

Лекция 6

Кислотно-основные равновесия

План лекции

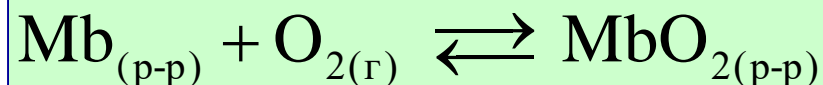
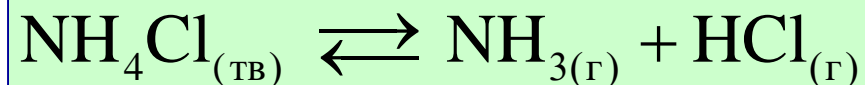
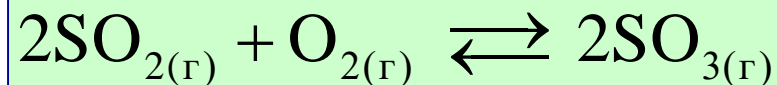
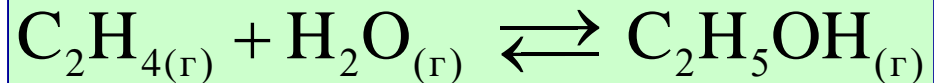
1. Общие свойства химического равновесия.
2. Электролитическая диссоциация. Кислоты и основания по Аррениусу.
3. Кислотность растворов. рН. Константы диссоциации.
4. Сопряженные кислоты и основания (по Бренстеду).
5. Гидролиз солей.

Химическое равновесие

Химическое равновесие — состояние системы, в которой протекают химические реакции, но:

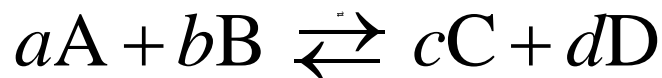
- 1) количества веществ не зависят от времени,
- 2) отсутствуют потоки массы и энергии.

Равновесие называют **ГОМОГЕННЫМ**, если все реагирующие вещества находятся в одной фазе и **гетерогенным**, если они распределены по нескольким фазам.



Общие свойства химического равновесия

1. **Устойчивость** к внешним воздействиям (принцип Ле Шателье).
2. **Единственность**: каждому исходному составу соответствует единственный равновесный.
3. Характеризуется **константой равновесия**.



$$K_a = \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{eq}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

(a – активность)

В разбавленных растворах $a = C(\text{моль/л}) / 1 \text{ моль/л}$,

Для идеальных газов $a = p(\text{бар}) / p^\circ$

Для чистых жидких и твердых веществ $a = 1$

Общие свойства констант равновесия

1) **БЕЗРАЗМЕРНЫ**

2) **НЕ ЗАВИСЯТ** от:

- а) исходного состава смеси
- б) присутствия катализатора

3) **ЗАВИСЯТ** от:

- а) температуры (всегда)
- б) давления (кроме идеальных газов)
- в) растворителя

При условии, что
*равновесие
реализуется*

$K \gg 1$ ($\Delta G^\circ \ll 0$) – реакция идет практически необратимо

$K > 1$ ($\Delta G^\circ < 0$) – равновесие смещено вправо, в сторону продуктов

$K < 1$ ($\Delta G^\circ > 0$) – равновесие смещено влево, в сторону реагентов

$K \ll 1$ ($\Delta G^\circ \gg 0$) – реакция практически не идет

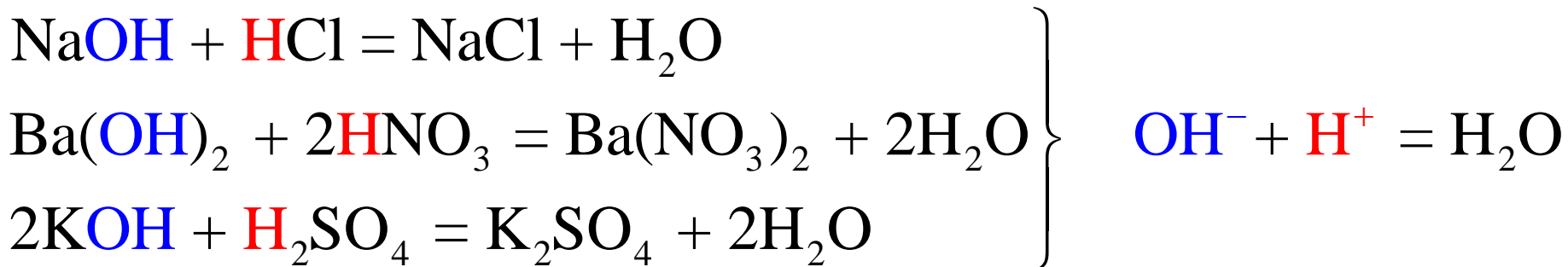
Электролитическая диссоциация

Сильные электролиты: сильные кислоты, сильные основания (щелочи), почти все соли

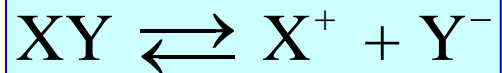
Слабые электролиты: слабые кислоты, слабые основания, H_2O

Неэлектролиты: сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, формальдегид CH_2O

Ионные уравнения реакций



Степень и константа диссоциации



C – начальная концентрация XY

степень диссоциации: $\alpha = \frac{[X^+]}{C} = \frac{[Y^-]}{C}$

Константа диссоциации:

$$K = \frac{[X^+][Y^-]}{[XY]} = \frac{[X^+]^2}{C - [X^+]}$$

$pK_a = -\lg K$ Чем меньше K (больше pK), тем слабее электролит

$$[X^+] = [Y^-] = \alpha C, \quad [XY] = C - \alpha C$$

$$K = \frac{[X^+][Y^-]}{[XY]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \approx \alpha^2 C \Rightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Кислоты и основания по Аррениусу

Кислоты:

При диссоциации в водном растворе образуют ионы H^+ .

Сильные: HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$

Слабые: HF , H_3PO_4 , H_2SO_3 , HNO_2 , H_2S , органические

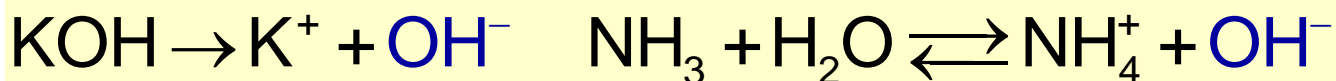


Основания:

При диссоциации в водном растворе образуют ионы OH^- .

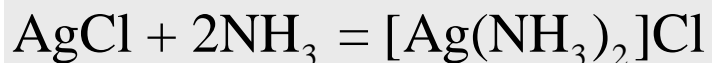
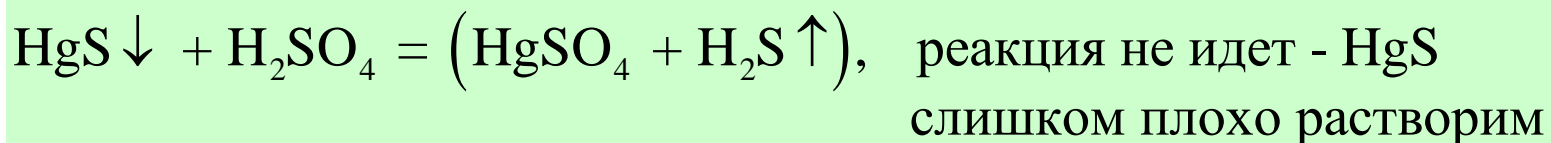
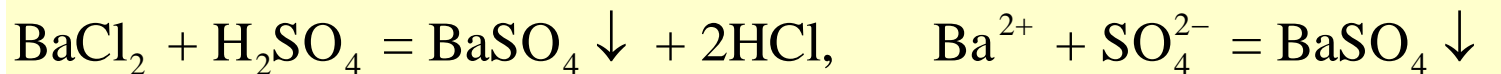
Сильные (щелочи): $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$

Слабые: $NH_3 + H_2O$, нерастворимые: $Cu(OH)_2$, $Fe(OH)_2$

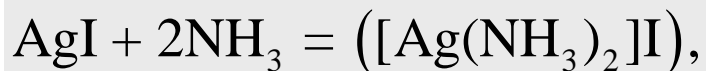


Условия протекания ионных реакций

Общее условие: ионные равновесия смещены в сторону связывания ионов (осадок, газ, слабый эл-т, комплекс)

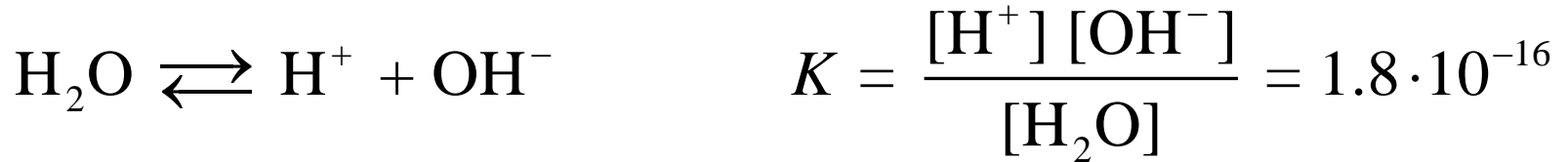


NH_3 связывает ионы Ag^+ сильнее, чем это делает Cl^-



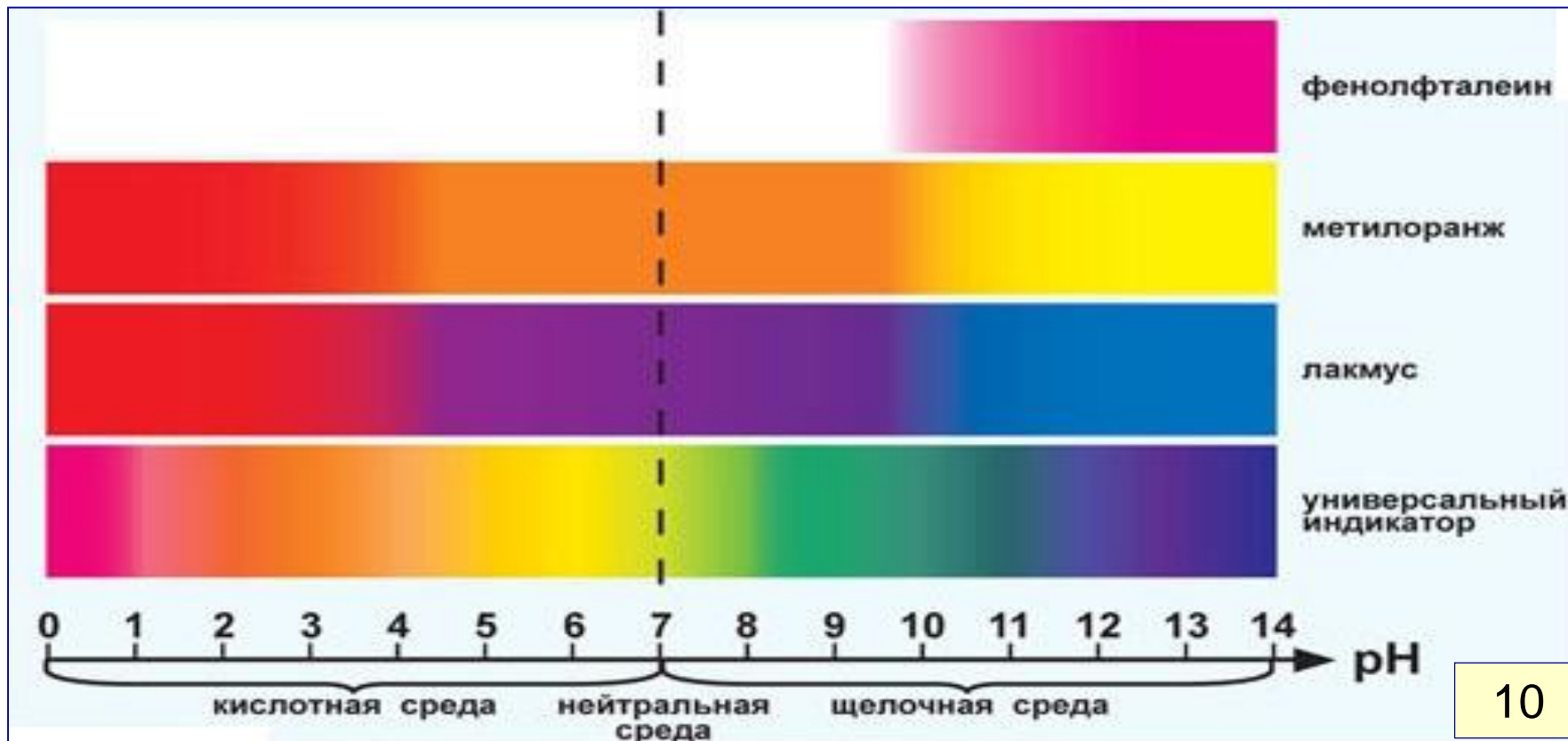
реакция не идет, так как I^- связывает ионы Ag^+ сильнее, чем это делает NH_3

Диссоциация воды



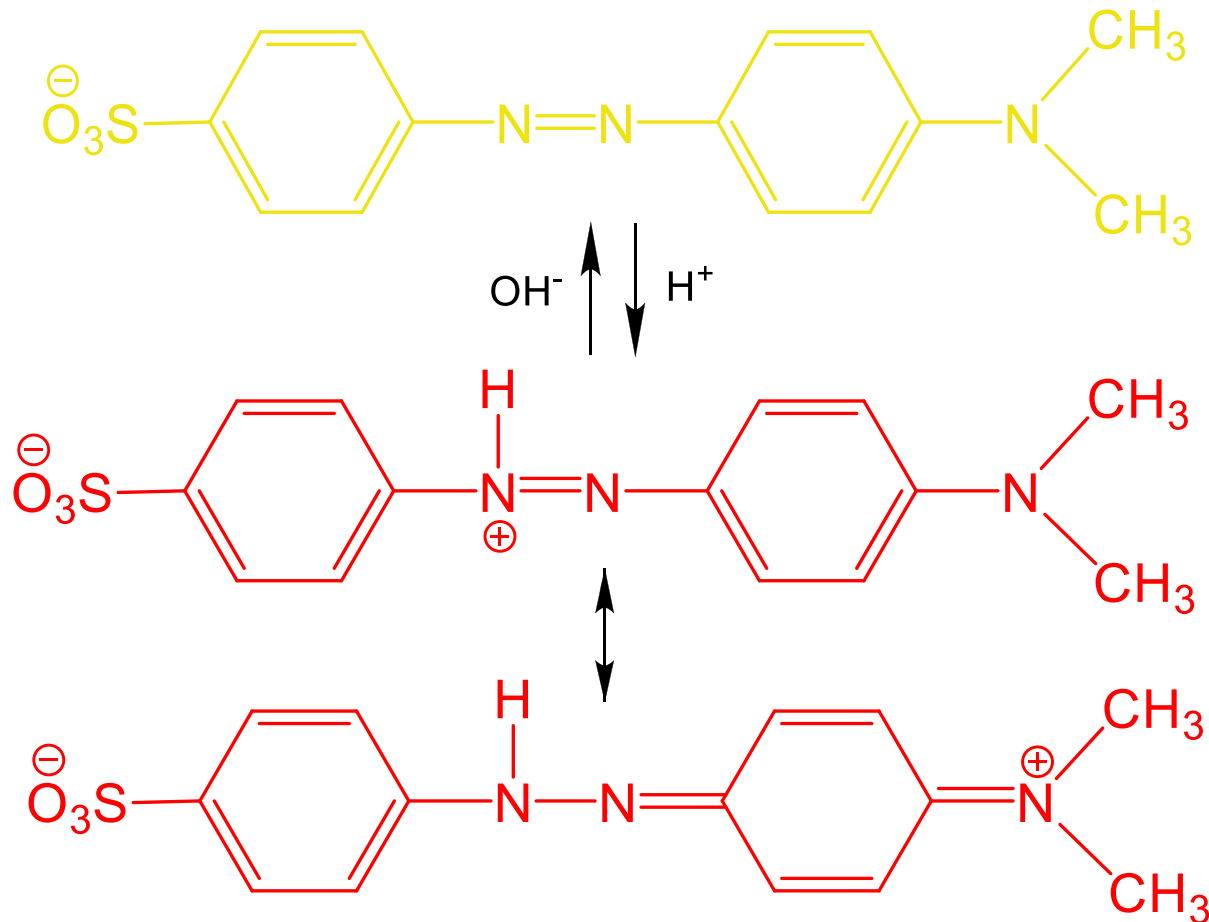
$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \text{ M}, \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad \text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$



Почему индикатор меняет цвет?

Метилоранж



$\text{pH} > 4.4$
желтый
 $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ нм}$

$\text{pH} < 3.5$
красный
 $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ нм}$

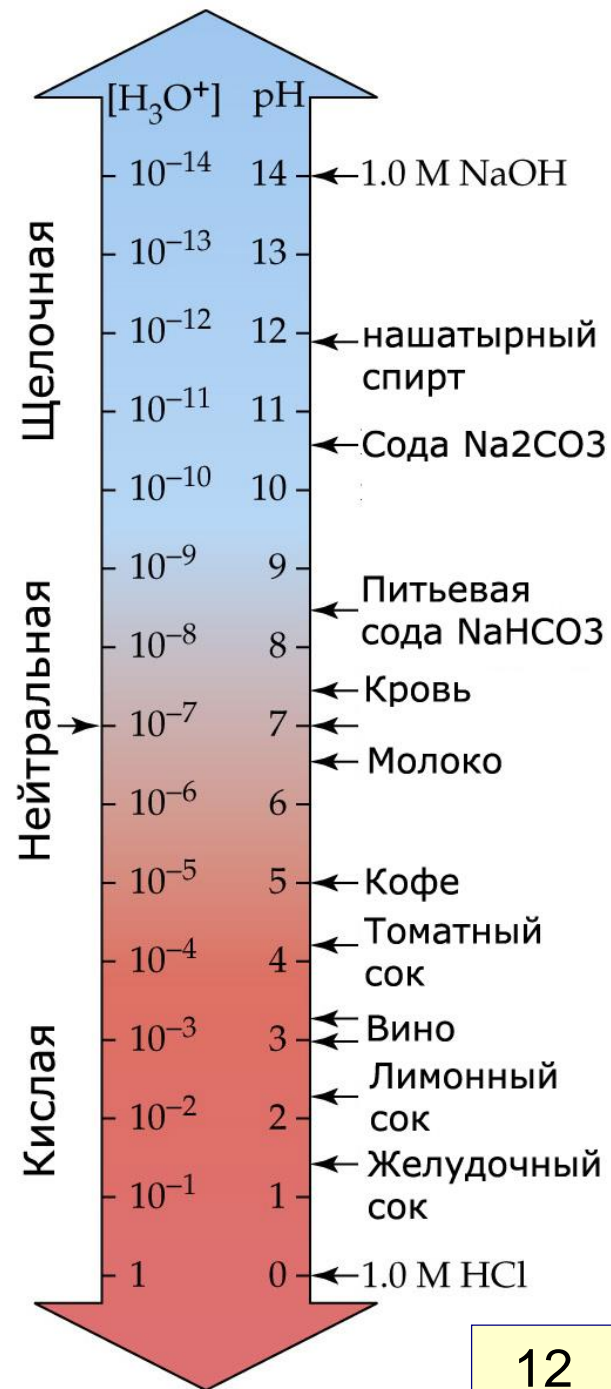
Кислотность растворов

Значения pH растворов кислот, солей и оснований с концентрацией 0,1 моль/л.

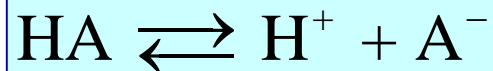
Класс соединений		Вещество	pH раствора
Кислота	сильная	HCl	1,0
	слабая	CH ₃ COOH	2,9
		H ₂ S	4,1
Соль		AlCl ₃	3,0
		KNO ₃	7,0
		Na ₂ CO ₃	11,6
		Na ₃ PO ₄	12,5
Основание	слабое	NH ₃ ·H ₂ O	11,1
	сильное	NaOH	13,0



$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg 0.1 = 1 \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 13 \end{aligned}$$



Слабые кислоты и основания

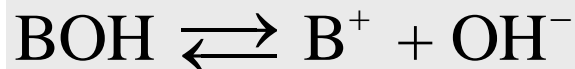


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \quad \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C)$$

$\text{p}K_a = -\lg K_a$ Чем меньше K_a (больше $\text{p}K_a$), тем слабее кислота

степень диссоциации: $\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}$

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C \approx \alpha^2 C \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}$$

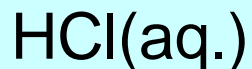


$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \quad \text{pH} \approx 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \lg C)$$

$\text{p}K_b = -\lg K_b$ Чем меньше K_b (больше $\text{p}K_b$), тем слабее основание

Сильные и слабые кислоты и основания

Сильная кислота

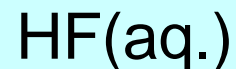


- Легко отдает протоны.
- Кисотно-основное равновесие сдвинуто в сторону переноса протона к молекулам воды.
- Молекулы кислоты в растворе практически полностью **депротонированы**.

$$K_a \gg 1$$

pK_a - большое отрицательное число

Слабая кислота

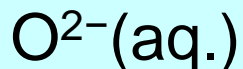


- Прочно удерживает протоны.
- Кисотно-основное равновесие сдвинуто в сторону неионизированной формы кислоты.
- Молекулы кислоты в растворе практически полностью **протонированы**.

$$K_a \ll 1$$

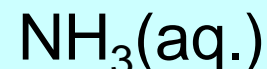
pK_a - большое положительное число

Сильное основание



Практически полностью протонировано (до OH^-)

Слабое основание



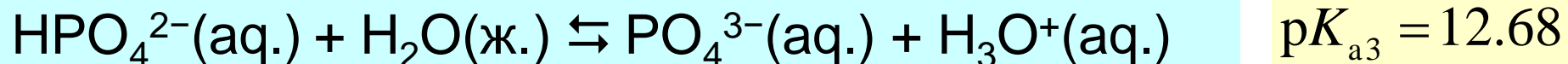
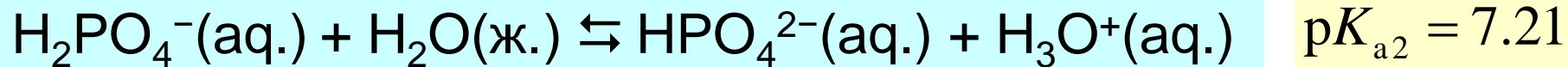
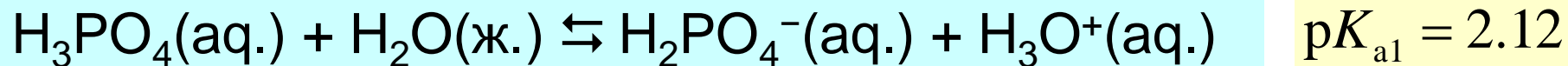
Практически полностью существует в виде молекул

Константы кислотности (вода, 25°C)

Кислота	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Хлорная	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10
Хлороводородная	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7
Серная	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	-2
Ион гидроксония	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0
Сернистая	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.5×10 ⁻²	1.81
Угльная	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3×10 ⁻⁷	6.37
Цианистоводородная	HCN	CN ⁻	4.9×10 ⁻¹⁰	9.31

Многоосновные кислоты

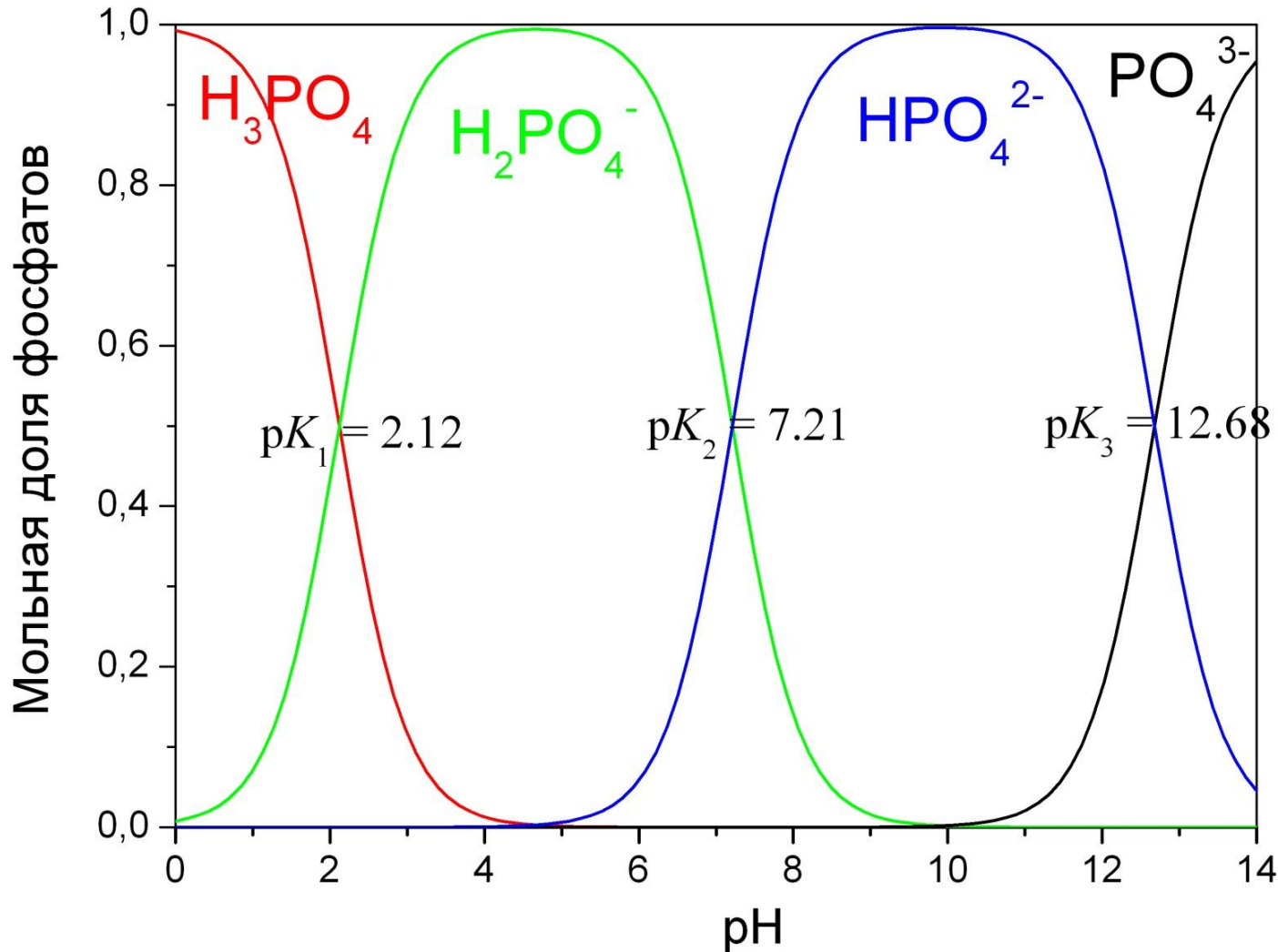
Три последовательные ступени диссоциации ортофосфорной кислоты:



Правило Полинга: каждое последующее значение pK_a возрастает на 5 единиц

Относительное содержание различных кислотных форм зависит от pH раствора

Зависимость состава раствора от pH



Зависимость состава раствора H_3PO_4 от pH

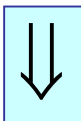
Дано: $C(\text{H}_3\text{PO}_4)$ – концентрация кислоты,
 $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ – кислотность раствора

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \Rightarrow \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{[\text{H}^+]} \Rightarrow \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = C$$



$$\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C} = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1[\text{H}^+]^2 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3}$$

$$[\text{H}^+] = K_1$$

↓

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

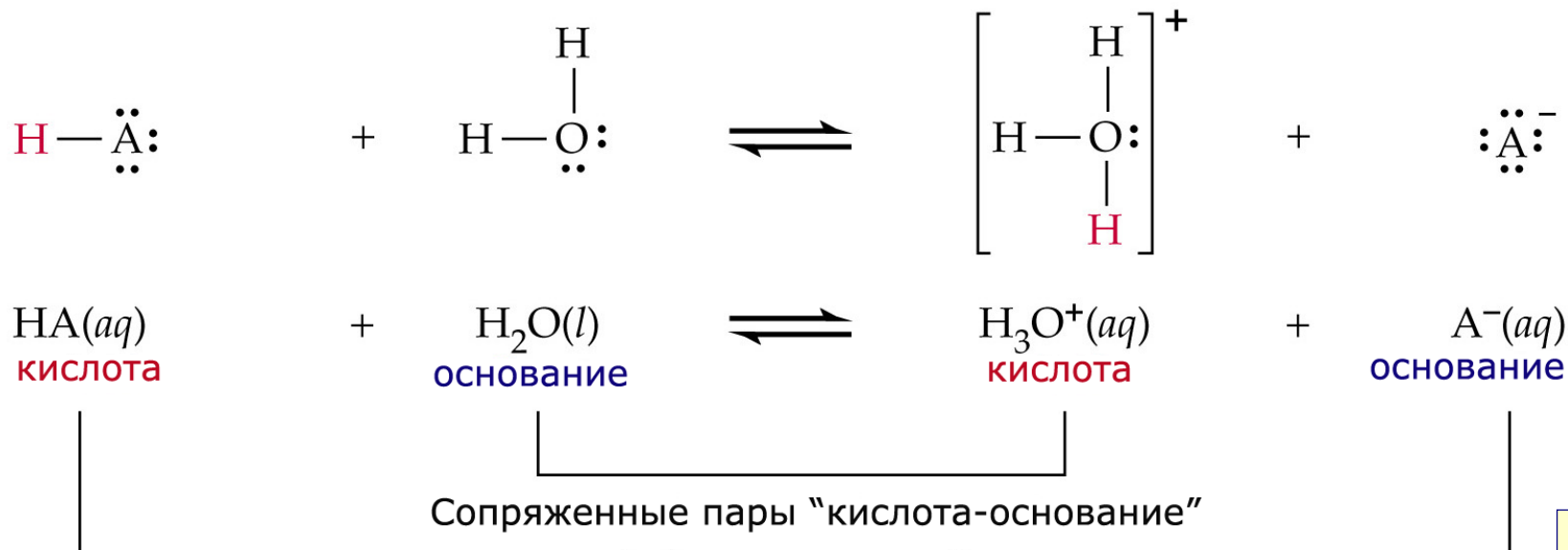
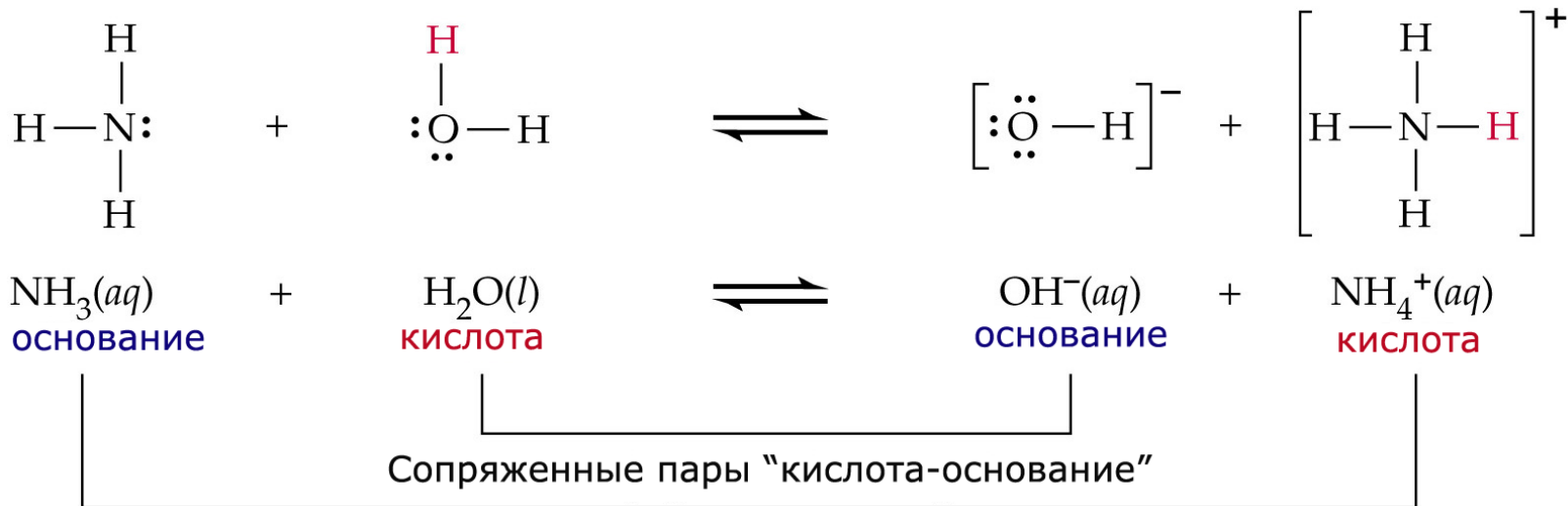
$$[\text{H}^+] = K_2$$

↓

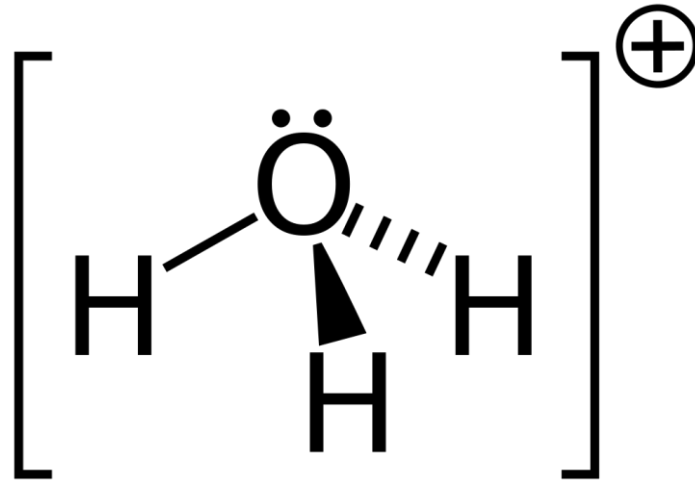
$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

Сопряженные кислоты и основания

Кислота отдает H^+ , основание принимает H^+

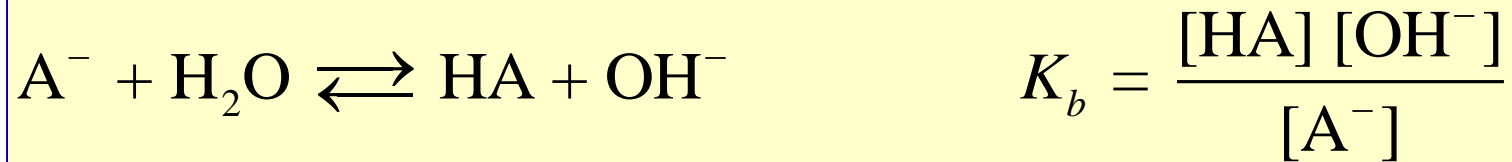
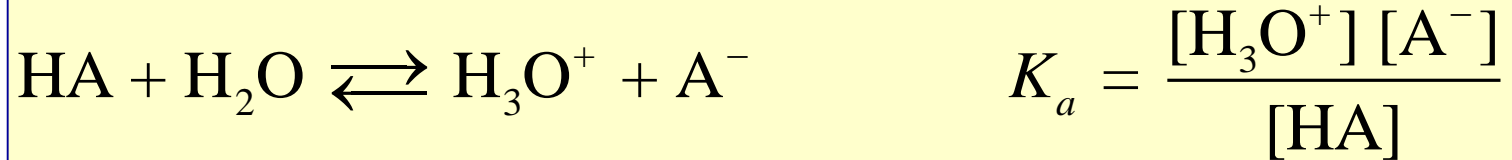


Ион гидроксония



В воде существует преимущественно в виде сольвата $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сопряженные кислоты и основания



$$K_a K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$$

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и наоборот

Кислота	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ O ⁺	H ₂ SO ₃	HSO ₄ ⁻	H ₃ PO ₄	HF	NH ₄ ⁺	H ₂ O
Основание	Cl ⁻	HSO ₄ ⁻	H ₂ O	HSO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	F ⁻	NH ₃	OH ⁻
<i>K_a</i>	10 ⁷	10 ²	1	1.5·10 ⁻²	1.2·10 ⁻²	7.5·10 ⁻³	3.5·10 ⁻⁴	5.6·10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁴
<i>pK_a</i>	-7	-2	0	1.8	1.9	2.1	3.5	9.3	14

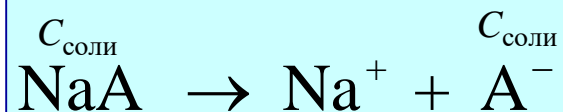
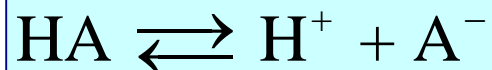
Сопряженные кислоты и основания

	Кислота HA		Основание A ⁻	
<p>Сила кислот</p>	HClO ₄	} Сильные кислоты, полностью диссоциируют в водном растворе	ClO ₄ ⁻	} Очень слабые основания, практически не протонируются в водном растворе
	HCl		Cl ⁻	
	H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃		NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	} Слабые кислоты, диссоциируют обратимо, в растворе - смесь HA, A ⁻ и H ₃ O ⁺	H ₂ O	} Слабые основания, обратимо протонируются в водном растворе
	HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	
	HNO ₂		NO ₂ ⁻	
	HF		F ⁻	
	CH ₃ CO ₂ H		CH ₃ CO ₂ ⁻	
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻			
H ₂ S	HS ⁻			
NH ₄ ⁺	NH ₃			
HCN	CN ⁻			
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻			
H ₂ O	OH ⁻	} Сильные основания, протонированы на 100%		
NH ₃	NH ₂ ⁻			
OH ⁻	O ²⁻			
H ₂	H ⁻			

Сила оснований

Буферные растворы

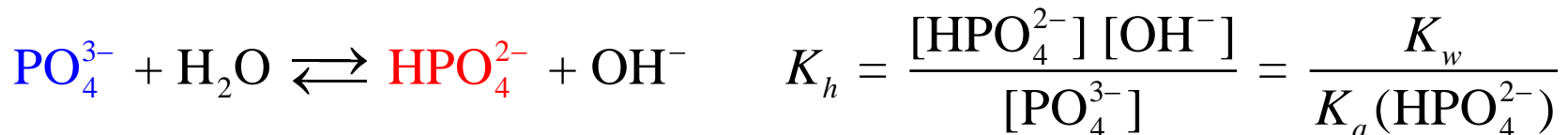
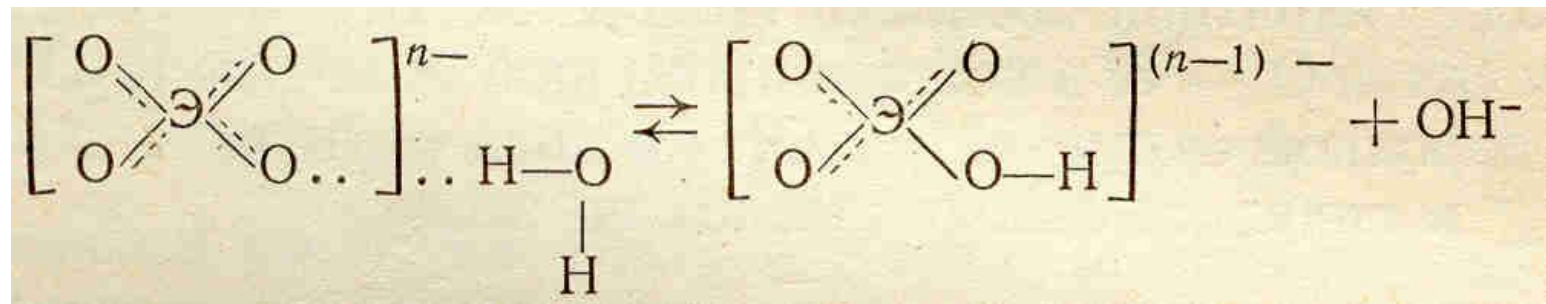
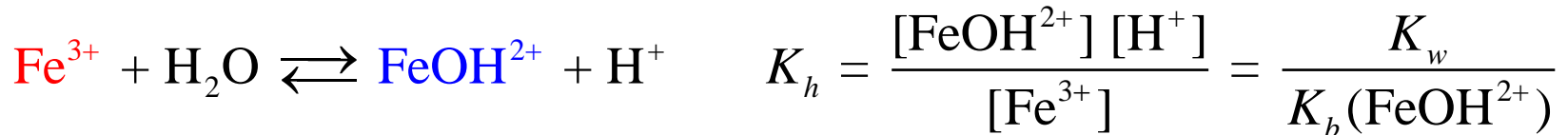
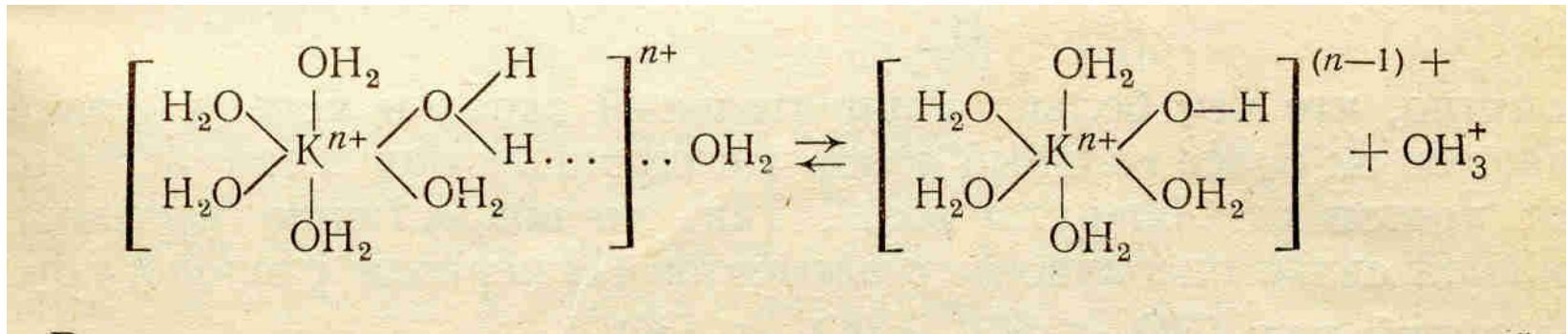
Слабая кислота + ее соль: $\text{HA} + \text{NaA}$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+](C_{\text{соли}} + [\text{H}^+])}{C_{\text{к-ты}} - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+] C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$
$$[\text{H}^+] = \frac{K_a C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$$

Название буфера	Состав	Диапазон pH
Фосфатный	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	5.4 – 8.0
Ацетатный	$\text{AcOH} + \text{AcO}^-$	4.0 – 5.0

Гидролиз солей. 1

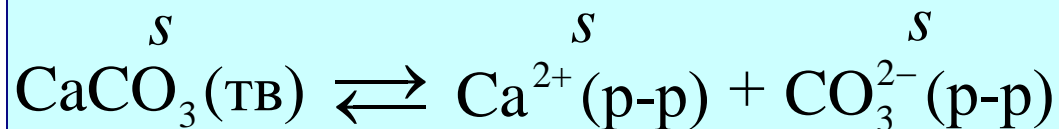


Чем слабее **кислота** (основание), тем сильнее протекает гидролиз **ее** (его) соли

Гидролиз солей. 2

Тип соли	Пример	Ион, реагирующий с водой	pH раствора
Катион – из сильного основания, анион – из сильной кислоты	NaCl, KNO ₃	Нет	= 7
Катион – из слабого основания, анион – из сильной кислоты	NH ₄ Cl, Fe ₂ (SO ₄) ₃	Катион (гидратированный катион)	< 7
Катион – из сильного основания, анион – из слабой кислоты	KCN, Na ₂ CO ₃	Анион	> 7
Катион – из слабого основания, анион – из слабой кислоты	(NH ₄) ₂ CO ₃	Катион и анион	< 7, K _a > K _b > 7, K _a < K _b

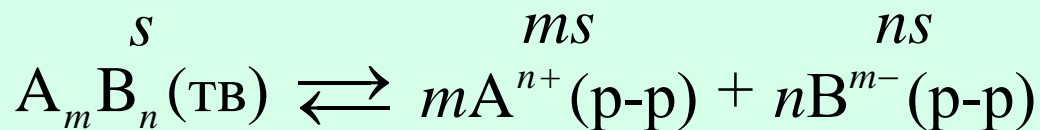
Равновесие «осадок-раствор»



$$K_{\text{sp}} = \text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = s^2 = 5 \cdot 10^{-9}$$

$$s = \sqrt{\text{ПР}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ М} = 7 \text{ мг/л}$$

В общем случае:



$$K_{\text{sp}} = \text{ПР} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{m+n}$$

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}}{m^m n^n}}$$

Примеры вопросов для экзамена

1. Напишите сокращенное ионное уравнение, описывающее растворение CaCO_3 в соляной кислоте.
2. Расположите вещества HCl , NH_3 , KCl , KOH , FeCl_3 в порядке увеличения pH водного раствора.
3. Рассчитайте pH 0.1 M раствора:
а) HNO_3 , б) HF ($pK_a = 3.2$), в) KOH , г) NH_3 ($pK_b = 4.75$)
4. Запишите выражения для 1-й и 2-й констант диссоциации сероводородной кислоты.
5. Рассчитайте pH буферного раствора, содержащего 2 M CH_3COOH ($pK_a = 4.75$) и 1 M CH_3COONa .

Коротко о главном

1. В кислотно-основных реакциях происходит **перенос иона H^+** от кислоты к основанию. Кислота и ее кислотный остаток представляют собой сопряженную пару «кислота-основание». Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание.
2. Вода может быть как кислотой, так и основанием. Чистая вода в незначительной степени подвергается **автопротолизу**.
3. Кислотность раствора характеризуется **водородным показателем pH**. В нейтральных растворах $pH = 7$, в кислых $pH < 7$, щелочных $pH > 7$.
4. Сила кислоты (основания) характеризуется **константой кислотности (основности)** или ее логарифмом pK . Константа не зависит от концентрации раствора. Многоосновные кислоты характеризуются несколькими константами.
5. **Буферные растворы** содержат смесь слабой кислоты (основания) и ее соли. Их кислотность мало изменяется при добавлении кислот или оснований.
6. **Гидролиз солей** – это кислотно-основное равновесие. Чем слабее кислота (основание), тем сильнее гидролиз ее соли.
7. В насыщенных растворах имеется равновесие между раствором и осадком. Оно характеризуется специальной константой – **произведением растворимости**.

Основные понятия

- Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты
- Кислота, основание
- Ионное произведение воды
- Водородный показатель (рН)
- Кислотно-основной индикатор
- Константа кислотности (основности), рК
- Сопряженная пара «кислота – основание»
- Буферный раствор
- Гидролиз, константа гидролиза
- Произведение растворимости

Основные формулы

Ионное произведение воды: $K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

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

Слабые кислоты:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C} \quad \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C)$$

$\text{p}K_a = -\lg K_a$ Чем меньше K_a (больше $\text{p}K_a$), тем слабее кислота

Буферный раствор "соль-кислота" $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{соли}}}{C_{\text{к-ты}}}$

Сопряженные кислота и основание: $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14$

Литература

1. Еремин, Борщевский. Основы общей и физической химии. – Глава 3, §§ 3.2-3.6.
2. Глинка. Общая химия. – Глава 8, §§ 8.5, 8.7, 8.9-8.12.
3. Еремин. Теоретическая и математическая химия. – Глава 3. § 4.
4. Шрайвер, Эткинс. Неорганическая химия. Т. 1. – Глава 5, § 5.1