3 , $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, NaOH , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$.
- катионные **B⁺**: $\text{H}_2\text{N-NH}_3^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.
- анионные **A⁻**: Cl^- , OH^- , CN^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Амфолиты:

- анионные кислоты, они же анионные основания **НА⁻**: HSO_3^- , H_2PO_4^- , HCO_3^- , HC_2O_4^- , $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$.



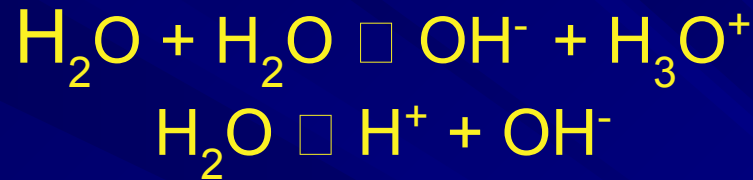
Амфолиты:

- 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
	Сильно кислая			Слабо кислая			Н/с	Слабо щелочная			Сильно щелочная				

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

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

При 15°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 $\alpha \ll 1$

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

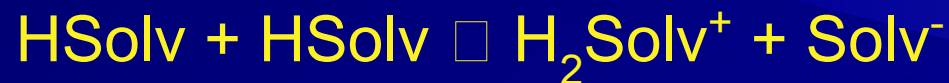
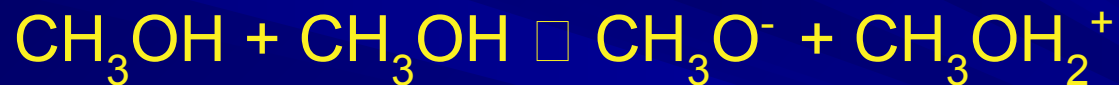
$$pK_a = -\lg K_a; \quad pK_b = -\lg K_b$$

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

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:

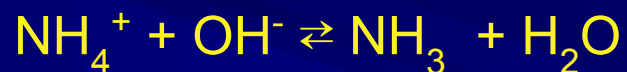
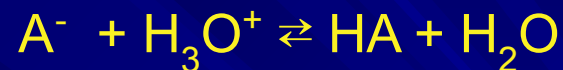
буферный раствор $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
($\text{pH} = 1,8 - 11,98$)

•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°C);

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



Буферная емкость

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

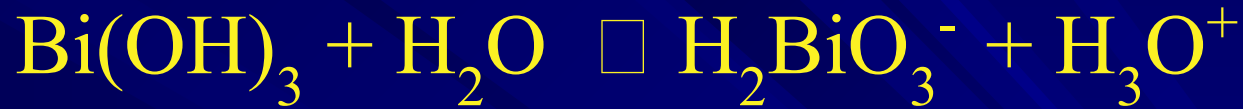


Кислотные свойства:



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

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