

«ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ. КОНСТАНТА КИСЛОТНОСТИ И КОНСТАНТА ОСНОВНОСТИ.»

«Аналитическая химия, или искусство распознавать вещества или их составные части, занимает среди приложений научной химии особое место, так как вопросы, на которые она дает возможность ответить, возникают всегда при попытке воспроизвести химические процессы для научных или технических целей. Благодаря такому своему значению аналитическая химия с давних пор встречается постоянную заботу о себе...»
Оствальд.

1. Закон действующих масс. Константа равновесия.
2. Протолитическая теория кислот и оснований. Константа кислотности и основности.
3. Автопротолиз воды. Водородный показатель.
4. Расчет рН для сильных и слабых кислот и оснований.

Закон действующих масс. Константа равновесия.

Закон действующих масс (ЗДМ) является одним из основных законов, количественно характеризующих химические процессы. В химическом анализе значительное количество реакций протекают в растворах и являются равновесными процессами, поэтому важно знать и понимать влияние изменение концентраций реагирующих веществ и других факторов на направленность этих процессов.

Закон действующих масс - скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Для одностадийной гомогенной реакции типа $A+B \rightarrow$ продукты реакции этот закон выражается уравнением:

$$v = k c_A c_B,$$

где v - скорость реакции; c_A и c_B - концентрации веществ A и B , моль/л; k - коэффициент пропорциональности, называемый *константой скорости реакции*.

Физический смысл константы скорости реакции k следует из уравнения закона действующих масс: k численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или их произведение равно единице. Константа скорости реакции зависит от температуры, от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Количественной характеристикой химического равновесия является *константа равновесия*, которая может быть выражена через равновесные концентрации C_i и парциальные давления P_i . Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_c = \frac{c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots}{c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots}$$

$$K_p = \frac{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots}$$

Уравнение является математическим выражением закона действующих масс, который формулируется следующим образом: для обратимой реакции при постоянных внешних условиях в состоянии равновесия отношение произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов, есть величина постоянная.

Полученное уравнение справедливо только для идеальных растворов, к которым близки разбавленные растворы слабых электролитов. Для реальных растворов необходимо учитывать активность ионов, т.е. активную концентрацию «а», которая равна: $a = f \cdot C$, где f – коэффициент активности, а C – концентрация растворов. В этом случае концентрационная константа равновесия будет иметь вид:

$$K_c = \frac{[Q]^q \cdot [D]^d f_Q^q \cdot f_D^d}{[A]^a \cdot [B]^b f_A^a \cdot f_B^b}$$

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Протолитическая теория кислот и оснований. Константа кислотности и основности.

Датский физико-химик Йоханнес Бренстед и английский химик Томас Лоури практически одновременно предложили протолитическую теорию кислот и оснований, согласно которой :

Кислота — донор катионов водорода:

Кислоты могут быть:

- а) молекулярными $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$
- б) катионными $NH_4^+ \rightarrow H^+ + NH_3$
- в) анионными $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$

Основание — акцептор катионов водорода.

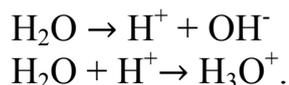
Основания делятся на

- а) молекулярные $H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$
- б) анионные $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$
- в) катионные $AlOH^{2+} + H^+ \rightarrow Al^{3+} + H_2O$

Амфотерные вещества (амфолиты) — это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:



и нейтральными:



Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары:

кислота \rightarrow сопряженное основание + протон
основание + протон \rightarrow сопряженная кислота

Автопротолиз воды. Водородный показатель.

Вода является слабым электролитом; она слабо диссоциирует по уравнению



При 25 °С в 1 л воды распадается на ионы 10^{-7} моль H_2O . Концентрация ионов H^+ и OH^- (в моль/л) будет равна

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Чистая вода имеет нейтральную реакцию. При добавлении в нее кислоты концентрация ионов H^+ увеличивается, т.е. $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л; концентрация ионов OH^- уменьшается, т.е. $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л. При добавлении щелочи концентрация ионов OH^- увеличивается, т.е. $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л; следовательно, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л. На практике, для выражения кислотности или щелочности раствора вместо концентрации $[\text{H}^+]$ используют ее отрицательный десятичный логарифм, который называют водородным показателем рН:

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

В нейтральной воде $\text{pH} = 7$. Для растворов с кислой реакцией $\text{pH} < 7$. Для растворов со щелочной реакцией $\text{pH} > 7$.

Если учесть, что свойства растворов зависят от активностей находящихся в них ионов, то следует приведенное выражение записать в виде:

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

В разбавленных растворах значения концентрации и активности совпадают и только при высокой минерализации могут быть значительные расхождения.

В настоящее время рН считается характеристикой активности ионов водорода. Поэтому, иногда в символ рН вводят нижний индекс "а": pH_a или p_aH . Обычно, это делается, когда необходимо явно подчеркнуть отличие определения водородного показателя через концентрацию или активность.

Для константы автопротолиза воды, также можно использовать показатель $\text{p} K_w = -\lg K_w$, в этом случае для уравнения ионного произведения воды, после логарифмирования и преобразования мы получим следующее:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ а } \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Расчет pH и pOH для сильных и слабых кислот и оснований.

Сильные кислоты и сильные основания в растворах диссоциируют на 100% и поэтому:

а) при концентрации сильной кислоты

$$C_{H^+} = C_{\text{кислоты}} \text{ или } C_{HA}, \text{ и } pH = -\lg C_{HA},$$

в тоже время $-\lg C_{HA} = p C_{HA}$, тогда $pH = p C_{HA}$

$$pOH = 14 - pH \text{ или } pOH = 14 - p C_{HA}$$

б) при концентрации сильного основания

$$C_{OH^-} = C_{\text{основ.}} = C_B, \text{ } pOH = -\lg C_{OH^-} = -\lg C_B,$$

отсюда $-\lg C_B = p C_B$, а $pH = 14 - p C_B$

В растворах слабых кислот и оснований степень диссоциации меньше 10%, поэтому необходимо учитывать степень диссоциации, т.е.

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C_{HA}, \text{ } C_{OH^-} = \alpha \cdot C_B, \text{ } \alpha = \sqrt{K_d \cdot C_{эл}}$$

Подставляя значения для α , получим для кислоты:

$$C_{H^+} = \sqrt{K_d \cdot C_{эл}} = \sqrt{K_{HA} \cdot C_{HA}}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = 0,5(pK_{HA} - pC_{HA}) \quad pOH = pK_W - 0,5(pK_{HA} - pC_{HA})$$

для основания:

$$C_{OH^-} = \sqrt{K_B \cdot C_B}$$

$$pOH = -\lg C_{OH^-} = \frac{1}{2} (pK_B - pC_B)$$

$$pH = pK_W - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} p C_B$$