

## Лекція 5. Кислотно-основна рівновага.

### План

#### 1. Константа кислотності та основності.

#### 2. Нівелюючий, диференціюючий ефект розчинника.

Кількісною оцінкою кислот та основ слугують константи кислотності та основності ( $K_a$   $K_b$ ), котрі є константами повних протолітичних реакцій, тобто добутком констант напівреакції віддачі та приєднання протона. В частинному випадку – це добуток власної константи кислоти ( або основи ) на константу основності ( чи кислотності ) розчинника. Саме ці константи наводяться у довідниках.

Користуватися цими константами, відповідно, можливо тільки для розчинника. Традиційно в деяких підручниках константами дисоціації й називають константи незаряджених кислот та основ. У сучасних підручниках та довідниках константи кислотності та основності приведені і для заряджених і для незаряджених кислот та основ. На даний момент все більше використовують константи протонування. Ця величина, зворотня константі кислотності ( аналогічно константі стійкості комплексних сполук ). При використанні констант протонування вираз для розрахунку мольних долей набуває більш компактний вигляд.

За своєю кислотно – основною властивістю всі розчинники поділяються на протогенні ( сильні донори протонів ), протопільні

( сильні акцептори протонів ), апротонні ( нездатні до прийому чи віддачі протонів, наприклад, бензол ), та амфіпротні ( ті що володіють амфотерними властивостями ).

Чим сильніші акцепторні властивості розчинника, тим у більшій мірі виражені кислотні властивості розчиненої у ньому кислоти. І навпаки, в розчинниках з донорними властивостями кислотні властивості кислот пригнічені. Аналогічно, чим більш ярко виражені донорні властивості розчинника, тим більш сильним буде розчинена в ньому основа, і навпаки.

Тому у воді, розчиннику з достатньо сильно вираженими основними властивостями, такі кислоти як HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> повністю віддають протони та здаються кислотами однакової сили. У рідкому аміаку, розчиннику з більш сильними основними властивостями, ніж H<sub>2</sub>O, навіть слабкі кислоти ( наприклад, оцтова ) повністю віддають протон ( з утворенням NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - йона ), зрівню-ючись за силою з HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>.

## 2. Нівелюючий, диференціюючий ефект розчинника.

Явище вирівнювання сили кислот в розчиннику з основними властивостями називається нівелюючим ефектом розчинника. І навпаки, в розчинниках з більш слабкими основними властивостями кислот виявляють свою індивідуальну природу і різняться за силою. Наприклад, в метилен-кетоні кислоти HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> є слабкими і розміщуються за збільшенням сили наступним чином: HCl < HNO<sub>3</sub> < HClO<sub>4</sub>. Це явище називається диференціальним ефектом розчинника.

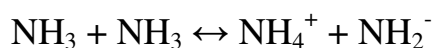
Аналогічні судження вірні для розчинів основ.

Особливу роль відіграють амфіпротні розчинники ( HS ). В таких розчинниках протікають реакції самоіонізації або автопротолізу.



Йон ліонія    йон ліата

Наприклад,



Добуток концентрацій, а точніше активностей йонів ліонія та ліата є величина постійна при данній температурі, називається йонним добутком розчинності.

Наприклад у воді  $[H_3O^+][OH^-] = K_{H_2O} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ , в рідкому аміаку  $[NH_4^+][NH_2^-] = K_{NH_3} = 1,0 \cdot 10^{-22}$ . Концентрація йонів ліонія визначає реакцію розчина ( кислу, нейтральну, чи лужну ). Для простоти описання звичайно

замість йонів ліонія використовують символ  $H^+$ . Наприклад, замість  $[H_3O^+]$  та  $[NH_4^+]$  в наведених прикладах можна написати  $H^+$ .

В амфіпротних розчинниках константи кислотності та основності спряженої пари пов'язані співвідношенням:

$$K_{HA} \cdot K_{A^-} = K_{HS}$$

Відповідно, знаючи константу кислотності, можна розрахувати константу основності спряженої основи.

Наприклад,  $K_{NH_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , відповідно

$$K_{NH_4} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

На практиці аналітичної хімії необхідно вміти розраховувати концентрацію  $H^+$  - йонів ( чи  $pH = \lg [H^+]$  ) у водних і безводних розчинах ( точніше концентрацію йонів ліонія ). Надалі, для спрощення ми будемо використовувати символ  $H^+$ , маючи на увазі, що він визначає йон ліонія.

Розглянемо декілька найбільш важливих випадків. Для уникнення ускладнення розрахунків, замінемо активності концентраціями, припускаючи, що  $\mu \rightarrow 0$ . При необхідності  $\mu$  завжди можна врахувати ( див. вище ).

1. Розчин сильної кислоти НА. Кислота дисоціює повністю, тому  $[H^+] = C_{HA} (1)$ .

2 Розчин сильної основи В. Основа дисоціює повністю, тому концентрація ліат – йона равна вихідній концентрації основи. У водних розчинах, йоном ліата є  $OH^-$

$$[OH^-] = C_B; [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{C_B}$$

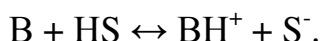
3. Розчин слабкої кислоти НА. У спрощеному вигляді дисоціацію кислоти можна уявити так :



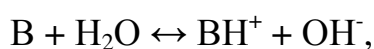
Як видно,  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ ; крім того, якщо ступінь дисоціації мала ( $\leq 5\%$ ), можна припустити, що  $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$ .

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

1. Розчин слабкої основи В.



У водному розчині



$$[\text{BH}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_B = \frac{\quad}{[\text{B}] [\text{H}_2\text{O}]},$$

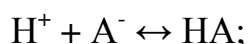
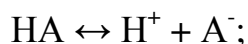
$$[\text{B}] [\text{H}_2\text{O}]$$

$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ;  $[\text{B}] = C_B$  ( якщо ступінь дисоціації  $< 5\%$  )

Звідси,

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B C_B} \text{ та } [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{K_B C_B}}.$$

5. Розчин суміші спряжених кислот та основ. При додаванні сильної кислоти чи основи чи розведенні значення рН в таких розчинах практично не змінюється. В розчині встановлюється рівновага:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \text{ звідси } [\text{H}^+] = K_a = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]};$$

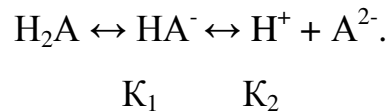
але  $[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$  та  $[\text{A}^-] = C_{\text{A}^-}$ , тому

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

Те саме вірно для слабких кислот та основ.

Суміші спряжених кислот та основ називаються буферними. Вони використовуються для підтримки постійного значення рН розчинів. Буферною ємністю називається кількість молей сильної кислоти чи основи, змінююча рН буферного розчину на одиницю.

6. Розчин амфоліта. Амфоліт здатен і приєднувати і віддавати протон, таким чином встановлюється рівновага:



У розчині амфоліта  $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$ .

7. Розчин багатоосновних кислот та основ. Звичайно можна знехтувати дисоціацією кислот і основ за всіма ступенями крім 1 і використовувати для розрахунку рН формули (3) та (4).

8. Суміші кислот та основ. Якщо одна з кислот ( чи основ) набагато сильніша інших, то дисоціацією останніх нехтують. Наприклад, зазвичай при розрахунках невраховують внесок дисоціації розчинника, якщо сила кислот ( основ ) співставна, то для суміші з n кислот

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 C_1 + K_1 C_2 + \dots + K_n C_n}.$$