

Теория Бренстеда-Лоури



Сопряженная кислотно-основная пара (протолитическая пара):



Кислота пара	Основание	Протолитическая пара
HCl	Cl ⁻	HCl - Cl ⁻
HNO ₃	NO ₃ ⁻	HNO ₃ - NO ₃ ⁻
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH - CH ₃ COO ⁻
H ₂ O	OH ⁻	H ₂ O - OH ⁻
NH ₄ ⁺	NH ₃	NH ₄ ⁺ - NH ₃

Автопротолиз



В общем случае:



Константа автопротолиза:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad \text{или} \quad K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

При $T = \text{const}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$:

$K \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = K_w = K_{\text{H}_2\text{O}}$ – константа автопротолиза или ионное произведение
ВОДЫ

$K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$, для упрощения записи $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+}$,

процесс автопротолиза: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \cdot f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{OH}^-}$

В чистой воде $f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{OH}^-} = 1$

$K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ – табличная величина.

Исходя из уравнения диссоциации:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л при температуре 25°C

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

$[\text{H}^+] > 10^{-7}$ – среда кислая

$[\text{H}^+] < 10^{-7}$ – среда щелочная

Водородный показатель:

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

Приближенное выражение:

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

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

$$\lg [\text{H}^+] + \lg [\text{OH}^-] = -14$$

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = 14$$

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

$\text{pH} = 7$ – среда нейтральная

$\text{pH} > 7$ – среда щелочная

$\text{pH} < 7$ – среда кислая

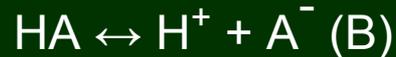
Сила кислот и оснований



Сильные кислоты: HCl , HNO_3 , HClO_4 и т.д.

Сильные основания: NaOH , KOH и др.

Равновесие диссоциации протолитической пары:



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

С другой стороны:



$$K_B = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$$K_A \cdot K_B = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_w = K_{H_2O}$$

$$K_A \cdot K_B = K_w = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Прологарифмируем данное выражение с обратным знаком:

$$-\lg K_A - \lg K_B = 14$$

$-\lg K_A = pK_A$ – силовой показатель кислоты

$$pK_A + pK_B = 14$$

Вычисление pH сильных кислот и оснований



Обозначим: C_{H^+} - общая концентрация протонов

$[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация протонов

C_{HA} – общая концентрация кислоты

$$C_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] = C_{\text{HA}}$$

Для сильных кислот: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C_{\text{HA}}$

Для сильных оснований: $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{B}}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg C_{\text{B}}$$

Пример 1. Рассчитать рН раствора 0.01М раствора HCl.

$$C(\text{HCl}) = 0.01 \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-2} = 2$$

Пример 2. Рассчитать рН 0.01М раствора NaOH.

$$C(\text{NaOH}) = 0.01 \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{NaOH}} = -\lg 10^{-2} = 2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

Вычисление pH слабых кислот и оснований



Обозначим: X – концентрация = $[\text{A}^-]$

C_{HA} – общая концентрация кислоты

$$K_A = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{X \cdot X}{C_{\text{HA}} - X}$$

Если $C_{\text{HA}} \gg X$, то $C_{\text{HA}} - X \approx C_{\text{HA}}$, тогда:

$$K_A = \frac{X^2}{C_{\text{HA}}}$$
$$X = [\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C_{\text{HA}}}$$

$$-\lg [\text{H}^+] = -1/2 \lg K - 1/2 \lg C_{\text{HA}}$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{pK} - 1/2 \lg C_{\text{HA}}$$

Для слабых кислот:

$$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_A - 1/2 \lg C_{\text{HA}}$$

Для слабых оснований:

$$\text{pOH} = 1/2 \text{pK}_B - 1/2 \lg C_B \quad \text{или} \quad \text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK}_B + 1/2 \lg C_B$$

Пример 3. Рассчитать pH децимолярного раствора уксусной кислоты.

$$C (\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ моль/л}, \text{pK} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4.76$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_A - 1/2 \lg C_{\text{HA}} = 2.89 + 0.5 = 3.39$$

Буферные растворы

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатный буфер

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ – аммиачный буфер



Равновесие в ацетатном буфере:



$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot (C_{\text{соли}} + X)}{C_{\text{HA}} - C_{\text{H}^+}}$$

$$K_{\text{HA}} = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{соли}}}{C_{\text{кислоты}}}; \quad C_{\text{H}^+} = K_{\text{HA}} \cdot \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

pH буферного раствора слабой кислоты и ее соли:

$$\lg C_{\text{H}^+} = \lg K_{\text{A}} + \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}; \quad \text{pH} = \text{pK}_{\text{A}} + \lg \frac{C_{\text{кислоты}}}{C_{\text{соли}}}$$

Равновесие в аммиачном
буфере:



$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \quad [\text{OH}^-] = K_B \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$[\text{NH}_3] = C(\text{NH}_3) = C_{\text{основания}}, \quad [\text{NH}_4^+] = C(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_{\text{соли}}$$

pH буферного раствора слабого основания и его соли:

$$\text{pOH} = \text{p}K_B + \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}; \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_B - \lg \frac{C_{\text{основания}}}{C_{\text{соли}}}$$

Буферная емкость

$$\Pi(\beta) = \frac{\Delta C_A}{\Delta \text{pH}} = \frac{\Delta C_B}{\Delta \text{pH}}$$

