

Растворы и процессы, проходящие в растворах

Протолитическая теория кислот и оснований

Лекция

Автор: доц. Р.Я. Оловянникова

План

- Понятие и классификация растворов.
- Способы выражения концентрации – **на практических занятиях.**
- Ионизация воды, ионное произведение, водородный показатель. Реакция среды.
- Диссоциация кислот и оснований Арениуса (электролитическая теория кислот и оснований)

План

- Расчёт pH водных растворов кислот и оснований;
- Индикаторы.
- Кислоты и основания Бренстеда (протолитическая теория), показатели pK_a и pK_b .
- Гидролиз солей,
- Расчёт pH их растворов.

Понятие «растворы»

- **Растворы** - это гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух и более компонентов переменного состава.

Понятие «растворы»

- **Растворителем** принято называть такое вещество, которое не меняет своего агрегатного состояния при растворении.
 - 👉 Обычно, **растворитель** – это *просто преобладающий компонент раствора.*

Таблица 1. Классификация растворов по агрегатному состоянию.

Тип раствора	Фазовое состояние		Примеры
	Растворяемое вещество	Растворитель	
Газовый	Газ	Газ	воздух, светильный газ, карбоген (смесь CO_2 и O_2 применяется в медицине для возбуждения дыхательных и сосудодвигательных центров)
Жидкий	Газ	Жидкость	кислород в воде; HCl или HBr в воде
	Жидкость	Жидкость	спирт в воде
	Твёрдое	Жидкость	соль в воде
Твёрдый	Газ	Твёрдое	хемосорбированный водород в платине
	Жидкость	Твёрдое	ртуть в серебре
	Твёрдое	Твёрдое	Серебро в золоте и др. сплавы металлов, смешанные кристаллы KCl-KBr и др.


Жидкими растворами являются:

- вода морей и океанов, и даже водопроводная вода;
- биологические жидкости с растворенными в них низкомолекулярными и высокомолекулярными веществами:
 - ✓ кровь, лимфа;
 - ✓ моча;
 - ✓ спинномозговая жидкость;
 - ✓ пот;
 - ✓ желудочный и кишечный соки;
 - ✓ слюна;
 - ✓ желчь;
 - ✓ цитозоль;
 - ✓ матрикс митохондрий.

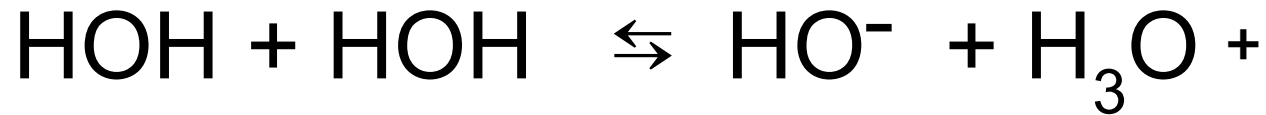
- ***По строению частиц растворённого вещества и по своим свойствам***
растворы делятся на три типа:

- ***истинные***, где частицы растворенного вещества находятся в воде или другом растворителе в виде молекул, атомов или ионов. Это растворы низкомолекулярных соединений (НМС).

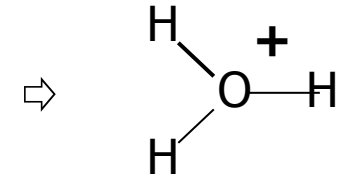
- продолжение

- **коллоидные**, относящиеся к дисперсным системам, где частицы дисперсной фазы находятся в дисперсионной среде в виде мицелл, размеры которых превышают молекулярные.
 - **растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)**, занимающие промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами.
-  Это растворы белков, нуклеиновых кислот и полисахаридов.

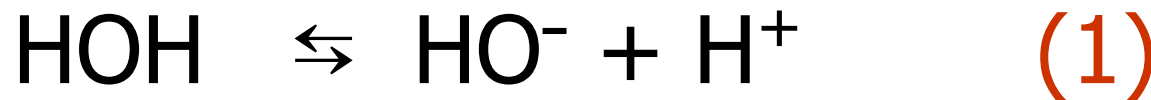
Ионизация воды. Водородный показатель.



Катион
гидроксония



Гидратированный
протон водорода



$$K_p = K_d (\text{HON}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{HON}]} = \text{const при данной } t^{\circ} \quad (2)$$

$$\text{при } 25^{\circ}\text{C} \quad K_d (\text{HON}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Далее, молярная концентрация молекул воды – тоже const

$$[\text{H}_2\text{O}] = C_M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{л}}} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,6 \text{ моль/л}$$

Сгруппируем постоянные величины в уравнении **(2)** и **обозначим** их произведение – K_w :

$$K_w = K_D(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] =$$

$= 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 \approx 10^{-14}$

при 25⁰ С **(3)**

ионное
произведение воды

Таким образом, ионное произведение воды K_w – есть величина постоянная при данной температуре.

С увеличением температуры K_w тоже увеличивается.

Постоянство ионного произведения $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ характерно не только для чистой воды, но и для любых водных растворов.

Роль K_w заключается в том, что, зная K_w и концентрацию одного из ионов воды, можно всегда найти концентрацию другого иона :

$$[\text{НО}^-] = \frac{K_w}{[\text{Н}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{Н}^+]} \text{ (при } t^0 = 25 \text{ } ^\circ\text{C)} \quad (4)$$

Для чистой воды: $[\text{Н}^+] = [\text{НО}^-]$ и, согласно уравнению (1), это состояние называют **нейтральной средой**. Отсюда и, согласно уравнению (3), $[\text{Н}^+]^2 = 10^{-14}$. Тогда $[\text{Н}^+] = 10^{-7}$ моль/л

При повышении $[H^+]$,
среда становится **кислой**
(здесь $[H^+] > 10^{-7}$, тогда $[OH^-] < 10^{-7}$).

При понижении $[H^+]$, среда становится
щелочной (т.к. при этом равновесие **(1)**
сместится вправо, чтобы компенсировать
недостачу H^+ , и **одновременно возрастет**
 $[OH^-]$).

Таким образом, в щелочной среде $[OH^-] > 10^{-7}$,
но $[H^+] < 10^{-7}$).

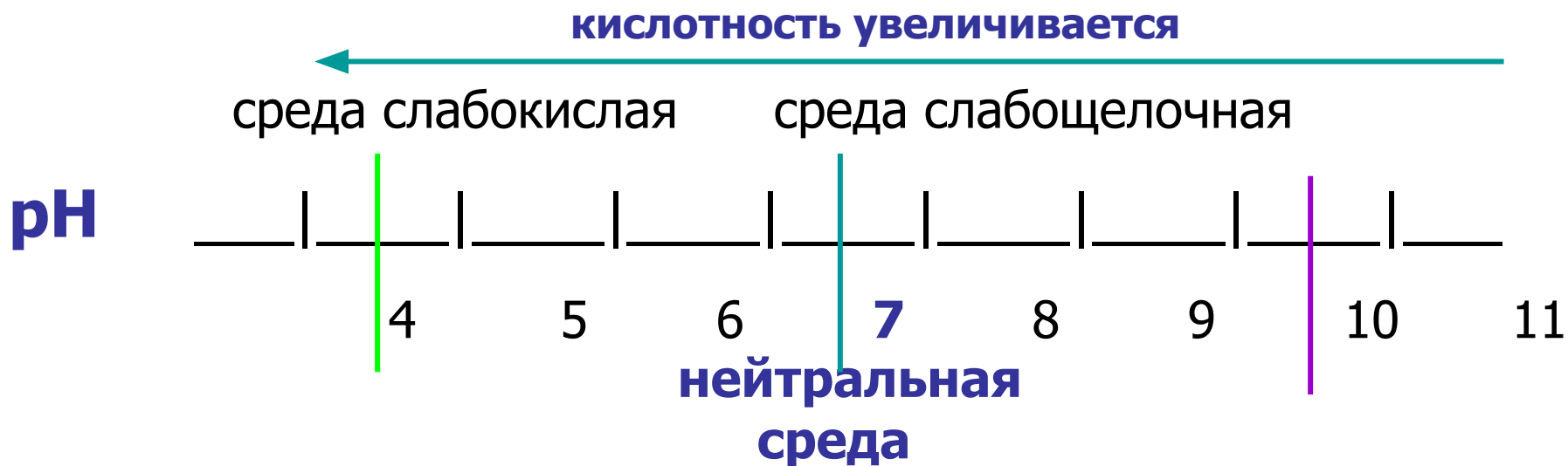
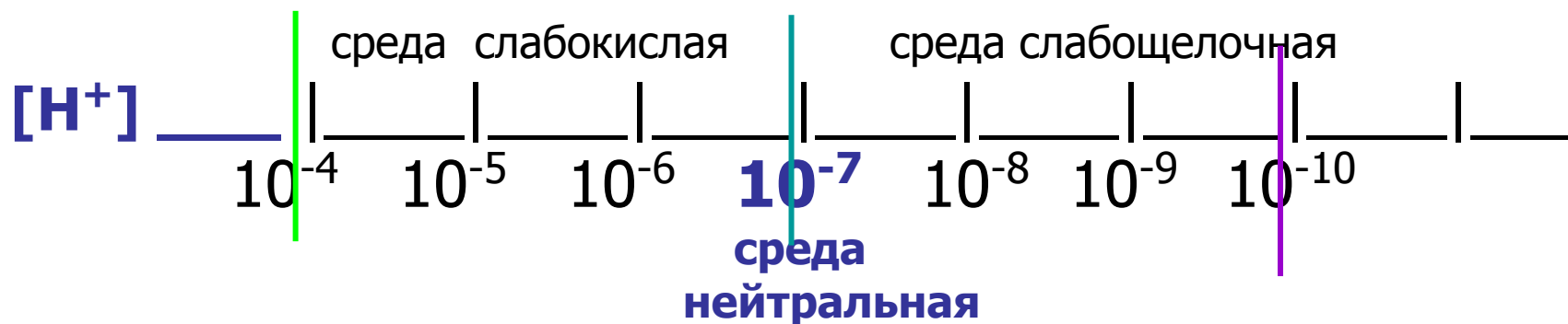
Таблица 2. Оценка реакции среды.

Характеристика среда	$[H^+]$	$[OH^-]$	$pH = -lg [H^+]$
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	$7 (-lg 10^{-7})$
Кислая	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7

☞ Поскольку концентрации ионов очень малы, то для удобства оценки реакции среды (или кислотности среды) используют не сами концентрации, а их показатели: pH , pOH .

$$pH = -lg [H^+] \quad pOH = -lg [OH^-] \quad (5)$$

На практике **больше используется показатель рН**, чем рОН.
Чем **сильнее кислотность** среды (больше $[H^+]$), тем меньше будет **рН**.
И, наоборот, с **ростом рН кислотность ослабевает, но растёт щелочность среды**.



Далее, выражение для ионного произведения воды (3) переведём в логарифмическую шкалу.

Для этого прологарифмируем (3) с отрицательным знаком:

$$-\lg [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = -\lg 10^{-14}$$

$$\underbrace{-\lg[\text{H}^+]}_{\text{pH}} - \underbrace{\lg[\text{HO}^-]}_{\text{pOH}} = -(-14); \text{ отсюда}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{при } t^0 = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(6)

И мы имеем связь показателей среды (рН и рОН):
сумма показателей среды рН и рОН постоянна при данной температуре.

Отсюда, зная один показатель, можно найти другой:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}, \quad \text{или наоборот,}$$
$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

☞ **Для расчёта рН растворов щелочей удобно будет находить сначала рОН, исходя из концентрации щёлочи (см. ниже), а затем рН, используя (6)**

pH биологических жидкостей

колеблется в зоне 1÷9

✓ pH желудочного сока 1;

✓ pH кишечного сока 9


✓ pH крови 7,36 (7,25 ÷ 7,44)

✓ pH мочи 4,8 ÷ 7,5 (из крови сбрасываются лишние кислоты или основания)

✓ pH пищевых продуктов 3 ÷ 6

(в большинстве случаев; только молоко щелочнее этой среды).

pH среды, оптимальное для развития патогенных для человека бактерий

 практически совпадает с ***pH плазмы крови:***

✓ ***pH для стрептококков и менингококков 7,4 ÷ 7,6***

✓ ***pH для стафилококков 7,4***

✓ ***pH для пневмококков 7,0 ÷ 7,4***

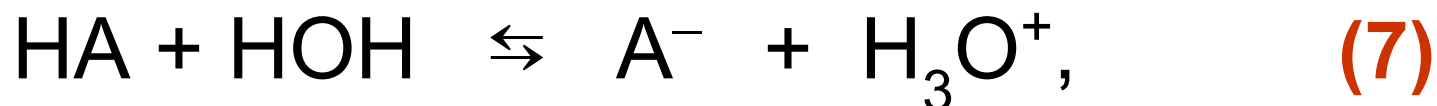
Для измерения pH среды используются индикаторы кислотно-основного типа или pH-метры.

Ионизация кислот и оснований.

С позиций теории электролитической диссоциации (теории Аррениуса):

❖ **кислоты – это молекулы или ионы, которые при растворении в воде освобождают H^+**

Причём, этот H^+ гидратируется с координационным числом =1.



где HA – кислота в общем виде, A^- - кислотный остаток.

Упрощённо (без учёта гидратации):



Вероятность нахождения H^+ в свободном виде чрезвычайно мала

Константа равновесия K_p (8) -
– константа кислотности K_a

$$K_p = K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \text{const} \text{ при данной } t^0. \quad (9)$$

где $K_a(\text{HA})$ – константа ионизации кислоты HA , или константа кислотности HA , которая характеризует силу кислоты: с увеличением K_a кислотность HA растёт.

$$pK_a = -\lg K_a \quad (10)$$

Отсюда,
чем больше K_a и меньше pK_a , тем сильнее кислота.

Для сильных кислот $pK_a < 0$, для слабых кислот $pK_a > 0$

Физический смысл K_a и pK_a

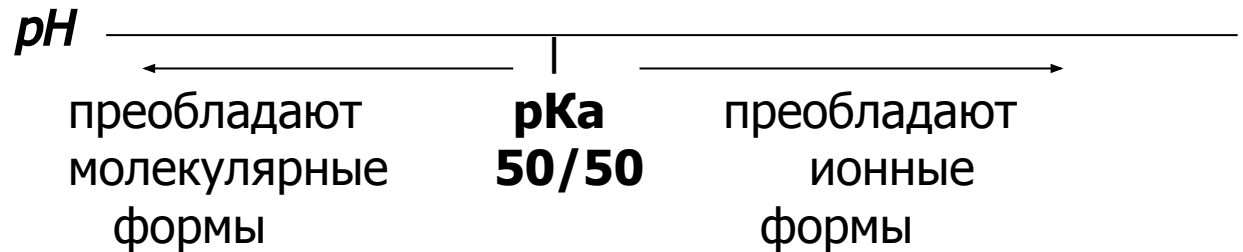
- Обратимся к реакции ионизации кислоты (8). Положение равновесия этой реакции зависит от кислотности среды. В кислой среде равновесие (8) будет смещено влево, в сторону молекулярных форм, а в щелочной среде – вправо, в сторону ионных форм. **Очевидно, найдётся такая среда, в которой кислота окажется ионизированной на 50%, т.е. $[HA] = [A^-]$.** При этом условии константа равновесия примет значение:

$$K_p = K_a = [H^+]$$

а её логарифмирование с отрицательным знаком даст:

$$- \lg K_a = - \lg [H^+]$$

$$pK_a = pH$$



- Таким образом, pK_a – это есть pH среды, при которой кислота ионизируется на 50%.

Для каждой кислоты существует своё значение pK_a в зависимости от её строения.

Примечание

pK_a может быть своеобразной точкой отсчёта для количества ионизированных форм кислоты при любом pH. Это количество, можно посчитать по формуле:

$$\% \text{ иониз. форм кислоты} = \frac{100}{1 + 10^{pK_a - pH}}$$

Ионизация оснований

С позиций теории электролитической диссоциации (теории Аррениуса):

❖ **Основания – это молекулы или ионы, которые при растворении в воде освобождают OH^-**

Рассмотрим основания, дающие при ионизации одну OH-группу :



$$K_p = K_b = \frac{[\text{Э}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{Э} - \text{OH}]} = \text{const}$$

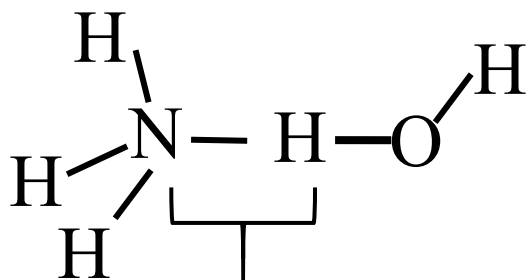
при данной температуре

$$pK_b = - \lg K_b \quad (12)$$

Основность растёт с увеличением K_b и с уменьшением pK_b

☞ Водный раствор аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) носит щелочной характер.

👉 Это связано с тем, что некоторая часть водородных связей между атомом азота и атомом кислорода



перерастает в ковалентные $\text{N}^+ - \text{H}$, и $^- \text{OH}$ освобождается из воды.

- Такой процесс ионизации аммиака записывается:



$$\text{p}K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}) \approx 4,8$$

аммиак водный

что будет свидетельствовать о слабой основности водного раствора аммиака.

Обратим внимание, что ионизируется аммиак, а не NH_4OH , как это было принято считать во времена Аррениуса.

Поэтому запись процесса диссоциации



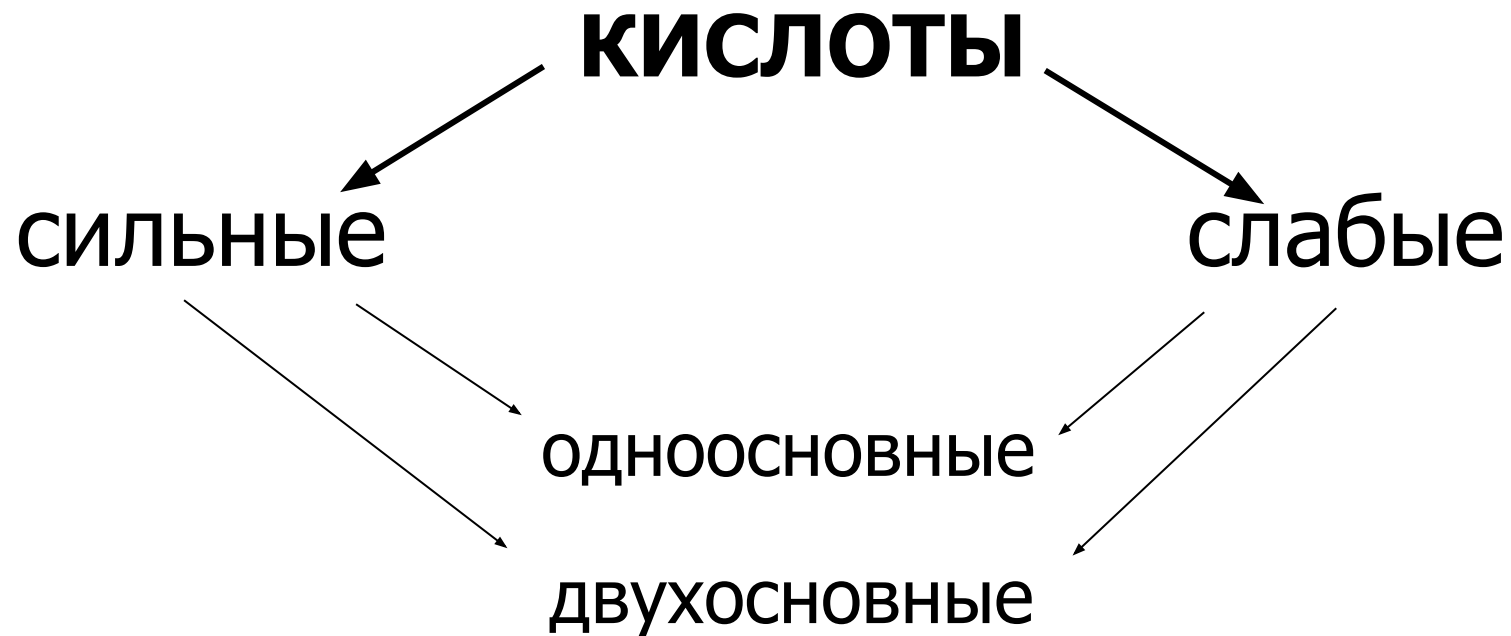
не отражает суть событий и является неправильной. **Не может диссоциировать то, что не существует!**

Находящиеся в небольшом количестве ионы аммония и гидроксид-ионы произошли от ионизации аммиака и не собираются в молекулу, так как между ними не может быть ковалентной связи. Так что неоткуда взяться молекуле NH_4OH .

Физический смысл pK_b

- # Физический смысл pK_b для оснований** устанавливаются также как pK_a для кислот:
 pK_b – это pOH – среды, при котором основание ионизируется на 50%.
- Для каждого основания существует своё значение pK_b , зависящее от его строения.

Расчет pH разбавленных растворов сильных и слабых кислот и оснований



● pH растворов сильных кислот

(HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ и др.)

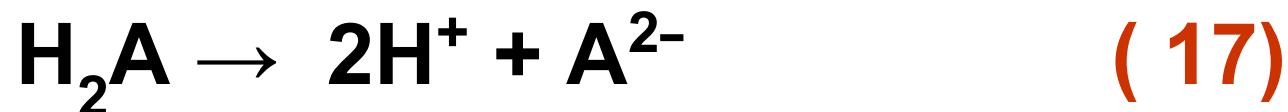
А. Одноосновные сильные кислоты диссоциируют нацело:



$$[\text{H}^+] = C_{\text{M}}(\text{HA}) = C_{\text{э}}(\text{HA}), \text{ так как } Z = 1$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{э}}(\text{HA}) = \text{p}C_{\text{э}}(\text{HA}) \quad (16)$$

Б. Двухосновные сильные кислоты также диссоциируют нацело:



$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= 2C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{A}) = 2 \cdot \frac{C_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{A})}{z} = 2 \frac{C_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{A})}{2} = \\
 &= C_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{A})
 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{A}) = \text{p}C_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{A}) \quad (18)$$

Вывод: кислотность среды для растворов сильных кислот (как одноосновных, так и двухосновных) определяется **показателем их эквивалентной концентрации**, то есть,

$$\text{pH}_{\text{сильн. к-ты}} = \text{p}C_{\text{Э}}(\text{сильн. к-ты}) \quad (19)$$

☞ Для расчетов **pH растворов сильных оснований (щелочей)** рассуждения аналогичны, только касаются **pOH:**

$$pOH = pC_0 \text{ (щёлочи) , а затем} \quad (20)$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pC_0 \text{ (щёлочи)} \quad (21)$$

● **pH растворов слабых кислот** (CH_3COOH , HCN , HNO_2 , H_2SO_3 , H_2CO_3 и др.)

A. Слабые одноосновные кислоты диссоциируют обратимо:



Количественными характеристиками этого процесса являются:

✓ степень диссоциации кислоты - α

✓ константа диссоциации (или ионизации) – K_a .

Поэтому решение задачи

1. через α :

Степень диссоциации показывает долю ионизированных молекул, и концентрацию H^+ можно выразить через эту долю:

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot C_M(\text{HA})$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{слаб. к-ты}} &= -\lg \alpha \cdot C_M(\text{HA}) = -(\lg \alpha + \lg C_M) = \\ &= -\lg \alpha - \lg C_M = \mathbf{p\alpha + pC_M(\text{HA})} \end{aligned} \quad (23)$$

Вывод: кислотность среды для растворов слабых одноосновных кислот определяется уже не только показателем молярной концентрации, но и показателем степени диссоциации (точнее, суммой двух показателей $p\alpha$ и pC_M).

pH растворов слабых одноосновных кислот (продолжение)

2. через $K_a(\text{HA})$:


$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} \quad (\text{т.к., согласно уравнению (22), для одноосновных кислот } [\text{H}^+] = [\text{A}^-])$$

Отсюда,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HA}]} = \sqrt{K_a \cdot C_M(\text{HA})} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_{\text{слаб. к-ты}} &= -\lg \sqrt{K_a \cdot C_M(\text{HA})} = -\frac{1}{2} (\lg K_a + \lg C_M) = \\ &= \frac{-\lg K_a - \lg C_M}{2} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}C_M}{2} \quad (25) \end{aligned}$$

Вывод: для слабых одноосновных кислот pH определяется либо как сумма двух показателей $p\alpha$ и pC_M (23),
либо как полусумма показателей pK_a и pC_M (25).

 Аналогично можно рассуждать при выводе **pOH растворов слабых однокислотных оснований** например, водного аммиака $NH_3 \cdot H_2O$.

Тогда 1) через α :

$$pOH_{\text{слаб.осн.}} = p\alpha + pC_{M(\text{осн.})} \quad (26)$$

где α – степень ионизации $NH_3 \cdot H_2O$ по уравнению (13)

$$pH = 14 - (p\alpha + pC_{M(\text{основ})}) \quad (27)$$

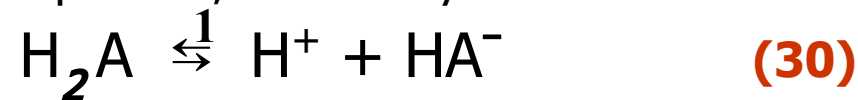
или 2) через K_b :

$$pOH_{\text{слаб. основ.}} = \frac{pK_b + pC_{M(\text{основ.})}}{2} \quad (28)$$

отсюда, где $pK_b = -\lg K_b$, а K_b – константа основности (или $K_{\text{равновесия}}$ (13))

$$pH_{\text{слаб. основ.}} = 14 - pOH = 14 - \frac{pK_b + pC_M}{2} \quad (29)$$

Б. Слабые двухосновные кислоты также как и слабые одноосновные диссоциируют обратимо, но по ступеням:



Причём, $K_{a1} \gg K_{a2}$ при $t^0 = 25^0$



все рассуждения для вывода ***pH растворов слабых двухосновных кислот*** сведутся к первой степени диссоциации.

$$pH_{\text{слаб.к-ты}} = \frac{pK_{a1} + pC_M(\text{H}_2\text{A})}{2} \quad (31)$$

или через α :
$$pH_{\text{слаб. к-ты}} = p\alpha_1 + pC_M(\text{H}_2\text{A}) \quad (32)$$

Всё сказанное справедливо только для хорошо растворимых в воде кислот и оснований.
Выводы не касаются труднорастворимых соединений.

Решение задач

- 1 Определим **pH 0,1M HCl**, **0,1M H₂SO₄**, **0,1э H₂SO₄**
a) б) в)

a) $\text{pH}_{\text{HCl}} - ?$

$$C_{\text{M}}(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л}$$

HCl - сильная кислота.

Поэтому, согласно **(16)**:

$$\text{pH} = \text{p}C_{\text{э}} = -\lg C_{\text{M}} = -\lg 0,1 = -\lg 10^{-1} = 1$$

Ответ: **pH 0,1M (HCl) = 1**

Решение задач (продолжение)

б) $\text{pH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - ?$ | H_2SO_4 – сильная кислота.

$$C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л}$$

Поэтому, согласно (18):

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}C_{\text{э}} = -\lg C_{\text{э}} = -\lg C_{\text{M}} \cdot Z = -\lg 0,1 \cdot 2 = \\ &= -\lg 2 \cdot 10^{-1} = -1,3 = 0,7 \end{aligned}$$

Ответ: $\text{pH } 0,1 \text{ м}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,7$

Сравните: **0,1 м H_2SO_4** даёт более кислую среду, чем **0,1 м HCl** ; так и должно быть, ведь в **0,1 м H_2SO_4** количество эквивалентов **H^+** будет в 2 раза больше, чем в **0,1 м HCl** (обе кислоты сильные, здесь **Z** – эквивалентное число).

Решение задач (продолжение)

$$\begin{array}{l|l} \text{в) } \text{pH}(\text{H}_2\text{SO}_4) - ? & \text{pH} = \text{pC}_\text{э} = -\lg C_\text{э} \\ \hline & = -\lg 10^{-1} = 1 \\ c_\text{э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л} & \end{array}$$

Ответ: $\text{pH } 0,1\text{э } \text{H}_2\text{SO}_4 = 1$ (так же как и $0,1 \text{ э HCl}$)

Из задач **а)** и **в)** можно заключить, что **pH растворов любых 0,1э сильных кислот равно 1** (так и должно быть; ведь количество H^+ одинаково при одинаковых эквивалентных концентрациях). Другими словами, **pH растворов сильных кислот не зависит от их природы, если они взяты в эквивалентных концентрациях. Этого нельзя сказать про слабые кислоты.**

Решение задач (продолжение)

② pH 0,1э (H_2SO_3) -?

$$K_{a1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$$

H_2SO_3 – это слабая
двухосновная кислота.
Поэтому, согласно (31):

$$\text{pH}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}C_M(\text{H}_2\text{SO}_3)}{2} = \frac{1,92 + 1,3}{2} = 1,56$$

$$\text{p}K_{a1} = -\lg K_{a1} = -\lg 1,2 \cdot 10^{-2} = -\bar{2},08 = 1,92$$

$$\text{p}C_M = -\lg C_M = -\lg \frac{c}{z^{\text{э}}} = -\lg \frac{0,1}{2} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\bar{2},7 = 1,3$$

Ответ: pH 0,1э $\text{H}_2\text{SO}_3 = 1,56$

Сравните с pH 0,1э $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1$!

Получается, что H_2SO_3 , взятая в эквивалентном количестве с H_2SO_4 , имеет большую pH своего раствора (т.е. создает менее кислую среду по сравнению с H_2SO_4). Но так и должно быть, ведь H_2SO_3 слабее, чем H_2SO_4 .

Решение задач (продолжение)

③ **pH 0,1M (NH₃ · H₂O) - ?** | NH₃ в воде – это слабое
K_b = 1,79 · 10⁻⁵ основание. Поэтому
α = 0,01 | можно применять
формулы **либо (26 – 27)**, | **либо (28 – 29)** для pOH.

а) через α, согласно (26):

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= \text{p}\alpha + \text{p}C_{\text{M(осн)}} = -\lg \alpha - \lg C_{\text{M(осн)}} = \\ &= -\lg 10^{-2} - \lg 10^{-1} = 2 + 1 = 3 \end{aligned}$$

б) через K_b согласно (28):

$$\begin{aligned} \text{pOH (NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O)} &= \frac{\text{p}K_{\text{b}} + \text{p}C_{\text{M}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{2} = \left| \frac{4,75 + 1}{2} = \right. \\ &= 2,9 \end{aligned}$$

Решение задач (продолжение)

$$pK_b = -\lg K_b = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = -5,25 = 4,75$$

$$pC_M = -\lg C_M = -\lg 10^{-1} = 1$$

Таким образом, в обоих вариантах а) и б) значения рОН примерно одинаковы.

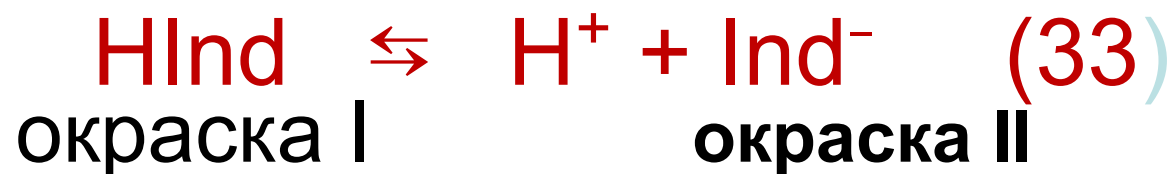
$$pH = 14 - pOH = 14 - 3 = 11$$

Ответ: pH 0,1м NH₃·H₂O = 11

Кислотно-основные индикаторы

- ❖ В качестве индикаторов для определения рН растворов используют ***слабые органические кислоты и основания, у которых молекулярная и ионная формы отличаются по цвету*** (см. табл. 3)

- ❖ В растворе **кислотный индикатор**, например, ведёт себя следующим образом:



$$K_p = K_a(\text{H Ind}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{H Ind}]} = \text{const при данной } t^\circ \quad (34)$$

Таблица 3. Примеры индикаторов.

Индикатор	Окраска I	Окраска II	Смешанная окраска (в точке $pT \pm 1$)
фенолфталеин	бесцветный	ярко-малиновый	розовый
метилоранж	красный	жёлтый	оранжевый
лакмус	красный	синий	фиолетовый

- ***pH среды, при котором индикатор ионизирован на 50%*** (а это, как мы помним, есть значение pK_a индикатора) и **цвет раствора смешанный**, называется **точкой перехода цвета индикатора pT**.
- $pT (\text{инд.}) = pK_a (\text{инд.}) = - \lg K_a (\text{инд.})$ - это силовая характеристика индикатора.
- **$pT \pm 1$** - это **зона перехода цвета индикатора**. Ведь наш глаз замечает смешанный цвет не только при условии равенства концентраций молекулярных и ионных форм индикатора, но и когда концентрация одной из форм преобладает над другой в 10 раз (Логарифмируем уравнение **34**, получим: $\lg 10 = 1$).

Кислоты и основания Бренстеда

(протолитическая теория кислот и оснований).

- ❖ **Кислоты Бренстеда** – это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон водорода (доноры H^+).
- ❖ **Основания Бренстеда** – это нейтральные молекулы или ионы, способные принимать протон водорода (акцепторы H^+).

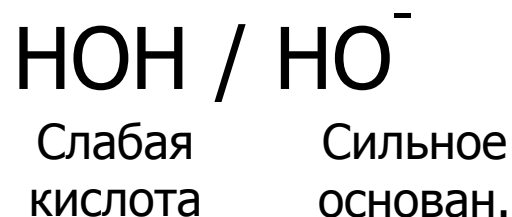
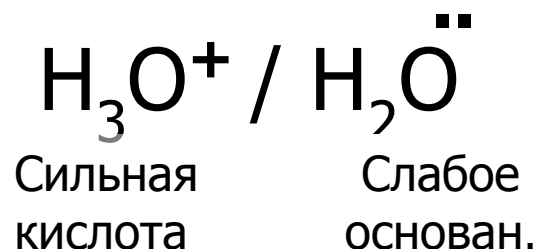
Кислоты и основания Бренстеда


(протолитическая теория кислот и оснований).

- ☞ Чтобы принимать H^+ , основания должны иметь электронные пары.
- ☞ Донорами электронных пар обычно выступают атомы N, O, S и даже C (карбоанионный центр).
- ☞ Таким образом, **основаниями по Бренстеду** могут быть: **NH_3 , H_2O , HOR , HSR , HO^- , NC^- , CH_3COO^- и т. д..**

- Таким образом, кислотно-основное взаимодействие — это перенос H^+ с кислоты на основание, с образованием новой кислоты и нового основания, сопряжённых исходным.
- Нетрудно показать, что сильной кислоте соответствует слабое сопряжённое основание, и наоборот.

Другими словами, почти в любой сопряжённой кислотно-основной паре один из компонентов сильный, другой слабый:





 **Кислотность** по Бренстеду считается **сильной**, если $pK_a < 2$ и **слабой**, если $pK_a > 11$. Тогда **основность**, наоборот, считается **слабой** при $pK_a < 2$ и **сильной** при $pK_a > 11$

• **Силовой характеристикой кислотно-основных свойств** любой сопряжённой пары является pK_a - показатель кислотности, характеризующий оба компонента этой пары: **чем меньше pK_a , тем сильнее кислотность и слабее основность в данной сопряжённой паре.**

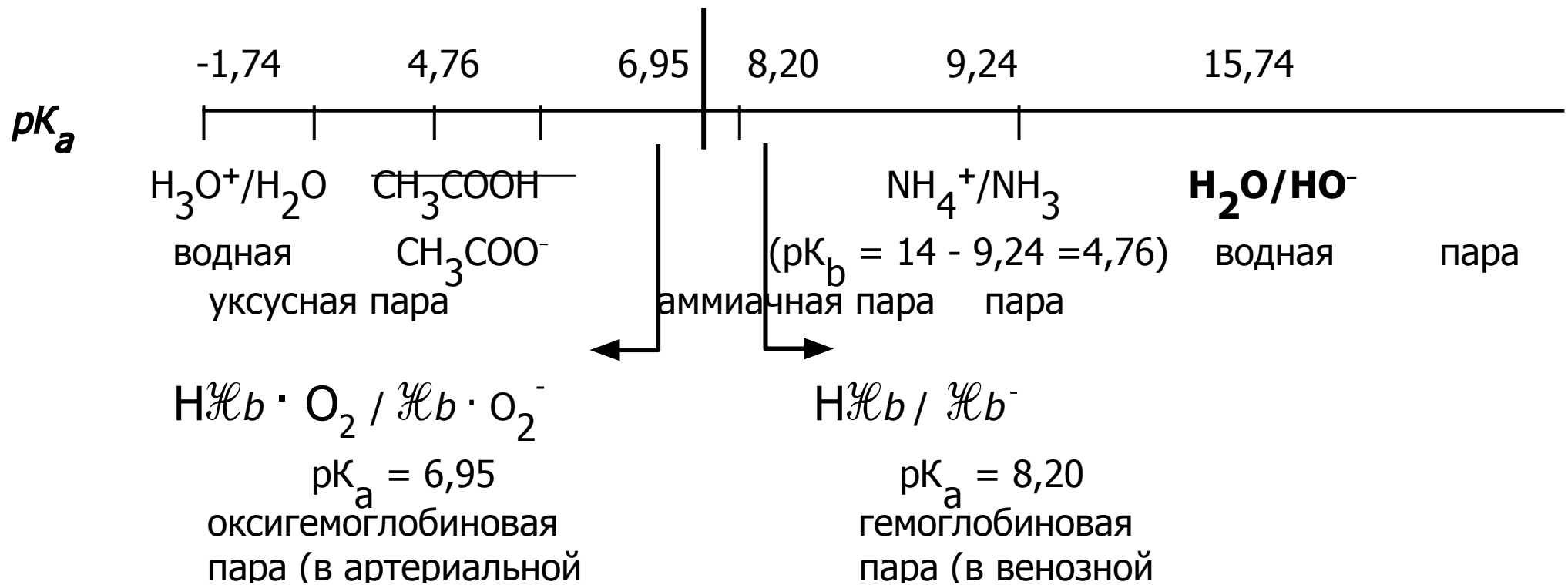
Так,

$$pK_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\ddot{\text{O}}) = -1,7 \quad (36)$$

В этой паре очень сильная кислотность (H_3O^+) и очень слабая основность (H_2O).


$$pK_a(\text{НОН} / \text{НО}^-) = 15,7 \quad (37)$$


В этой паре очень слабая кислотность (НОН) и очень сильная основность (НО⁻).



👉 Запомним : кислотность оксигенированного гемоглобина сильнее, чем обычного (неоксигенированного).

☐ Можно прогнозировать, как будут выглядеть разные формы гемоглобина в эритроцитах артериальной крови и венозной, если сравнить pK_a (гемоглобина) и pH в эритроците (7,25).

✓ Установлено, что $Hb \cdot O_2$ ионизирован на 65%.
 Hb ионизирован только на 10%.

☞ Как мы увидим позднее, это имеет решающее значение для транспорта кислорода (из легких в ткани), сопряженном с буферным действием гемоглобина.

- **Сопряженную кислотно-основную пару можно характеризовать и показателем pK_b .**
- **Для одной и той же сопряженной кислотно-основной пары сумма показателей $pK_a + pK_b = 14$,**
подобно тому, как $pH + pOH = 14$ при 25°C .
- **Однако, удобнее пользоваться одним показателем pK_a !**

А при необходимости можно всегда найти pK_b .

Теория Бренстеда не применима к процессам, протекающим при высоких температурах !

Гидролиз солей

- ❖ **Гидролиз солей** – это реакция обменного разложения между солью и водой.
- ❖ **Гидролиз солей** – это реакция взаимодействия ионов слабого электролита, входящего в состав соли, с водой, в результате которой получается слабый электролит.
- ❖ **Гидролиз соли** – это слабое кислотно-основное взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к разрушению не только соли, но и воды.

Первые два определения являются классическими и возникли со времен появления теории электролитической диссоциации Аррениуса.

Третье определение возникает значительно позднее и связано с пониманием теории Бренстеда и теории Льюиса.

Из второго определения следует, что гидролизу подвергаются соли, образованные **либо слабой кислотой, либо слабым основанием, либо тем и другим** (см. табл.4)

Таблица 4. Примеры солей, подвергающихся гидролизу:

<p>KtA* сильн.- слаб.</p>	<p>KtA слаб.- сильн.</p>	<p>KtA слаб.- слаб.</p>
<p>NaCH₃COO ацетат натрия Na₂C₂O₄ оксалат натрия Na₂CO₃ карбонат натрия Na₃PO₄ фосфат натрия NaH₂PO₄ дигидрофосфат натрия Na₂HPO₄ гидрофосфат натрия KCN цианид калия и др.</p>	<p>NH₄Cl хлорид аммония AlCl₃ хлорид алюминия FeCl₃ хлорид железа ZnCl₂ хлорид цинка ZnSO₄ сульфат цинка (NH₄)₂SO₄ сульфат аммония и др.</p>	<p>NH₄CH₃COO ацетат аммония (NH₄)₂CO₃ карбонат аммония (NH₄)₃PO₄ фосфат аммония AlPO₄ фосфат алюминия и др.</p>

* **Обозначение:** Kt – катионная часть соли; A – анионная часть соли.

Гидролиз солей

(продолжение)

- Согласно определению, соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, в ходе гидролиза это сильное основание и эту слабую кислоту и дают:



☞ В кратком ионном виде: $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ реакция не идёт,

так как катион Na^+ не может связывать ион OH^- из воды (у Na^+ плохое сродство к электронам). Иными словами, гидролиз (разрушение воды) катионом Na^+ происходить не может.

☞ Зато ацетат ион может разрушать воду (т.е. осуществлять гидролиз), связывая H^+ и выталкивая OH^- :



Такой процесс (36) называют **гидролизом по аниону**.

Вывод: соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой (CH_3COONa), гидролизуется по аниону (CH_3COO^-)

- В результате гидролиза по аниону происходит защелачивание среды. Её pH будет зависеть от силовой характеристики (pK_a) ацетатной сопряжённой кислотно-основной пары и количественной характеристики соли (pC_M соли):

$$pH_{\text{соли сил/слаб (г. по аниону)}} = 7 + \frac{pK_a(\text{к-ты}) - pC_M(\text{соли})}{2} \quad (37)$$

⇒ pH соли, гидролизующейся по аниону, «заходит за 7» на величину полуразности двух показателей pK_a (к-ты) и pC_M (соли).

☞ **Запомнить:** гидролиз соли по аниону даёт анион (HO^-), $pH > 7$.

- Процесс гидролиза обратим, однако, **чем слабее образовавшаяся кислота, тем сильнее идёт гидролиз** (то есть, тем больше равновесие (35), (36) сдвинуто вправо).

☞ Вспомните – равновесие всегда сдвинуто в сторону слабого

$$K_{\text{г. по аниону}} = \frac{K_w}{K_a} \text{ где } K_w - \text{константа воды (ионное произведение воды)} \quad (38)$$

Чем меньше K_a , тем больше $K_{\text{г. по аниону}}$.

Гидролиз солей

(продолжение)

- Соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, в ходе гидролиза даёт слабое основание и сильную кислоту.



☞ В кратком ионном виде: $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ реакция не идёт,

так как хлорид анион Cl^- не может выталкивать OH^- и связывать H^+ из воды.

(Cl^- – плохой донор электронной пары из-за делокализации электронной плотности, поэтому он устойчивее, чем OH^- и существует сам по себе).

Таким образом, гидролиз (разрушение воды) анионом Cl^- происходить не может

☞ Зато катион аммония частично гидролизуется водой:



Такой гидролиз называют **гидролизом по катиону**.

Вывод: *соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой* (NH_4Cl), *гидролизуется по катиону* (NH_4^+)

В результате гидролиза соли по катиону среда приобретает слабо кислый характер, т.к. освобождается H^+ в гидратированной форме (см. уравнение (40)).

Кислотность среды зависит от силовой характеристики (pK_b) сопряжённой кислотно-основной аммиачной пары и её концентрации в растворе:

$$pH_{\text{соли слаб/сил (г. по катиону)}} = 7 - \frac{pK_b(\text{основ.}) - pC_M(\text{соли})}{2} \quad (41)$$

⇒ pH соли, гидролизующейся по катиону, меньше 7 на величину полуразности двух показателей pK_b (основания) и pC_M (соли).

- **Чем слабее образованное основание** (меньше K_b), **тем сильнее идёт гидролиз** (то есть, тем сильнее равновесие **(39), (40)** сдвинуто вправо).

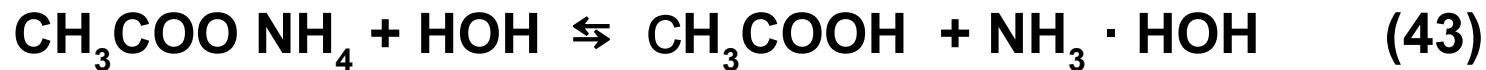
- Аналитически:
$$K_{\text{г. по катиону}} = \frac{K_w}{K_b}, \quad (42)$$

где K_b – силовая характеристика (константа основности) сопряжённой кислотно-основной пары, в данном случае ($^+NH_4 / NH_3$).

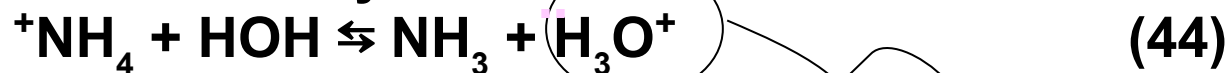
Гидролиз солей

(продолжение)

- Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием в ходе гидролиза эти же соединения и дают.



Гидролиз по катиону:



pH либо 7, либо < 7, либо > 7 (см. ниже)

Гидролиз по аниону:



В этом случае положение равновесия (43) будет сдвинуто вправо больше, чем в предыдущих случаях (35) и (39), так как образующиеся продукты CH_3COOH и NH_3 - слабые электролиты. Причём, как видим, часть разрушенной воды возвращается в систему, что тоже способствует смещению равновесия вправо.

Вывод: соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}^-$), гидролизуеться по обоим ионам

pH при таком гидролизе может быть нейтральным, слабокислым или слабощелочным. Это зависит от сравнительной силы слабого основания (NH₃) и слабой кислоты (CH₃COOH) как продуктов реакции.

pH раствора соли типа слаб/слаб будет определяться по формуле:

$$pH_{\text{соли слаб/слаб (г. по обоим ионам)}} = 7 + \frac{pK_a - pK_b}{2} \quad (46)$$

при $pK_a > pK_b$, или $K_a < K_b$ (преобладает основность) $pH > 7$
 при $pK_a < pK_b$, или $K_a > K_b$ (преобладает кислотность) $pH < 7$

Здесь K_a и K_b относятся к разным соединениям, а не к одной сопряжённой кислотно – основной паре.

• Итак, гидролиз по обоим ионам, идёт сильнее, чем по одному.

Действительно: $K_{\text{г. по обоим ионам}} = \frac{K_w}{K_a^1 \cdot K_b^2} \quad (47)$

где K_a^1 – константа кислотности для одной сопряжённой кислотно-основной пары, а

K_b^2 – константа основности для другой сопряжённой кислотно-основной пары.

В нашем примере, K_a (CH₃COOH/CH₃COO⁻), K_b (⁺NH₄/NH₃).

❖ **Степень гидролиза** – это отношение числа гидролизированных молекул соли к общему числу растворённых молекул (выражается в долях к единице или в процентах):

$$h = \frac{n \cdot 100}{N}, \% \quad (48)$$

Степень гидролиза h связана с константой гидролиза K_r соотношением:

$$K_r = h^2 \cdot C = \text{const},$$

где C – молярная концентрация соли

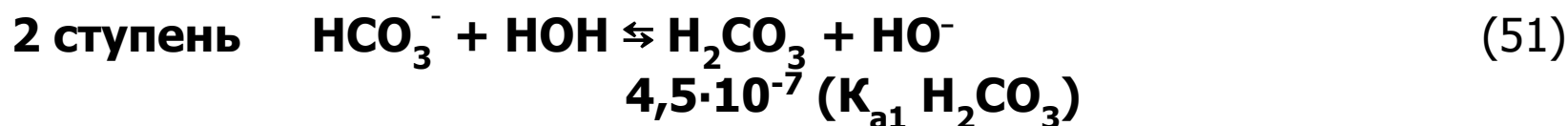
$$h = \sqrt{K_r / C} \quad (49)$$

Вывод: С увеличением концентрации соли степень гидролиза снижается.

Степень гидролиза зависит:

- ✓ от природы соли (характеристики pK_{a} и pK_{b}).
 - ✓ от t^0 (повышается t^0 - растёт гидролиз, так как гидролиз – это эндотермический процесс);
 - ✓ от концентрации (чем меньше концентрация соли, тем лучше идёт гидролиз, см. (49));
 - ✓ от pH среды: гидролиз по катиону даёт катион H^+ , поэтому **при добавлении щёлочи** происходит связывание H^+ ($H^+ + HO^- \rightarrow HOH$), что приведёт к смещению **равновесия (39) и (40)**, а также **(43) и (44) вправо**; гидролиз по аниону даёт анион HO^- , поэтому **при добавлении кислоты** происходит связывание HO^- : $HO^- + H^+ \rightarrow HOH$, что приведёт к смещению **равновесия (35) и (36)**, а также **(43) и (44) вправо**.
- Таким образом, **кислоты и щёлочи будут усиливать определённый тип гидролиза (соответственно, по аниону или катиону, а также по обоим ионам).**

Многочарядные ионы гидролизуются ступенчато: Так, **гидролиз по двухзарядному аниону:**



Из (37) следует:

$$\text{K}_{r1} = \frac{\text{K}_w}{\text{K}_{a1} (\text{HCO}_3^-)} = \frac{\text{K}_w}{\text{K}_{a2} (\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-11}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Аналогично для K_{r2} :

$$\text{K}_{r2} = \frac{\text{K}_w}{\text{K}_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} \approx 2 \cdot 10^{-6}$$

Отсюда видно, что $\text{K}_{r1} \gg \text{K}_{r2}$ (в 10 000 раз, - т.е. на 4 порядка). Причина в том, что на 1-ой ступени гидролиза образовалась значительно более слабая кислота HCO_3^- (а значит, сильнее выражен гидролиз), чем на 2-ой ступени, дающей H_2CO_3 .

☞ При обычных условиях второй ступенью гидролиза можно пренебречь:

Конец лекции

Благодарю за внимание