

Специалност: Химия (задочно обучение)  
Аналитична химия I част  
Блок 2

**ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ.**

**Състояние на веществата в разтвори.  
Електролити и неелектролити. Идеални и  
реални системи. Активност и йонна сила.  
Видове равновесни константи.**

# Какво ще разгледаме в тази лекция?

---

1. Равновесие в идеални и реални системи
2. Състояние на веществата в разтвори. Взаимодействия между частиците
  - Видове взаимодействия
  - Електролити и неелектролити
3. Приближения при извеждане на концентрационна константа  $K_c$
4. Йонна сила
5. Активност и концентрация
  - Определяне на коефициентите на активност
  - Теория на Дебай и Хюкел
  - Гранично и разширено уравнения на Дебай и Хюкел
  - Стандартни състояния
6. Термодинамично равновесие
  - Връзка между термодинамични функции и равновесие
  - Химичен потенциал
  - Термодинамична равновесна константа
7. Видове равновесни константи

# 1. Равновесие в идеални и реални системи

## Идеални системи:

- няма взаимодействия между частиците (йони и молекули)
- подчиняват се на ЗДМ – скоростта на протичане на реакциите е пропорционална на концентрациите
- Равновесие в такива системи се описва коректно с  $K^c$  (лекц. 2)

## Реални системи:

- Протичането на химични реакции е затруднено поради електростатични, Вандерваалсови или слаби химически взаимодействия
- Отклоняват се от ЗДМ
- Държат се като разтвори с по-ниска концентрация

## **ПРИЧИНИТЕ -Теория на електролитната дисоциация**

**В реални системи йоните са заобиколени от противоположно натоварени частици, които намаляват тяхната реактивоспособност**

## 2. Състояние на веществата в разтвори.

### Взаимодействия между частиците

Type of Interaction	Model	Example	Dependence of Energy on Distance
<b>(a) Charge–charge</b> Longest-range force, nondirectional		$\text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ $\text{—}\overset{-}{\text{C}}\text{—}$	$1/r$
<b>(b) Charge–dipole</b> Depends on orientation of dipole		$\text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ $\overset{-}{\text{O}}\text{—}\overset{+}{\text{H}}$	$1/r^2$
<b>(c) Dipole–dipole</b> Depends on mutual orientation of dipoles		$\overset{-}{\text{O}}\text{—}\overset{+}{\text{H}}$ $\overset{-}{\text{O}}\text{—}\overset{+}{\text{H}}$	$1/r^3$
<b>(d) Charge–induced dipole</b> Depends on polarizability of molecule in which dipole is induced		$\text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$1/r^4$
<b>(e) Dipole–induced dipole</b> Depends on polarizability of molecule in which dipole is induced		$\overset{-}{\text{O}}\text{—}\overset{+}{\text{H}}$	$1/r^5$
<b>(f) Dispersion</b> Involves mutual synchronization of fluctuating charges			$1/r^6$
<b>(g) van der Waals repulsion</b> Occurs when outer electron orbitals overlap			$1/r^{12}$
<b>(h) Hydrogen bond</b> Charge attraction + partial covalent bond	 Donor    Acceptor	 Hydrogen bond length	Length of bond

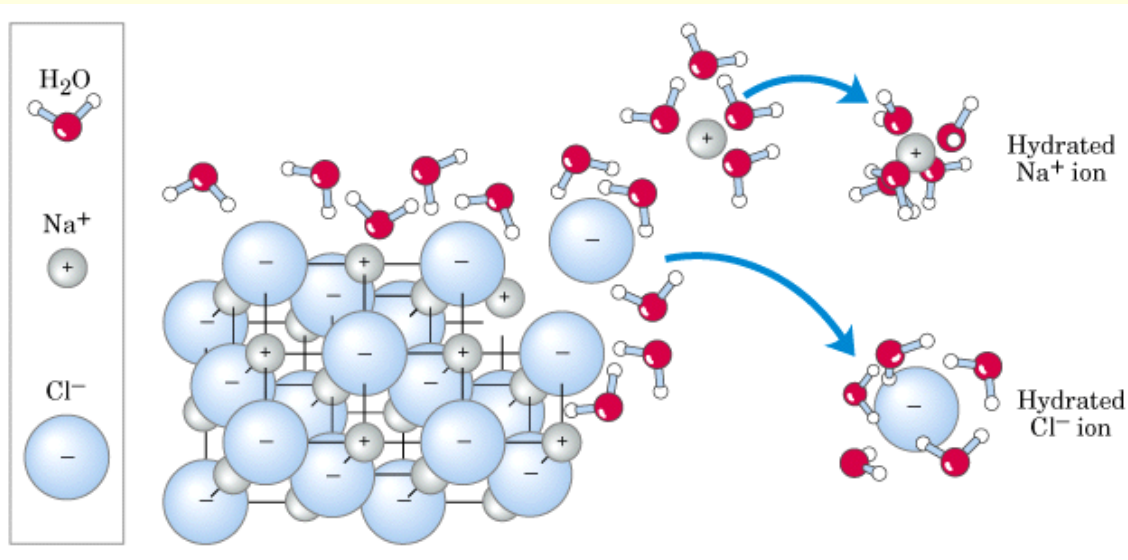
➤ **Ион - диполни взаимодействия**

➤ **Дипол - диполни взаимодействия**

➤ **Дисперсионни сили**

➤ **Водородни връзки**

Доминиращи при контакт на йонно-кристални вещества с полярни разтворители



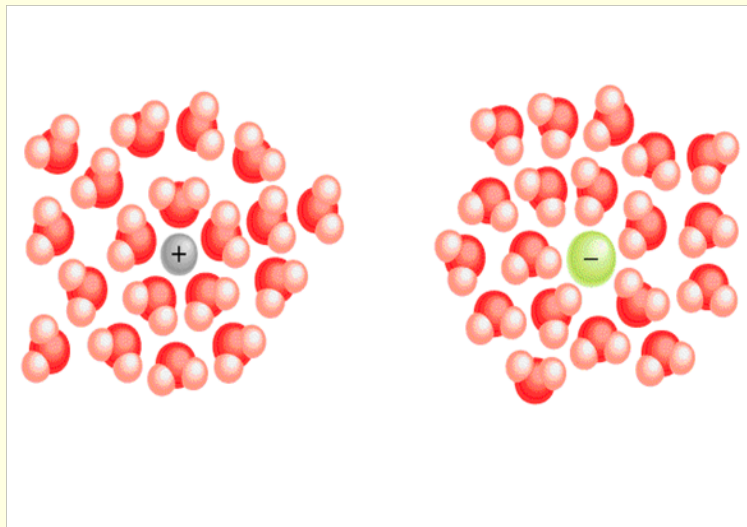
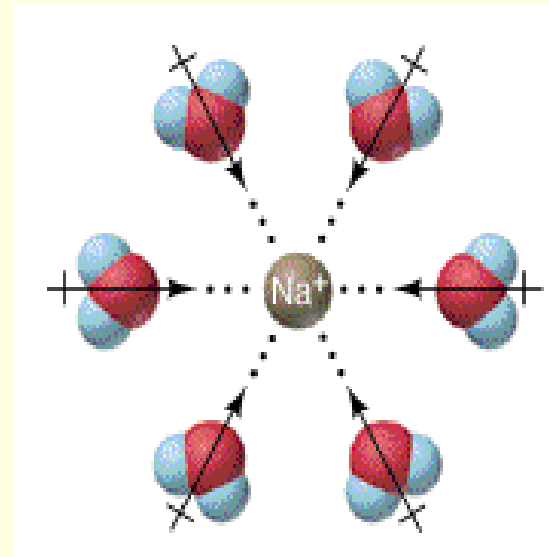
**вещества с йонен строеж:** NaCl, NaOH, AgCl, CaSO<sub>4</sub>, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

**полярни р-ли:**  
H<sub>2</sub>O,  
CH<sub>3</sub>COOH

Силата на йон-диполното взаимодействие зависи от заряда на йоните и диелектричната константа на разтворителя

За разтвори на вещества с йонно-кристален строеж в полярни разтворители дисоциацията достига 100%

Дисоцираните йони в полярни разтворители остават заобиколени от диполите на разтворителя - солватирани (хидратирани)



Създадената йонна атмосфера влияе върху протичането на химични реакции

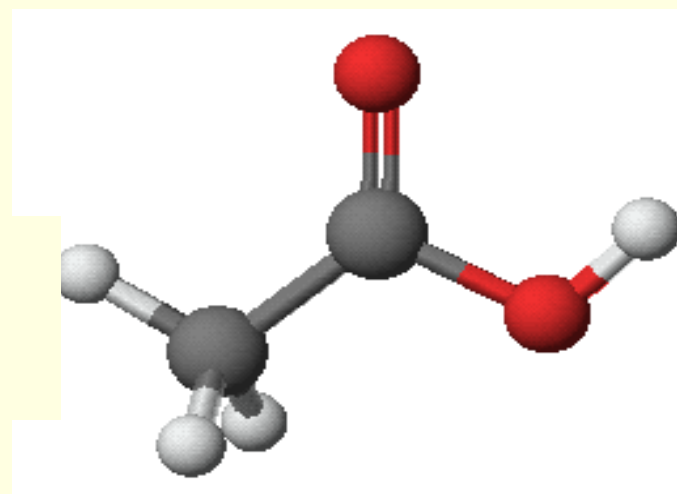
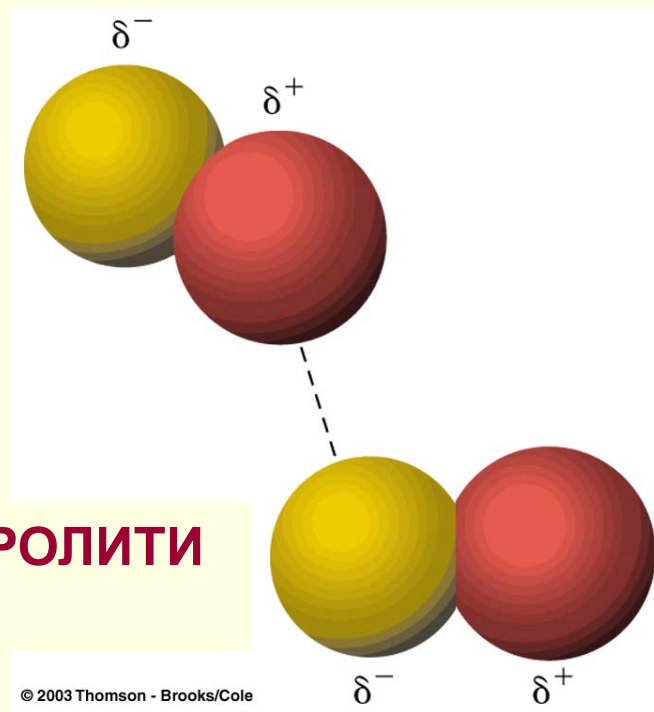
Полярните молекули обикновено са асиметрични и съдържат атоми с различна електроотрицателност

**Взаимодействието е м/у противоположно натоварените части на молекулите**

**Типични за разтвори на СЛАБИ ЕЛЕКТРОЛИТИ с полярни ковалентни връзки**

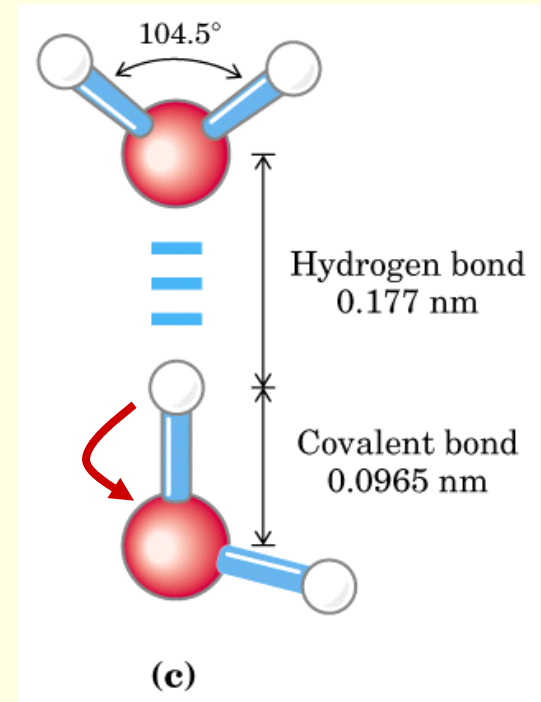
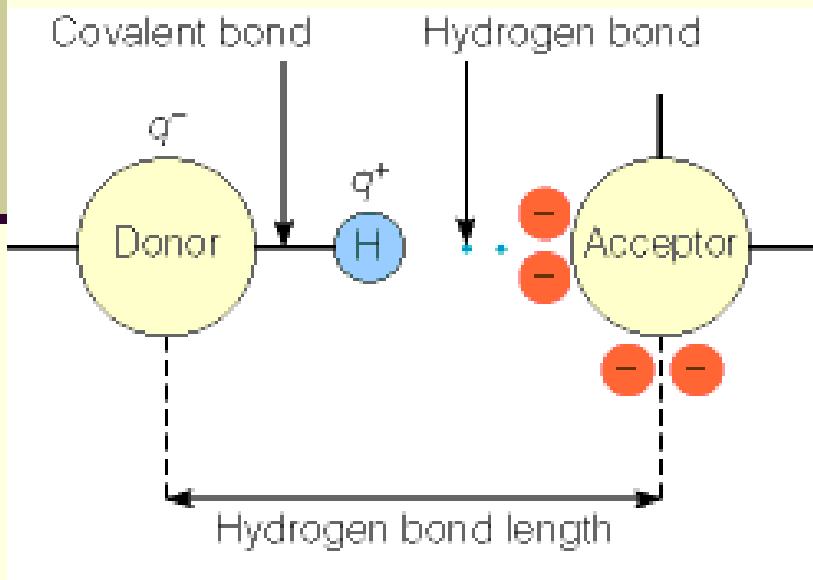
В полярни разтворители дисоциацията им е частична и зависи от полярността на връзките в разтвореното вещество

**Пример: Оцетната киселина се дисоциира частично във воден разтвор**



Спомнете си условията за възникване на водородни връзки, изучавани в курса по НХ:

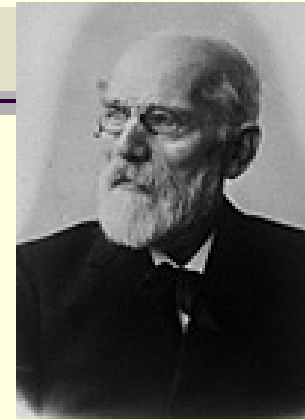
- ✓ Водородът да е свързан с електроотрицателен атом, който притегля общата електронна двойка и поляризира ковалентната връзка.



- ✓ В молекулата да присъстват атоми, които притежават свободни електронни двойки (N, O, F и др.) и могат да влязат в близък контакт с H



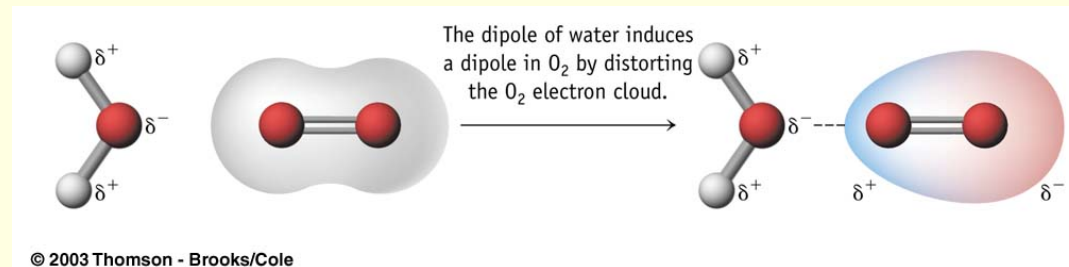
## ➤ Дисперсионни (Ван дер Ваалсови) взаимодействия



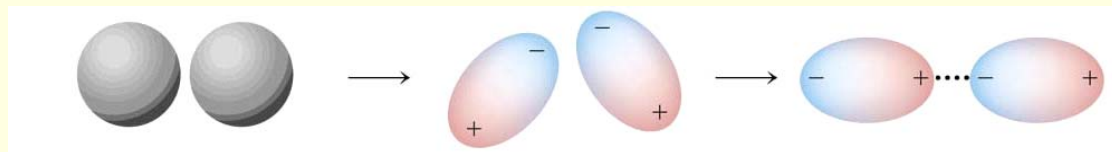
Дисперсионните сили описват взаимодействия между неполярни молекули (*привличане или отблъскване*)

**1. Моментно поляризиране на неполярна молекула, в резултат на между молекулно взаимодействие:**

**А) Дипол/ Индуциран дипол;**



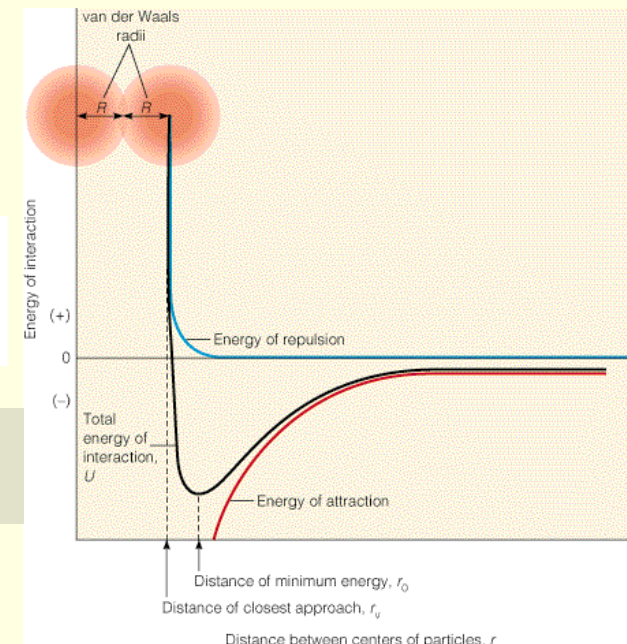
**Б) Индуциран дипол/ Индуциран дипол**



**2. Вандерваалсово отблъскване**



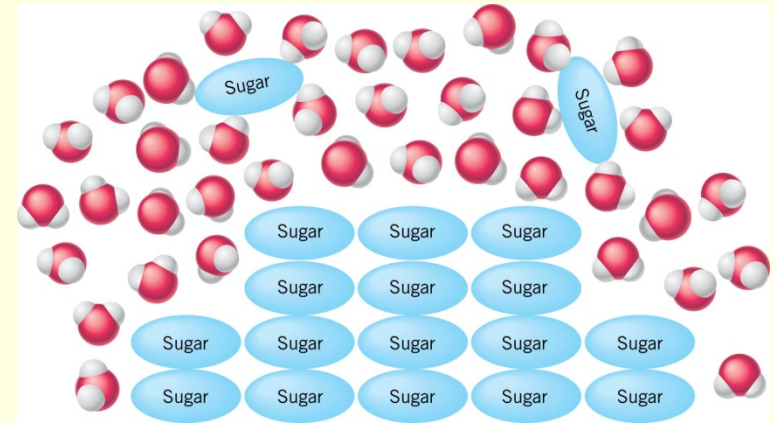
**Van der Waals  
Nobel Prize in  
Chemistry  
1910**



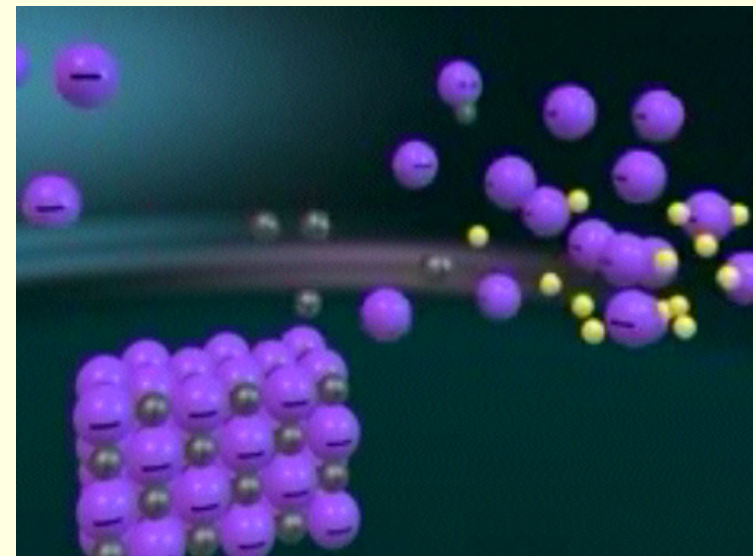
Дисперсионните взаимодействия са доминиращи при:

- ✓ Разтвори на неелектролити в неполярни разтворители

*Например - разтвори на: захар, етилен гликол, етанол*



- ✓ Високо-концентрирани разтвори на електролити, където разстоянията между частиците са малки



## 2.2. Свойства на разтворите - електролити и неелектролити

	<u><b>Електролити</b></u>	<u><b>Неелектролити</b></u>
✓ Доминиращо взаимодействие	йон-диполно и допъл- допълно, Н-връзки	дисперсионно
✓ Разтворени вещества и разтворители	йонни или полярни съединения в полярни разтворители	слабо- или неполярни съединения в неполярни разтворители
✓ Дисоциация	❖ Силни: напълно дисоциирани ❖ Слаби: частично дисоциирани	В разтвор са диспергирани, но <u>не</u> <u>са дисоциирани</u>
✓ Електричество	Провеждат	Не провеждат

## 2.3. Кои системи са идеални и кои - реални?

### **Близки до идеални системи са:**

- Разтвори на неелектролити
- Силно разредени разтвори

### **Реални системи са:**

- Разтвори на електролити
- Концентрирани разтвори

### **Защото:**

Протичането на химични реакции в реалните системи е затруднено, поради електростатични или слаби химически взаимодействия!!!

➤ Отклоняват се от ЗДМ

➤ Държат се като разтвори с по-ниска концентрация

### 3. Приближения при извеждане на концентрационна константа $K_c$

➤ Концентрационната константа  $K^c$  описва най-простия модел на равновесен процес, който е приложим **САМО ЗА ИДЕАЛНИ СИСТЕМИ**

$$K^c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

#### Защото:

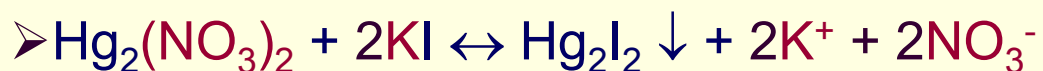
- ✓ Включва молните концентрации на несолватирани йони
- ✓ Разглежда присъствието и взаимодействието само между йони, участващи в конкретната химична реакция
- ✓ Не отчита никакви други взаимодействия между йони и молекули на разтворените вещества и разтворителя

**Следователно,  $K^c$  е приложима САМО за разредени разтвори на електролити и за неелектролити**

Реалните разтвори са доста по-сложни.

## 4. Йонна сила

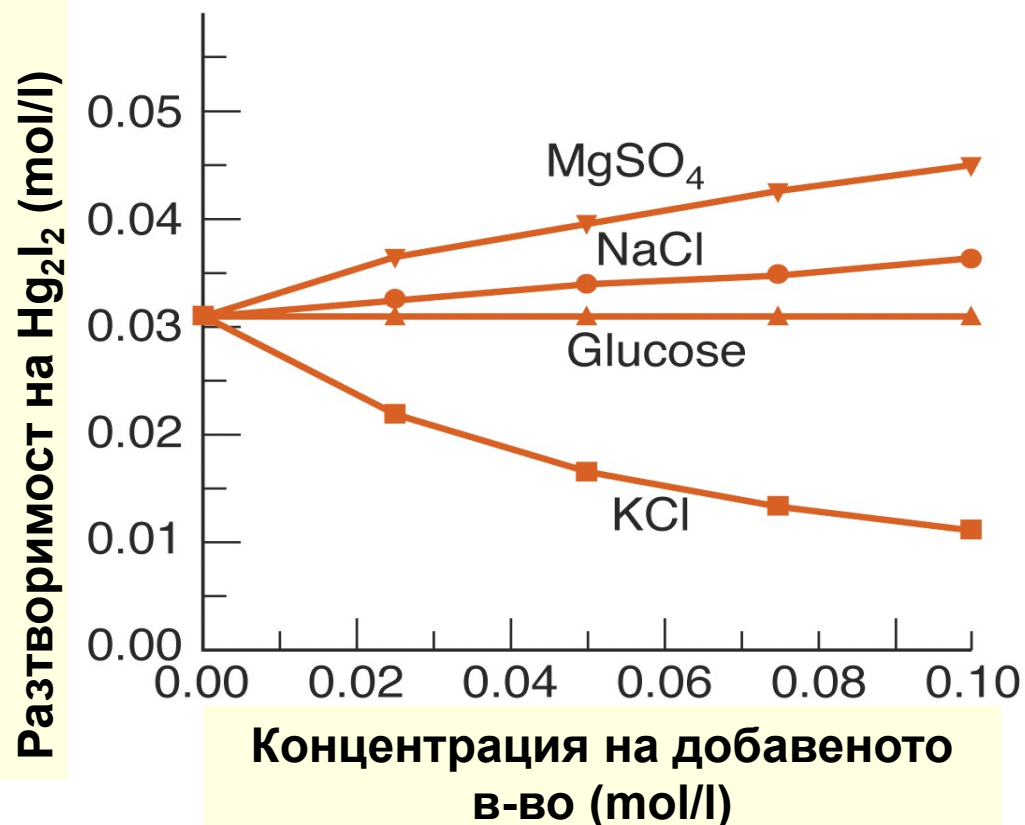
В разтвора често присъстват и странични йони, които не променят формата си в хода на дадена химическа реакция



Експериментално е доказано, че внасянето на инертна сол (фонов електролит) води до нарастване разтворимостта на утайки

Това влияние е известно като “СОЛЕВ ЕФЕКТ” и се дължи на нарастване общата концентрация на йони в разтвора

Ако в разтвора добавим други в-ва



## 4.1. Изчисляване на йонната сила

Йонната сила ( $\mu$  или  $I$ ) е оценка за тоталната концентрация на заредени частици в разтвора

$$\mu(I) = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

където:

$C_i$  - моларната концентрация на всеки йон

$Z_i$  - зарядът на йона

**Йонната сила нараства с увеличаване зарядите и концентрациите на всички йони в разтвора**

## 4.2. Влияние на големината на заряда върху йонната сила

За кой от следните разтвори йонната сила е най-малка?

➤ а) 0.010 M NaNO<sub>3</sub>

$$\mu = \frac{1}{2} [0.01 * (+1)^2 + 0.01 * (-1)^2] = 0.01$$

➤ б) 0.010 M MgSO<sub>4</sub>

$$\mu = \frac{1}{2} [0.01 * (+2)^2 + 0.01 * (-2)^2] = 0.04$$

➤ в) 0.010 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$\mu = \frac{1}{2} [0.02 * (+1)^2 + 0.01 * (-2)^2] = 0.03$$



## 5. Активност и концентрация

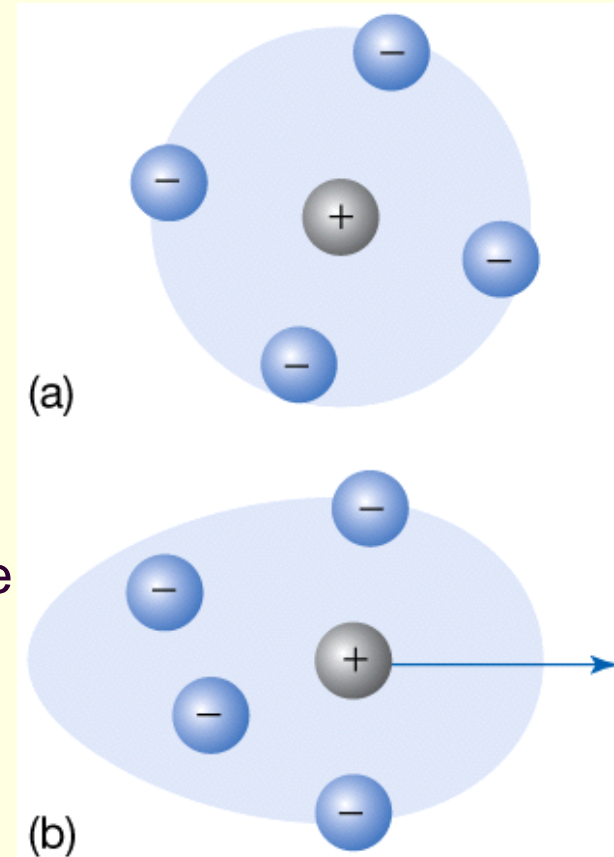
### 5.1. Реактивоспособност на йони в реални разтвори

Поведението на йона в реални водни разтвори зависи от хидратния радиус

Ако в разтвора присъстват противоположно натоварени йони, те се включват в йонната атмосфера (*заедно с диполите на разтворителя*)

Формираната йонна обвивка намалява честотата на ефективните удари, при които се извършва химично взаимодействие

**Реалните разтвори на електролити се държат като разтвори с по-ниска концентрация**



За оценяване на реакции в реални разтвори АХ се нуждае от **НОВА ВЕЛИЧИНА**, която отчита реалната реактивоспособност на частиците – т.н. **ЕФЕКТИВНА КОНЦЕНТРАЦИЯ**

## 5.2. Ефективна концентрация -АКТИВНОСТ

Ефективната концентрация на йони в реални разтвори се нарича **АКТИВНОСТ** ( $a$ )

$$a_c = f_c \cdot [C]$$

където:

$[C]$  - моларна концентрация

$f$  - коефициент на активност

$f$  - е корекционен коефициент, отчитащ разликата между концентрацията на частицата и нейната реална

## 5.3. Определяне на коефициентите на активност

В реални разтвори на електролити е възможно само определянето на **среден коефициент на активност** ( $f_{\pm}$  или  $\gamma_{\pm}$ ). За електролит съдържащ катиони и аниони с еднакъв заряд, средният коефициент на активност се дава с:

Числените стойности на  $f_{\pm}$  могат да се:

- ✓ **вземат от таблици и справочници**
- ✓ **изчисляват теоретично:** теорията на Дебай и Хюкел
- ✓ **измерят:** в галванична клетка или по намаляване на температура на замръзване

$$f_{\pm} (\gamma_{\pm}) = \sqrt{f_{+} \cdot f_{-}}$$

**Table 8-1**
**Activity coefficients for aqueous solutions at 25°C**

Ion	Ion size ( $\alpha$ , pm)	Ionic strength ( $\mu$ , M)				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
<b>CHARGE = <math>\pm 1</math></b>						
H <sup>+</sup>	900	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	800	0.966	0.931	0.912	0.85	0.82
(O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	700	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Li <sup>+</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	600	0.965	0.929	0.907	0.835	0.80
Cl <sub>2</sub> CHCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	500	0.964	0.928	0.904	0.83	0.79
Na <sup>+</sup> , CdCl <sup>+</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	450	0.964	0.928	0.902	0.82	0.775
<sup>+</sup> H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	400	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , OCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> citrate <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	350	0.964	0.926	0.900	0.81	0.76
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	300	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	250	0.964	0.924	0.898	0.80	0.75

a. Lanthanides are elements 57–71 in the periodic table. SOURCE: J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1675.

### Основни постулати:

- Кулоновите сили, действащи на далечни разстояния, са причина за отклонение от закона за действие на масите при реалните системи
- **В резултат на Кулоновото взаимодействие на всеки йон с неговата йонна атмосфера, ефективната му концентрация разтвора се различава от моларната концентрация**
  - ✓ Вероятността да се открият аниони в близката околност на катиона нараства (и обратно)
  - ✓ Сферичната йонна атмосфера има заряд, противоположен на централния йон и го екранира

Приносът на електростатичните взаимодействия в реални системи се отчита с коефициентите на активност, зависещи главно от:

- ✓ Заряда на йона ( $Z$ )
- ✓ Йонната сила на разтвора ( $\mu$ )

## 5.4.1. Гранично уравнение на Дебай и Хюкел

$$\lg f_{\pm} = -A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

Където **A** е функция на диелектричната константа на разтворителя и зависи от **T**

За конкретни условия:  
(**T** и  $\epsilon$ )  $\rightarrow$  **A = const**

когато:

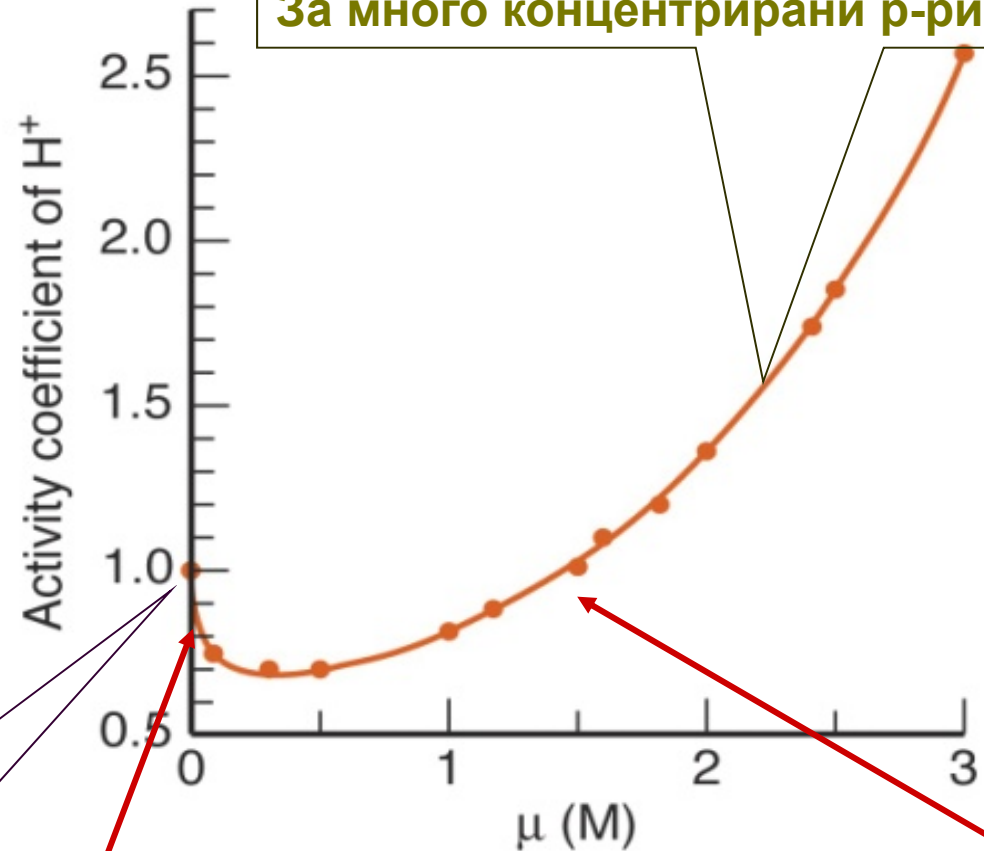
$\mu \rightarrow 0$ ,

то  $f \rightarrow 1$  и  $a = [C]$

идеални разтвори

$\mu > 1$ , то  $f > 1$  и  $a > [C]$

За много концентрирани р-ри

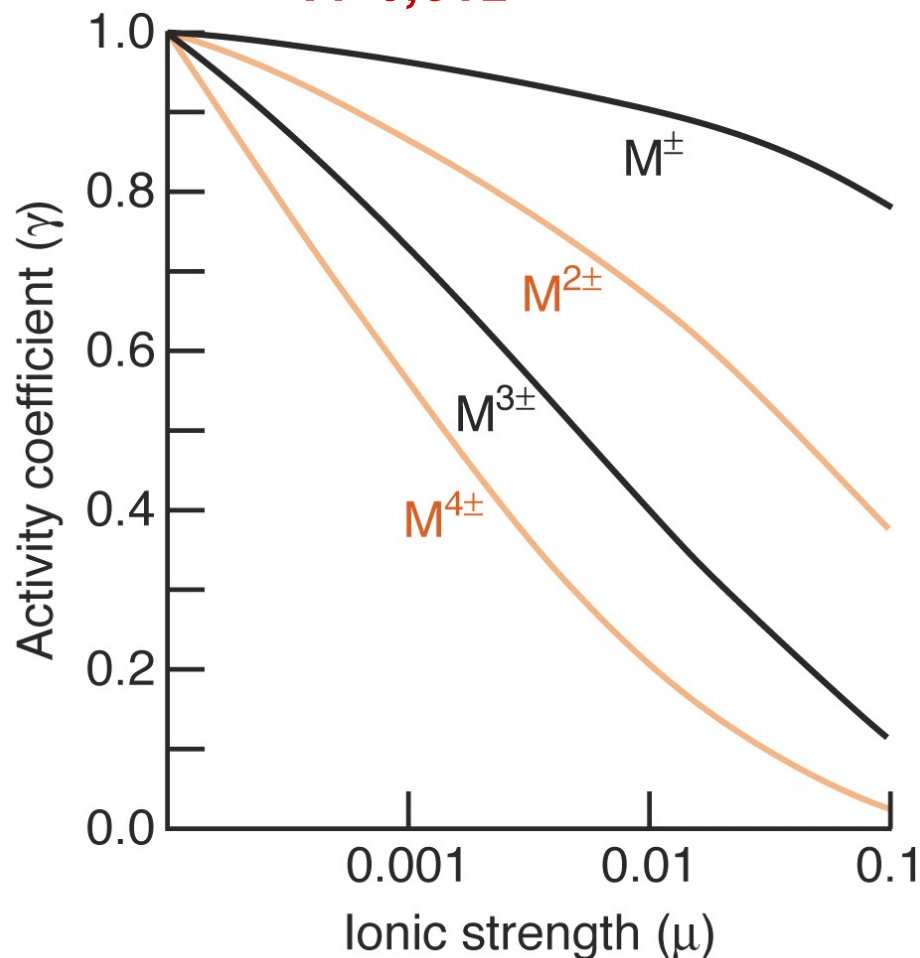


$0 < \mu < 1$ , то  $0 < f < 1$  и  $a < [C]$   
разредени разтвори най-често използвани в АХ

# Зависимост на коефициентите на активност от заряда на йона

За разтворител вода  $\epsilon=78,5$   
при  $T=25^{\circ}\text{C}$

$A=0,512$



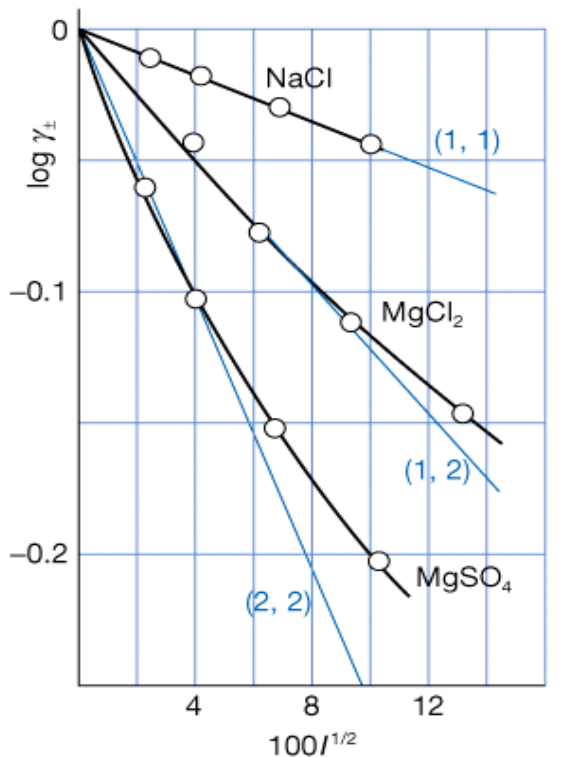
$$\lg f_{\pm} = -0,512 \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}$$

✓ Коефициентите на активност НЕ ЗАВИСЯТ от знака на заряда  $f(\pm)$

✓ НО СИЛНО ЗАВИСЯТ от величината на заряда

✓ С увеличаване на заряда ( $\pm$ ), коефициентът на активност силно намалява, при нарастване на йонната сила

# Обхват на действие на граничното уравнение на Дебай и Хюкел



Граничното уравнение на Дебай и Хюкел е в сила САМО за разредени разтвори

При електролити, съдържащи  
еднозарядни йони  $Z = \pm 1$  до  
 $\mu < 0,05$

При електролити, съдържащи  
двухзарядни йони  $Z = \pm 2$  до  
 $\mu < 0,01$

При електролити, съдържащи  
тризарядни йони  $Z = \pm 3$  до  
 $\mu < 0,005$

## Недостатъци на граничното уравнение:

- Разглежда йоните като точкови заряди
- Не отчита отблъскване между разноименни заряди при малки разстояния
- Не отчита промените в разтворителя при висока  $\mu$  - т.е. *разкъсването на Н-връзки, което променя  $\epsilon$*
- Не отчита дипол-диполни взаимодействия ( $f$  за неутрални молекули = 1)

## 5.4.2. Разширено уравнение на Дебай и Хюкел

$$\log f_{\pm} = -\frac{A \cdot z_{\pm}^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{\mu}}$$

Където **A** и **B** са  
функции на :

➤ **ε** на  
разтворителя

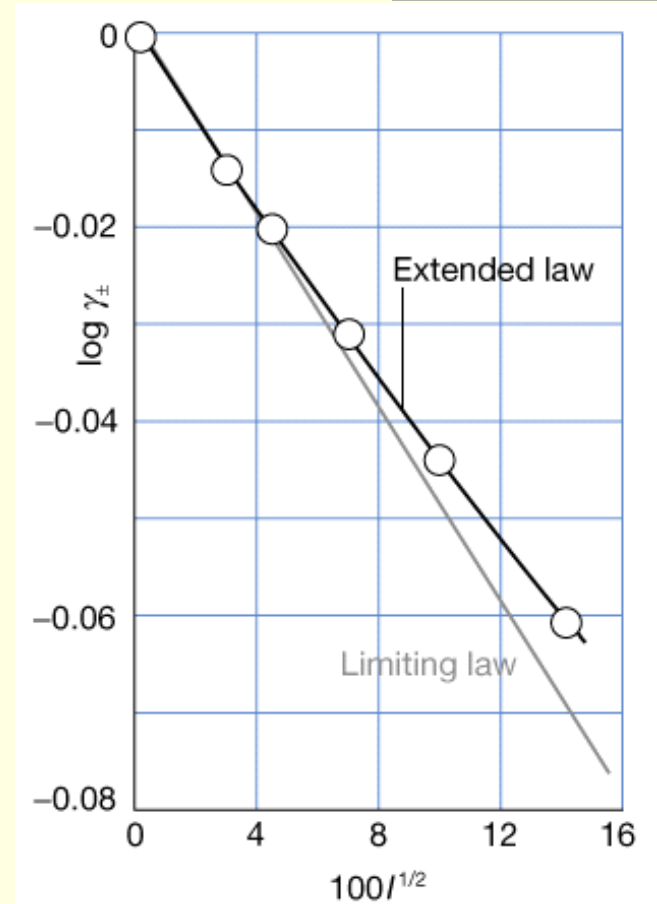
➤ **T**

Емпиричният параметър **a**, отчита  
**радиуса на солватирания йон**

За 25°C и  
разтворител вода

**A = 0,512**

**B = 0,328**



Разширеното уравнение на Дебай и Хюкел е приложимо в по-широк интервал от стойности за йонната сила, но когато  $\mu > 0,1$  грешките за  $f$  стават значими.



## 5.5. Стандартни състояния

✓ Чисти разтворители:

$$a = 1$$

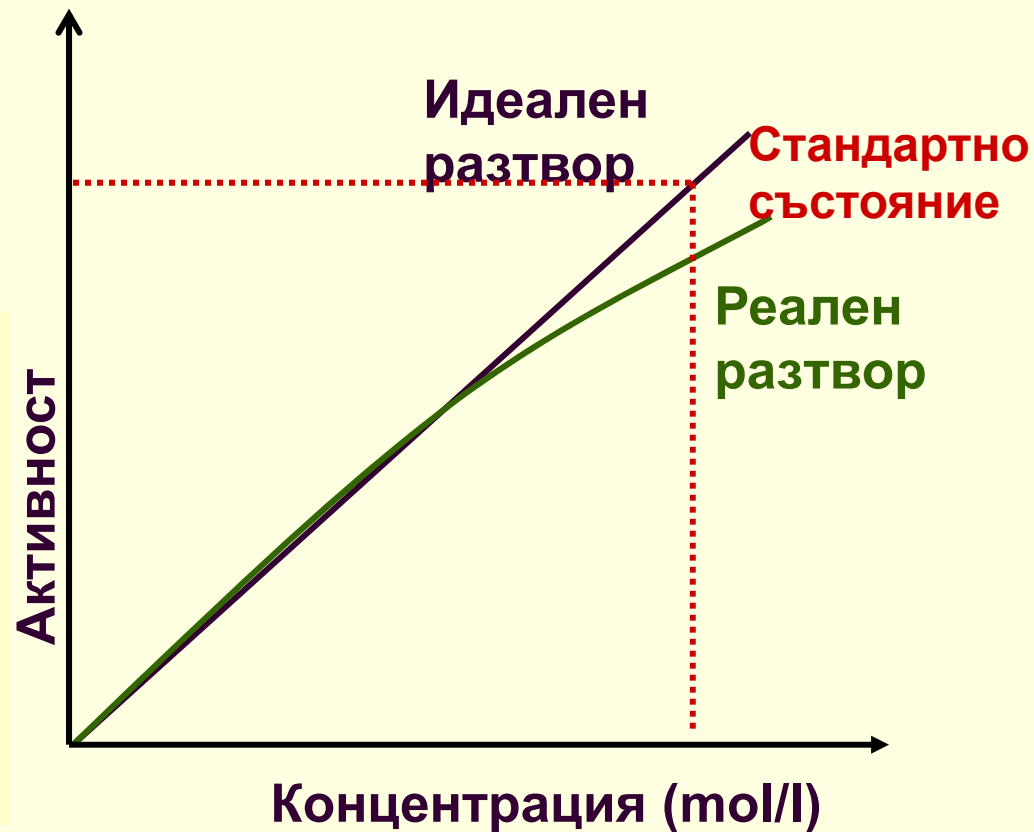
✓ Твърди вещества:

$$a = 1$$

✓ За разтвори:

Като стандартно състояние се приема р-р на 1 компонент с концентрация 1M (mol/l), но със свойства, получени чрез екстраполация на силно разредени разтвори:

$$a = [C] = 1$$



❖ За идеални газове:

$$a = P \quad (\text{bar})$$

❖ За идеални разтвори:

$$a = [C] \quad (\text{mol/l})$$

защото  $f \rightarrow 1$

## 6. Термодинамично равновесие

Вече разгледахме химичното равновесие, като използвахме ЗДМ

Охарактеризирахме равновесието от **КИНЕТИЧНА** гледна точка

Дефинирахме състоянието на равновесие чрез **изравняване в скоростите на правата и обратна реакции** (за идеална система)

$$\frac{k_{1\rightarrow}}{k_{2\leftarrow}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{const}$$

Протичането на химични реакции е свързано с промяна в **енергията** на системата.

Според енергетичното състояние, химичните процеси могат да се класифицират в 2 групи:

- **Спонтанни процеси**
- **Принудени (не спонтанни)**

С изследване на енергетичните промени в химичните системи се занимава **Химичната термодинамика**.

## 6.1. Термодинамичен аспект на химично равновесие - стабилно и мета стабилно състояние

Извеждането на равновесието, от **ТЕРМОДИНАМИЧНА** гледна точка, дава обща представа за **възможността за протичане на химичен процес**, неговата **посока** и **промяната в енергията на системата**

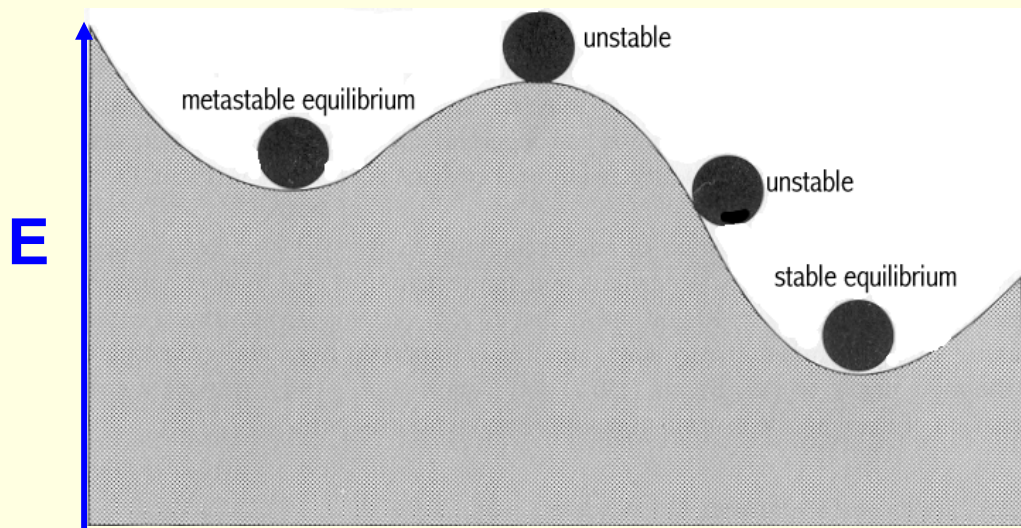
**Химичното равновесие е устойчиво състояние на системата!**

### Стабилно равновесие:

системата е в най-ниското си възможно енергетично състояние.

### Мета стабилно равновесие:

системата е в локален енергетичен минимум



**Всяка затворена система се стреми към минимум на енергията!**

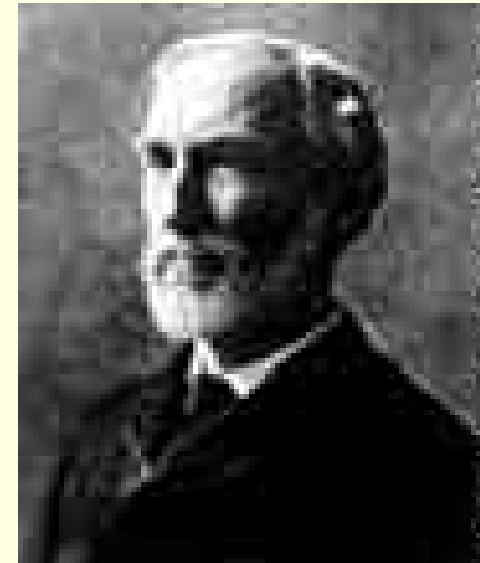
## 6.2. Основни термодинамични функции и закони

- **Функции на състоянието**
- **$E$  = вътрешна енергия**
- **$H$  = енталпия** - оценка за енергията на химичното взаимодействие (топлина на взаимодействие)
- **$S$  = ентропия** - оценка за безпорядъка в системата
- **$G$  = свободна енергия на Гибс** - максималното количество енергия, която системата притежава за извършване на полезна работа

✓ Химичните реакции променят функциите на състоянието на системата

✓ Описването на промените позволява да се **предскаже посоката и резултата от взаимодействието**, но термодинамичният подход не показва скоростта и механизма на реакциите

✓ **Обратимостта на реакциите е от първостепенно значение**



Josiah W. Gibbs

1839, Connecticut,  
1st PhD-1863 Yale  
Studied in Europe,  
Kirchhoff, Helmholtz.  
1871 Professor of  
mathematics and  
physics at Yale

## 6.3. Връзка между термодинамични функции и равновесие

Свободната енергия на една химична реакция е **сума от промяната на свободните енергии на продуктите МИНУС**

**сума от промяната на свободните енергии на изходните вещества**

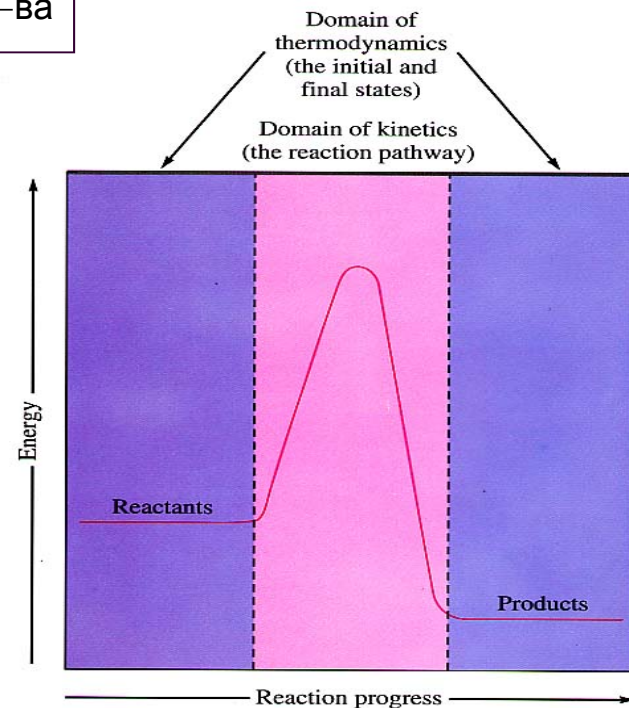
$$\Delta G_{\text{реакция}} = \sum \Delta G_{\text{продукти}} - \sum \Delta G_{\text{изходни в-ва}}$$

✓ Спонтанни реакции  $\Delta G < 0$  (-)

✓ Равновесие  $\Delta G = 0$

✓ Принудени реакции  $\Delta G > 0$  (+)

**Обратната реакция е спонтанна**



**Figure 16.2**  
**The domains of kinetics and thermodynamics**

Steven S. Zumdahl, *Chemistry*, © Houghton Mifflin Company. All Rights Reserved.



## 6.4. Химичен потенциал

Промяната в свободната енергия ( $\Delta G$ ), дължаща се на получаване или разпадане на 1 мол ( $n_i$ ) от веществото ( $i$ ) в хода на химична реакция се нарича **ХИМИЧЕН ПОТЕНЦИАЛ** ( $\mu_i$ )

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Свободната енергия е **ЕКСТЕНЗИВНО** свойство - зависи от броя молове

Химичният потенциал е **ИНТЕНЗИВНО** свойство, независимо от броя молове (*често го наричаме химическа природа на в-вото*)

При **реални системи**, където се наблюдават отклонения от стандартното състояние и вероятността да протече химическа реакция е свързана **И СЪС СВОЙСТВАТА И С КОЛИЧЕСТВОТО ВЕЩЕСТВО** -  $\mu$  придобива и екстензивен характер, т.е. зависи и от количеството вещество в системата

Химичният потенциал на веществото ( $\mu$ ), при дадена температура, се дефинира като:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

химичен потенциал = стандартен потенциал + отклонение от стандартно

Екстензивен = Интензивен + Екстензивен

където:

$\mu_i^0$  = потенциалът при стандартни условия

$R$  = универсалната газова константа

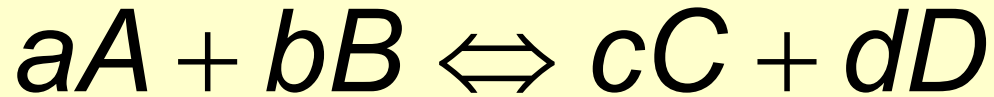
$T$  = температурата в Келвини

$a_i$  = активността на компонента (ефективна концентрация)

	$a$	$\mu$
Разтворители	1	$\mu^{\circ}$
Твърди в-ва	1	$\mu^{\circ}$
Газове-идеални	$P$	$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln P$
Идеални р-ри	$[C]$	$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln [C]$
Реални р-ри	$f \cdot [C]$	$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln f \cdot [C]$

## 6.6. Термодинамична равновесна константа

Да изразим промяната на свободната енергия за една реакция:



$$\Delta G_R = (\Delta G_C + \Delta G_D) - (\Delta G_A + \Delta G_B)$$

За всяко от веществата,  
участващи в р-ята:

$$\Delta G_x = x \cdot \mu_x^0 + RT \cdot \ln a_x^x$$

Тогава за  
свободната  
енергия на р-ята:

$$\Delta G_R = c\mu_C^0 + RT \ln a_C^c + d\mu_D^0 + RT \ln a_D^d - a\mu_A^0 - RT \ln a_A^a - b\mu_B^0 - RT \ln a_B^b$$

$$= c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Опрости́ваме  
израза за  
промяната на  
свободната  
енергия на р-ята:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$



## 6.6. Термодинамична равновесна константа

При термодинамично равновесие:

➤ свободната енергия е **минимална**,  $G_R = \min$

➤ а **ПРОМЯНАТА И** е равна на **нула**  $\Delta G_R = 0$

$$\Delta G_R = 0 = \Delta G_R^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Термодинамична  
равновесна константа!

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta G_R^0}{RT}$$

$$K^0 = e^{\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right)}$$

Термодинамичната равновесна константа зависи **САМО** от:  
**ПРИРОДАТА НА ВЕЩЕСТВАТА И ТЕМПЕРАТУРАТА**

## 6.7. Връзка между термодинамична и концентрационна равновесна константа

➤ Нека да запишем термодинамичната равновесната константа за следния процес



$$K^0 = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{[C]^c \cdot f_C^c \cdot [D]^d \cdot f_D^d}{[A]^a \cdot f_A^a \cdot [B]^b \cdot f_B^b}$$

Да изразим активностите чрез концентрации

$$a_i = f_i \cdot [C_i]$$

Да заместим отношението на концентрации с  $K_c$

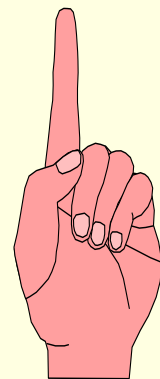
$$K^0 = K_c \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

## 7. Видове равновесни константи

- Термодинамична
- Зависи само от температура и природа на в-вата
- Концентрационна
- Зависи от температура и природа на в-вата, но се променя когато йонната сила нарасне, затова е приложима само за идеални системи (или близки до тях)
- Условна
- Отчита влиянието на конкретни странични реакции върху основното равновесие. Въвеждат се коефициенти на страничните реакции в равновесието

$$K^0 = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$K^c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$



**K'**

Ако не можете да прецените дали една равновесна система се държи като идеална или е реална, **коя от константите ще използвате?**

# Какво трябва да запомните от тази лекция!

- Кои сили определят поведението на веществата в разтвори?
- Кои разтвори могат да се разглеждат като идеални, и кои са реални?
- Какво е йонна сила на разтвора и от какво зависи тя?
- Теория на Дебай и Хюкел. От какво зависи коефициента на активност?
- Какво е активност- смисъл и зависимост на от конкретните условия?
- В кои случаи активността е равна на моларната концентрация?
- В кои стандартни състояния на веществата активността се приема за 1?
- Условия за термодинамично равновесие
- Свободна енергия и посока на протичане на равновесната реакция
- Химичен потенциал - екстензивен и интензивен характер
- От какво зависи термодинамичната равновесна константа?
- Каква е връзката между термодинамична и концентрационна константи?
- За кои равновесни системи могат да се използват двата вида константи?



КИСЕЛИННО - ОСНОВНИ РАВНОВЕСИЯ.  
Еволюция на представите за равновесия във  
водни и неводни разтвори. Протолитна теория.  
Протолитни константи. Водороден експонент -  
pH

# Какво ще разгледаме в тази лекция?

## 1. Еволюция на теориите за киселини и основи

➤ Арениус; Брьонстед – Лаури; Люис

## 2. Протолитна теория

➤ Спрегната киселинно-основна двойка

➤ Взаимодействие между 2 киселинно-основни двойки

➤ Взаимодействие на амфолити

## 3. Роля на разтворителя при киселинно-основни взаимодействия - видове разтворители

## 4. Водата като разтворител

➤ Автопротолизна константа

➤ Концентрация на хидроксониеви и хидроксилни йони

➤ Водороден експонент – рН скала

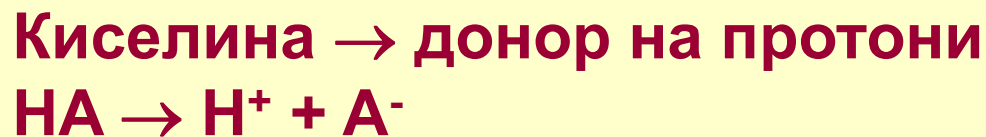
## 5. Сила на киселини и основи

➤ Протолитни константи

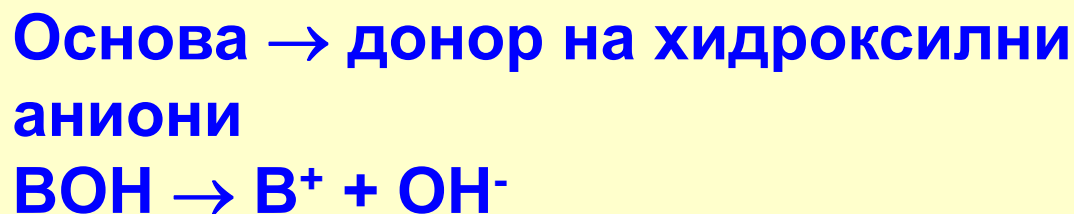
➤ Силни и слаби к-ни и основи

## 1.1. ТЕД - Арениус

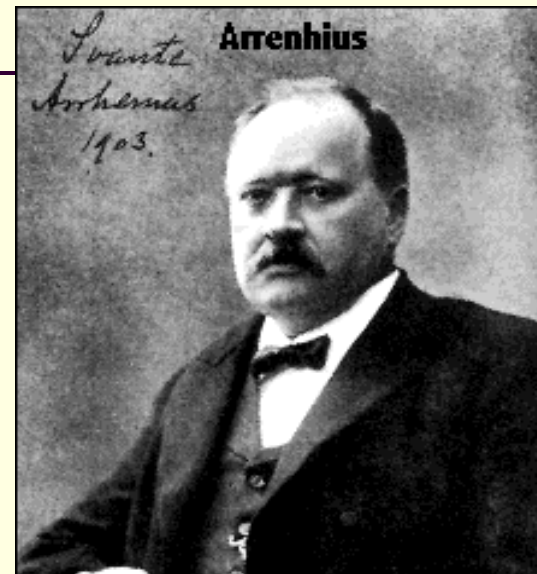
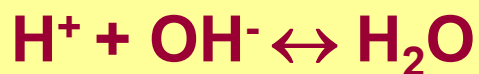
- **Киселина** – вещество, което при дисоциация във воден разтвор отделя  $H^+$



- **Основа** - вещество, което при дисоциация във воден разтвор отделя  $OH^-$



- **Киселинно-основните взаимодействия се свеждат до:**



Svante August Arrhenius (1859-1927)  
Stockholm University

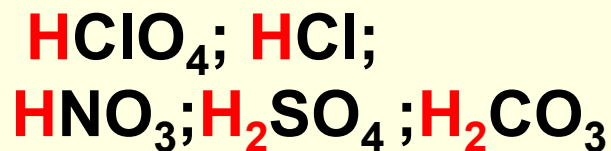


Nobel Prize in Chemistry 1903

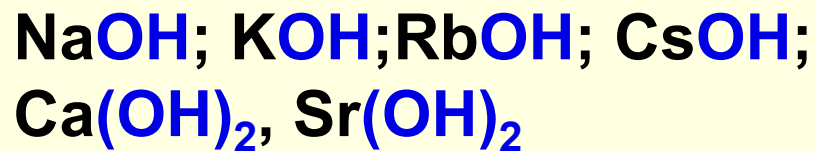
## 1.1. ТЕД – Арениус - ограничения

- Дисоциацията протича само при разтваряне на веществата във **ВОДА**
- Влиянието на **ВОДАТА** като разтворител не се описва
- Дефинициите включват само неутрални молекули

**Киселини са:**



**Основи са:**



• Защо CH<sub>4</sub>, който също съдържа H не дисоциира във вода и не се държи като киселина?

• Какви са свойствата на:



• Защо се променя поведението на киселини и основи, когато са разтворени в други разтворители?



## 1.2. Протолитна теория на Брьонстед и Лаури

### Киселини:

частици, които отдават протони

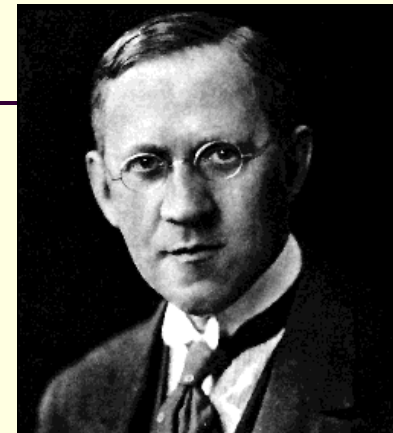
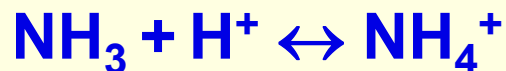
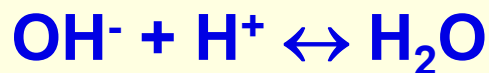
### Протоно-донори



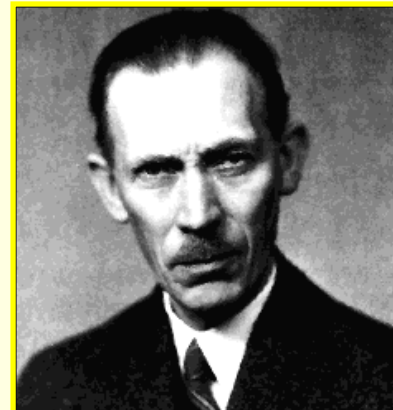
### Основи:

частици, които приемат протони

### Протоно-акцептори



**Thomas Lowry**  
(1874-1936)



**Johannes Brønsted**  
(1879-1947)

АМФОЛИТИ: частици, които могат и да отдават и да приемат протони



Веществата, които са способни да участват реакции с обмен на  $\text{H}^+$ (протони) се наричат ПРОТОЛИТИ

## 1.2. Предимства и недостатъци на протолитната теория

### Предимства

- Взаимодействието между киселини и основи се свързва с обмен **само на една частица** (протон  $H^+$ )
- Киселинно-основни свойства могат да проявяват **не само цели молекули, а и йони**
- Киселинно-основните свойства **не се свързват с определен разтворител** (възможно е охарактеризиране на не-водни разтвори)

### Недостатъци

- Киселинно-основните свойства **все още остават свързани с химичен индивид – водородният йон ( $H^+$ )**

Как да обясним свойствата на:  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  и други съединения, които не съдържат протон?

### 1.3. Теория на Люис

Най-общата киселинно-основна теория, която обяснява свойствата на най-голям брой вещества, обединени в две основни категории:

➤ **Люисови киселини**

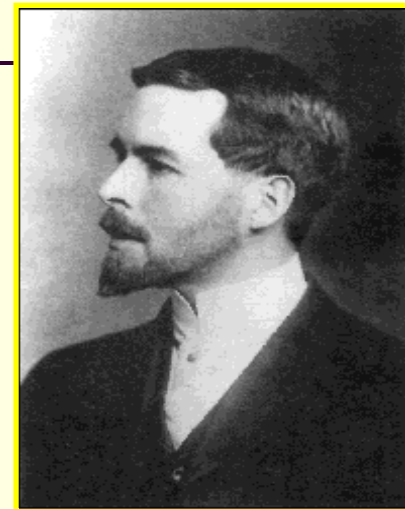
частици, които приемат електронна двойка за да формират нова химична връзка

(електроно-акцептори = електрофили)

➤ **Люисови основи**

частици, които могат да отдават електронна двойка на друг атом, за да формират нова химична връзка

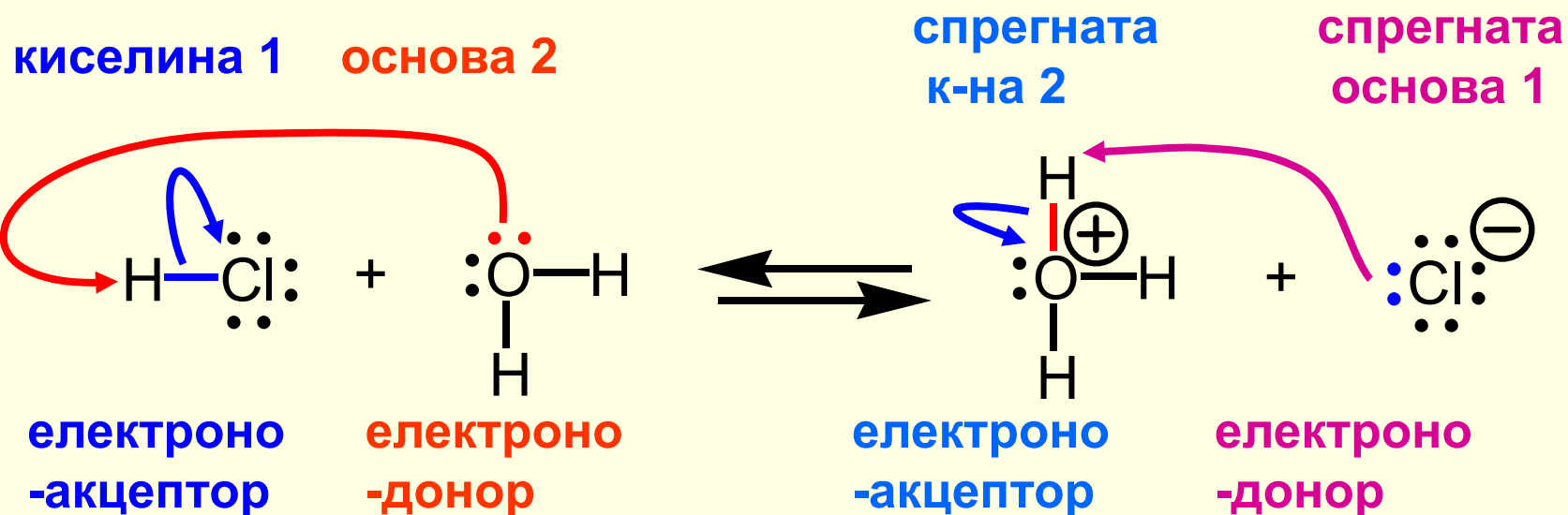
(електроно-донори = нуклеофили)



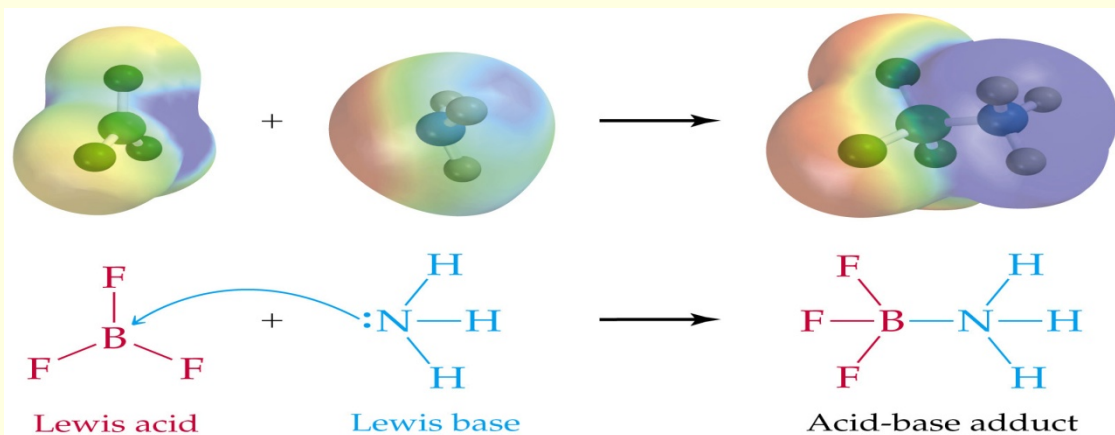
**Gilbert Lewis**  
(1875-1946)



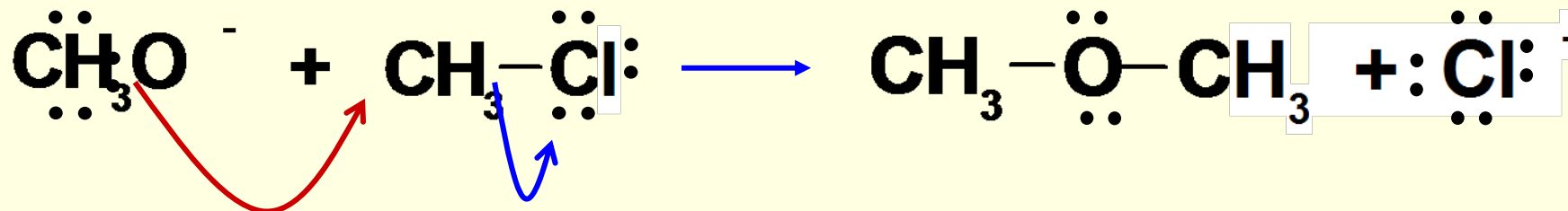
Реакцията м/у киселина и основа протича с получаване на продукти - **нова двойка** - киселина и основа.



Теорията на Люис е приложима и за реакции, които нямат нищо общо с традиционните представи за киселинно-основни свойства:



Идентифицирайте нуклеофила и електрофила в следната реакция!



нуклеофил =  $\text{CH}_3\text{O}^-$

електрофил =  $\text{CH}_3\text{Cl}$

Теорията на Люис е приложима към **най-голям брой химични реакции и индивиди**, защото е **основана на електронна структура**, а не на обменяща се при взаимодействие частица.

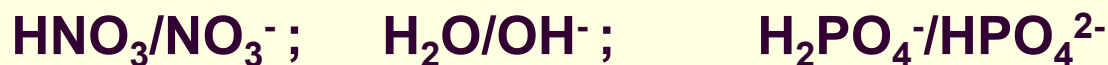
киселини Арениус < киселини Брьонстед-Лаури < < Люисови киселини  
основи Арениус < < основи Брьонстед-Лаури < < Люисови основи



## 2.1. Спрегнати киселинно-основни двойки

Всеки две частици, които обменят протон помежду си образуват **СПРЕГНАТА КИСЕЛИННО-ОСНОВНА ДВОЙКА**

Киселината и спрегнатата ѝ основа в една двойка (НА/А<sup>-</sup>) се различават САМО С ЕДИН ПРОТОН!



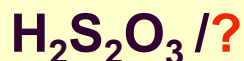
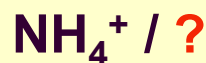
**ВЪЗГЛЕД!**  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{PO}_4^{3-}$  НЕ ОБРАЗУВАТ СПРЕГНАТА ДВОЙКА

**ЗАДАЧА:** Определете спрегнатите частици на следните протолити!

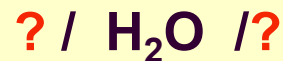
ОСНОВИ:



КИСЕЛИНИ:

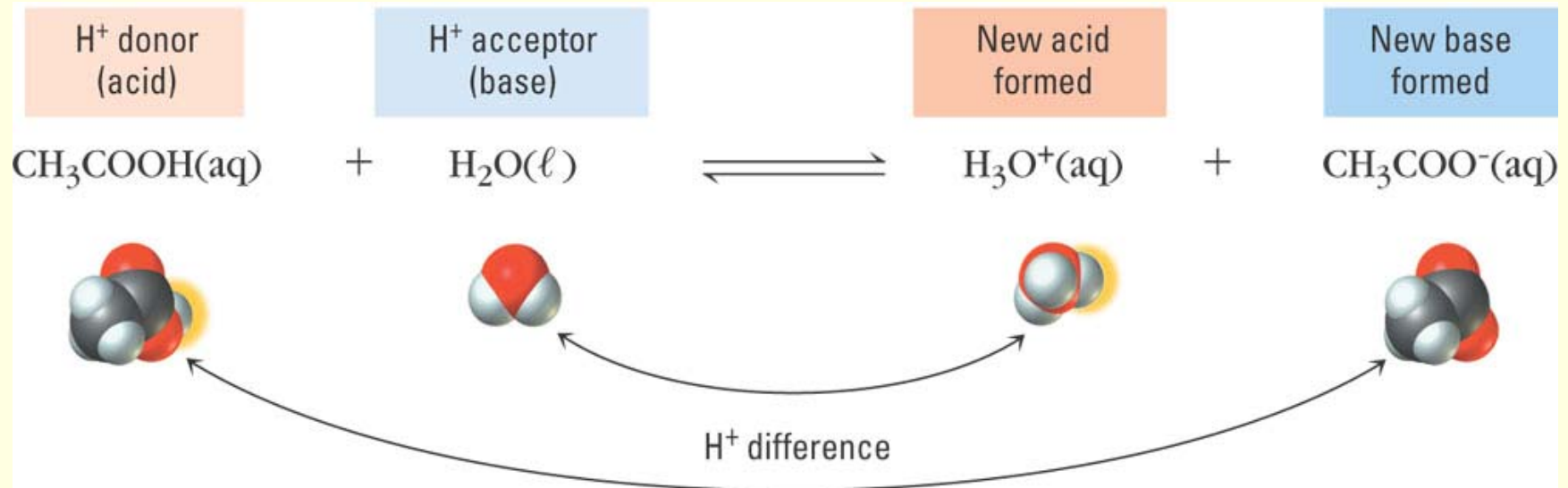


АМФОЛИТИ:



## 2.2. Взаимодействие между 2 киселинно-основни двойки

Киселинно-основните реакции са основани на **обмен на протон** между **ДВЕ** спрегнати двойки протолити



© 2005 Brooks/Cole - Thomson

**1. CH<sub>3</sub>COOH и CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>**

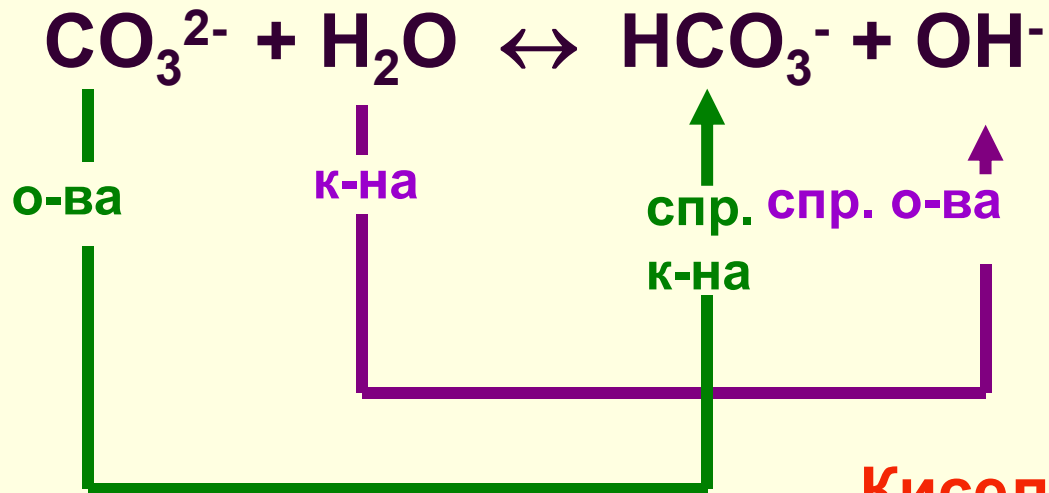
**2. H<sub>2</sub>O и H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>**

За да се прояви една частица като киселина или основа, тя трябва да встъпи във взаимодействие с друго вещество.



# Пример

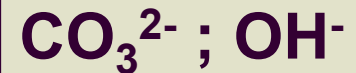
Кои частици са киселини и кои основи в следното взаимодействие?



Киселини:



Основи:

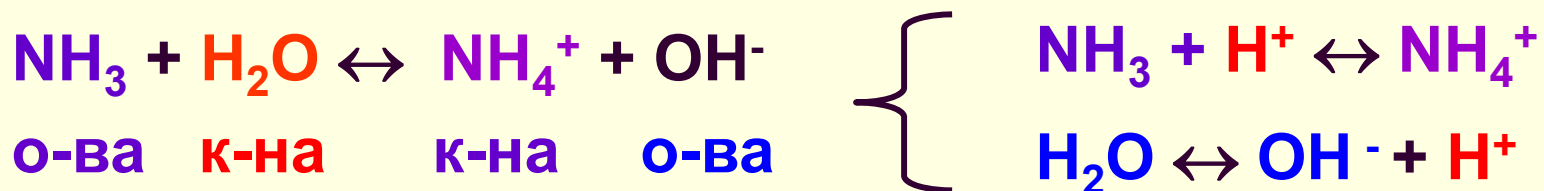
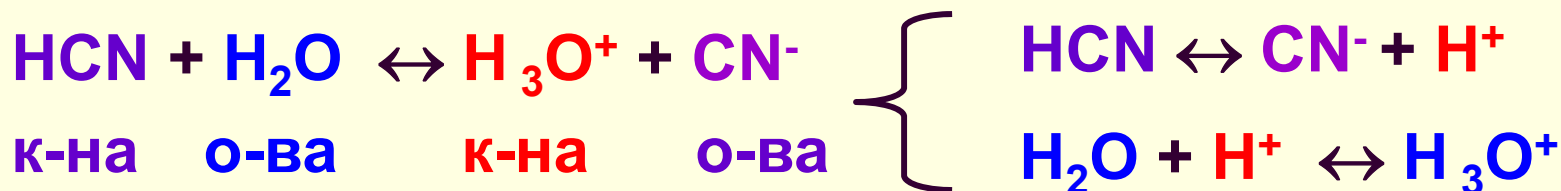


- Спрегнати двойки:
1.  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
  2.  $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$

## 2.3. Протолитна теория - взаимодействие на амфолити

Амфолитите могат да се проявяват като киселини или основи.

Типичен амфолит е  $\text{H}_2\text{O}$



Извършването на полуреакциите на приемане или отдаване на протон зависи от киселинно-основната двойка, която е **партньор** във взаимодействието

## 2.4. Протолитна равновесна константа



Киселинно-основното взаимодействие е съперничество между 2 основи за преразпределение на протон

$$K_{pr}^0 = \frac{a_{\text{HB}} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{B}}}$$

$$K_{pr}^0 = \frac{a_{\text{к-на}2} \cdot a_{\text{о-ва}1}}{a_{\text{к-на}1} \cdot a_{\text{о-ва}2}}$$

$$K_{pr}^C = \frac{C_{\text{HB}} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} \cdot C_{\text{B}}}$$

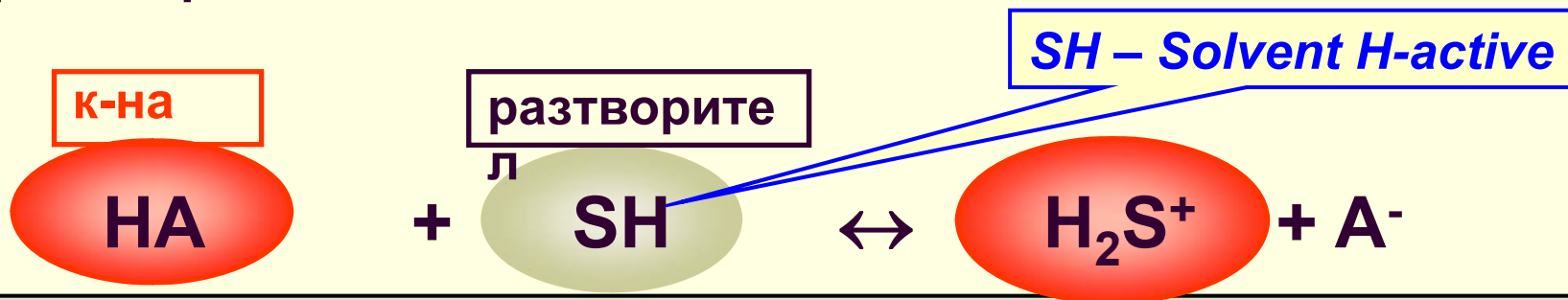
Мяра за степента на протичане на взаимодействието е протолитната равновесна константа на процеса  $K_{pr}$

Стойността на  $K_{pr}$  зависи от относителната сила на компонентите на двете киселинно-основни двойки

*В някои учебници може да срещнете и термина ПРОТОЛИЗНА константа.*

### 3. Роля на разтворителя при киселинно-основни взаимодействия

- Разтвореното вещество **HA**, в произволен разтворител, означен с обща формула **SH**, се проявява като **киселина**, ако протича реакцията:



Разтворителят *SH* е *по-силна основа* от спрегнатата основа на разтвореното вещество *A<sup>-</sup>* и привлича протона.

- Разтвореното вещество **B<sup>-</sup>**, в разтворител **SH**, се проявява като **основа**, ако протича реакцията:



Разтворителят *SH* е *по-слаба основа* от разтвореното вещество *B<sup>-</sup>* и затова губи протона си.

### 3.1. Протолитни свойства на разтворителя

**A) Видове разтворители, според способността им да участват в протолитни взаимодействия**

❖ **Разтворители, участващи в протолитни реакции се наричат АКТИВНИ**

➤ Разтворители, които имат силен афинитет към протона се държат като ОСНОВИ и се наричат **ПРОТОФИЛНИ**:



➤ Разтворители, които съдържат в молекулата си протон и се проявяват като КИСЕЛИНИ се наричат **ПРОТОГЕННИ**:



➤ Разтворители, които проявяват свойства на АМФОЛИТИ се наричат **АМФИПРОТОННИ**.



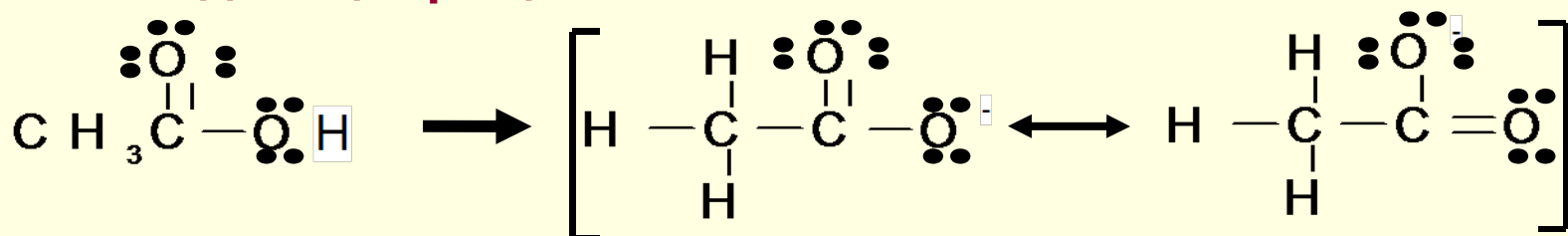
❖ **Разтворители, които не участват в протолитни реакции се наричат АПРОТОННИ или ИНЕРТНИ**

## 3.2. Дисоциираща способност на разтворителя

### Б) Видове разтворители, според тяхната полярност

Полярните разтворители имат по-висока способност да дисоциират разтворените вещества и затова се наричат **ДИСОЦИИРАЩИ**

#### ✓ Силно дисоцииращ



#### ✓ Слабо дисоцииращ



Дисоцииращата способност зависи от диелектричната константа ( $\epsilon$ )

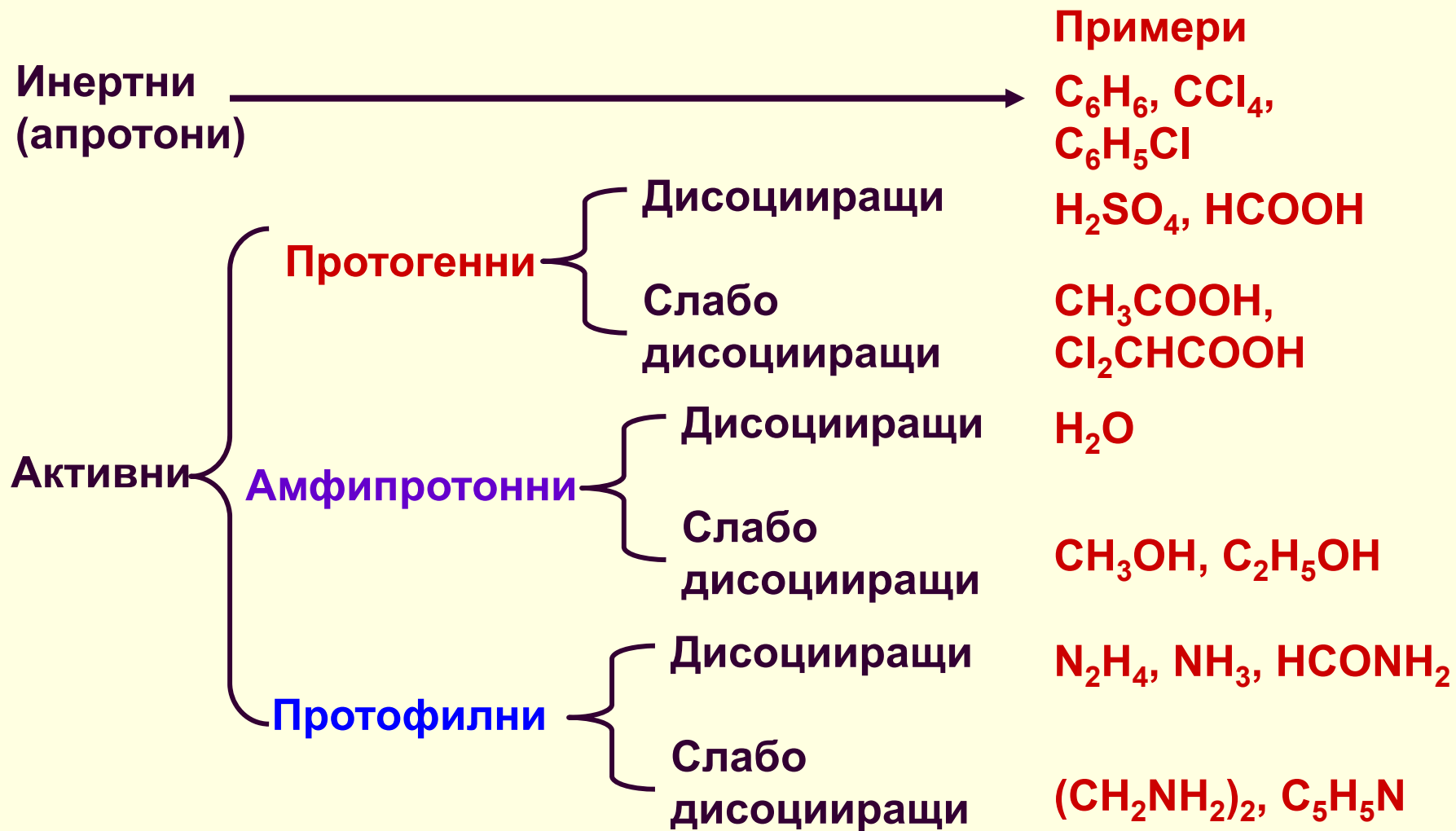
❖ Силно дисоцииращи  $\epsilon > 40$

❖ Слабо дисоцииращи  $\epsilon < 15$

❖ Междинни  $15 < \epsilon < 40$

### 3.3. Класификация на разтворителите според участието им в протолитни реакции

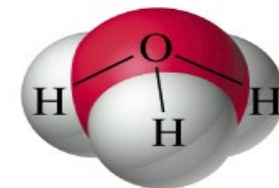
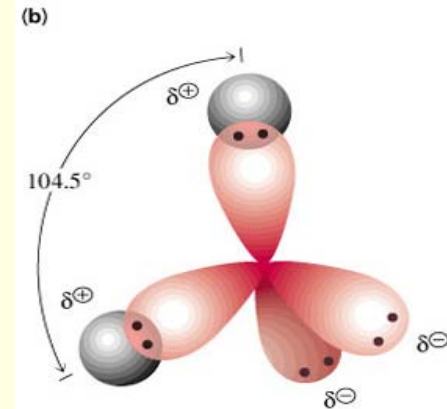
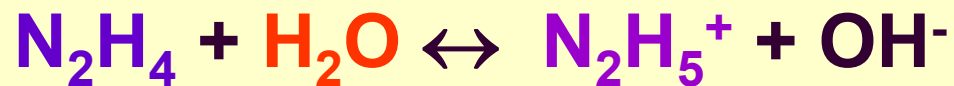
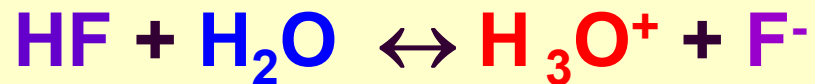
#### Видове разтворители



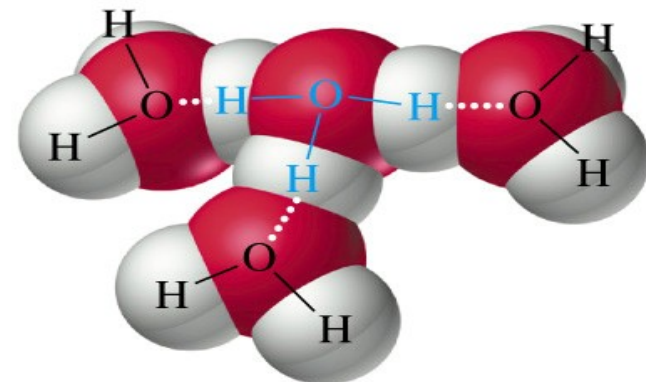
## 4. Свойства на водата като разтворител

Да припомним най-важните свойства на водата като разтворител

- Водата е **силно полярен** (дисоцииращ) разтворител -  $\epsilon=75$
- Всяка молекула може да участва във формирането на H- връзки
- Водата е амфипротонен разтворител



Hydronium ion  
 $\text{H}_3\text{O}^+$



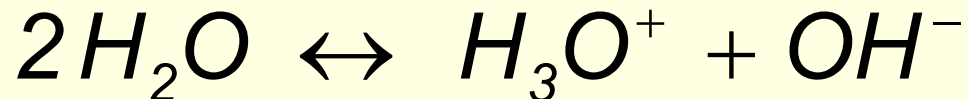
A hydrated proton  
 $\text{H}_9\text{O}_4^+$



## 4.1. Йонно произведение на водата - автопротолиза

Хидроксониев йон

Хидроксилен йон



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ при } 25^0 \text{ C}$$

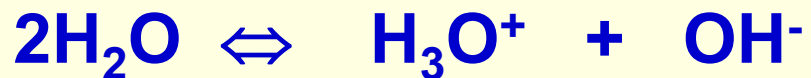
$K_w$  – йонно произведение на водата

- $K_w$  има размерност ( $\text{mol}^2/\text{l}^2$ )
- $K_w$  влияе върху равновесията на всички киселинно-основни реакции, провеждани във водни разтвори

Една частица във воден разтвор е способна да:

- ❖ отдели протон, само ако е **по-силна киселина** от  $\text{H}_2\text{O}$
- ❖ прояви основни свойства, ако е **по-силна основа** от  $\text{H}_2\text{O}$

## 4.2. Зависимост на $K_w$ от температурата



Съгласно условията за достигане на термодинамично равновесие:

Температура °C	$K_w$
0	$1,13 \cdot 10^{-15}$
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$
60	$9,614 \cdot 10^{-14}$

$$\ln K_w = -\frac{\Delta G_0}{RT}$$

$$K_w = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$$

$K_w$  **НАРАСТВА** при увеличаване на температурата

### 4.3. Връзка между концентрация на хидроксониеви и хидроксилни йони

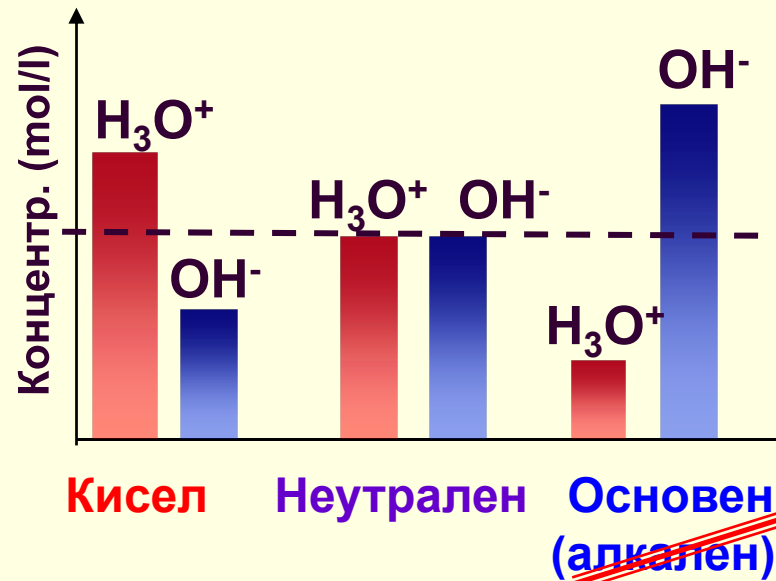
Използвайки  $K_w$  може да се изчислят концентрациите на  $H_3O^+$  и  $OH^-$  в чиста вода.

- Ако към чиста вода се добавят киселина или основа, концентрациите на  $H_3O^+$  и  $OH^-$  няма да са еднакви,

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\therefore [H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

- Моларните равновесни концентрации на  $H_3O^+$  и  $OH^-$  ще се променят, НО ПРОИЗВЕДЕНИЕТО ИМ ВИНАГИ ЩЕ БЪДЕ =  $K_w$  (при постоянна температура)



Концепция за pH

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

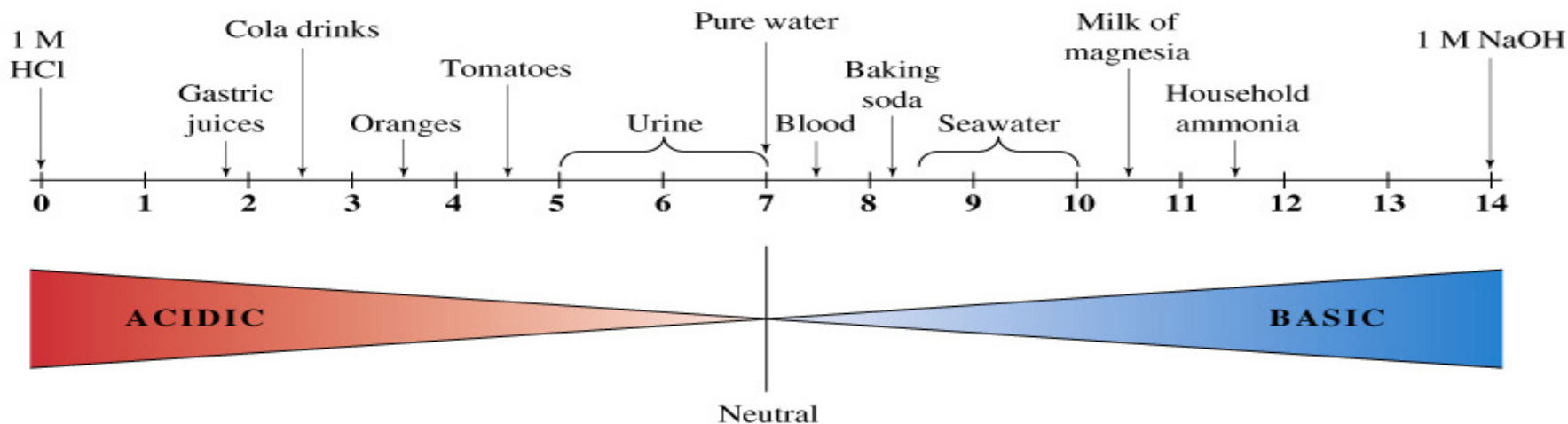
$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ (mol/l)}$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \text{ (mol/l)}$$

$$pK_w = pH + pOH = -\log K_w = 14$$

## 4.4. Водороден експонент – pH скала за водни разтвори



$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol/l}$   
 $pH < 7.0$

$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$   
 $pH = 7.0$

$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol/l}$   
 $pH > 7.0$

**Трябва да можете да изчислявате връзката между pH, pOH и моларните концентрации на йоните!!!**

$[H_3O^+];$ <i>mol/l</i>	pH	pOH	$[OH^-];$ <i>mol/l</i>
$10^{-1}$	1	??	$10^{-13}$
$10^{-4}$	??	10	$10^{-10}$
??	7	7	$10^{-7}$
$10^{-14}$	14	0	??

**P-функция от една величина се изразява като отрицателен десетичен логаритъм от числената и стойност**

**Пример:** Равновесната константа, изразяваща дисоциацията на оцетна киселина във воден разтвор при 25<sup>0</sup>С има стойност  $K=1,75 \cdot 10^{-5}$

**P-функциите се използват често в аналитичната химия, защото:**

- ✓ дават възможност да се изразят с прости числа величини, които имат много високи или много ниски стойности
- ✓ позволяват да се проследи лесно промяна в състава на една система, когато промяната в концентрациите на компонентите и варира с десетки порядъци
- ✓ позволяват да се опростят някои изчисления, като премахват действията със степенни показатели

## 4.5. Автопротолизни константи на други амфипротонни разтворители

Лиониев йон



Лиатен йон

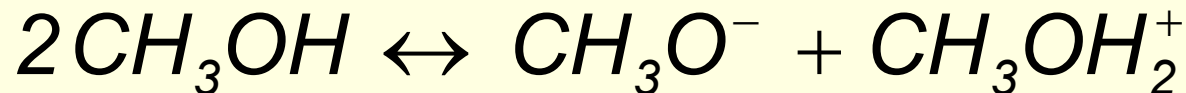
$K_{\text{HS}}$  – автопротолизна константа. Зависи от природата на разтворителя (химичен потенциал) и от температурата

$$K_{\text{HS}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{S}^-}}{a_{\text{HS}}^2}$$

$$K_{\text{HS}} = a_{\text{H}_2\text{S}^+} \cdot a_{\text{S}^-}$$

Пример: Автопротолиза на метилов алкохол

*(реагират 2 молекули от разтворителя)*



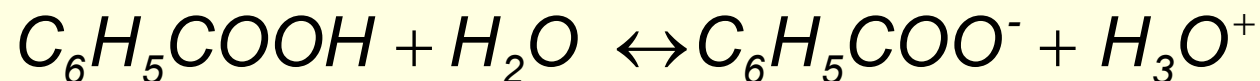
$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{O}^-} = 2 \cdot 10^{-17}$$

## 5. Сила на киселини и основи

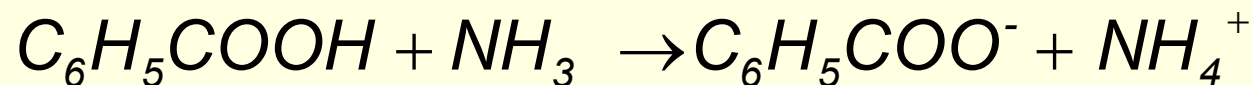
Способността на киселините да отдават, а на основите да приемат протон е **МЯРА ЗА ТЯХНАТА СИЛА**.

Свойствата на киселините и основите в разтвор зависят от качествата на разтворителя.

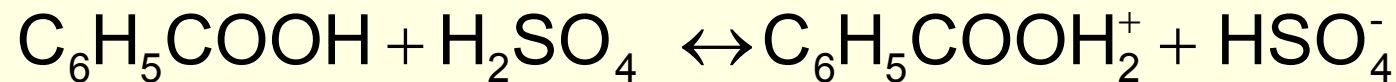
Следователно, сравняването на протолитите по сила е възможно **само спрямо един и същи разтворител!**



слаба киселина

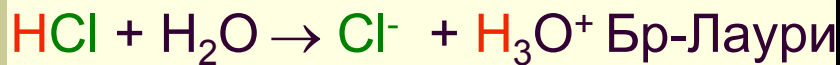
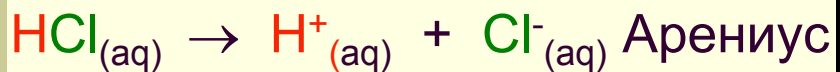


силна киселина



основа

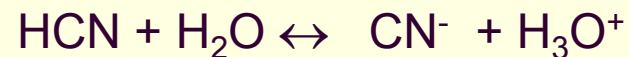
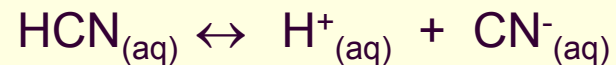
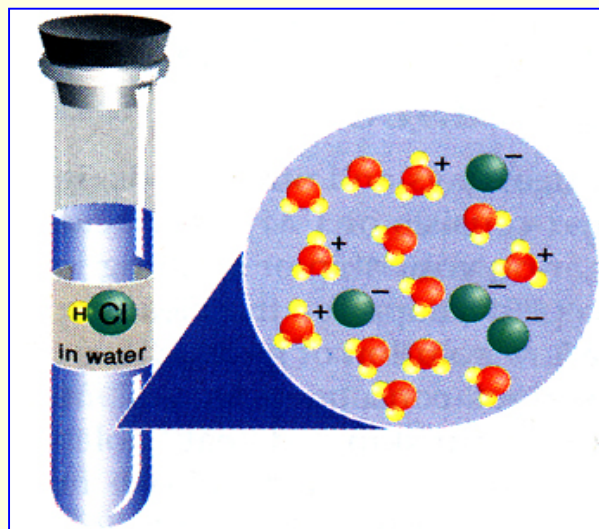
## 5.1. Сила на киселини и основи във воден разтвор



Дисоциацията е **пълна** ~100%

Реакцията е **необратима**

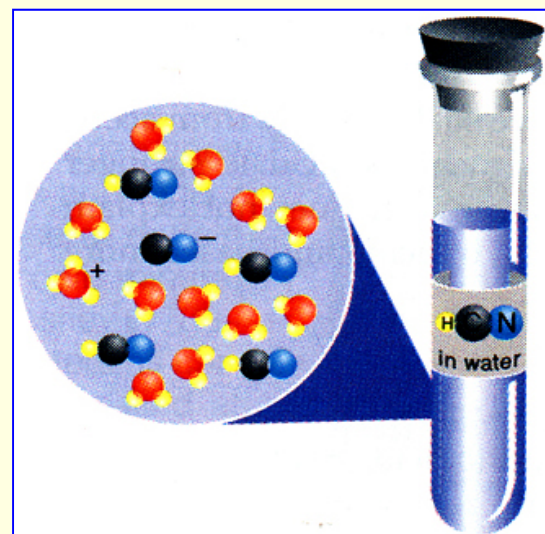
HCl е **силна** киселина



Дисоциацията е **непълна**

Реакцията е **обратима**

HCN е **слаба** киселина и



**съществува**

**равновесие**

между цели

и

дисоциирани

молекули

Равновесието се описва количествено с равновесната константа. Числената и стойност показва силата на протолита



## 5.2. Протолитни константи



$$K^0 = \frac{a_{\text{о-ва}_1} \cdot a_{\text{к-на}_2}}{a_{\text{к-на}_1} \cdot a_{\text{о-ва}_2}} = K_{pr}$$

където  $K_{pr}$  се нарича протолитна (протолизна) константа

Количествена оценка за силата на протолитите в конкретни разтвори са съответните им константи :

➤ за киселини - константа на киселинност  $K_a$  (acid)

➤ за основи - константа на основност  $K_b$  (base)

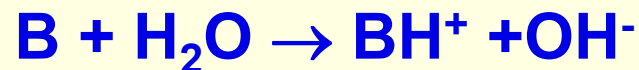


$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

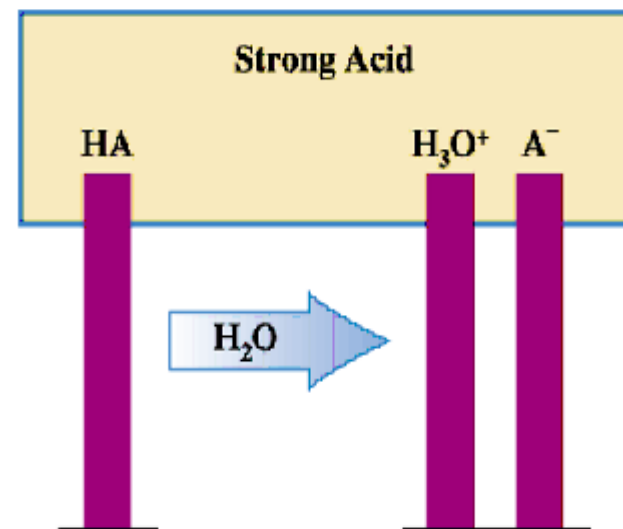
➤ ако  $K_a$  ( $K_b$ )  $> 1$  – протолитите са **МНОГО СИЛНИ**

*За много силни киселини и основи не може да се определи числената стойност на константата, защото:*

➤ ако  $10^{-3} < K_a$  ( $K_b$ )  $< 1$   
**УМЕРЕНО СИЛНИ**



$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$$

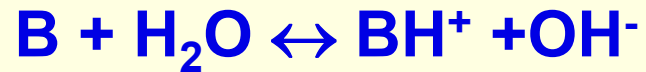


$[\text{HA}] \rightarrow 0$  (силна киселина)  
или  $[\text{B}] \rightarrow 0$  (силна основа)  
 $\therefore K_a$  ( $K_b$ )  $\rightarrow \infty$

## 5.4. Слаби киселини и основи



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

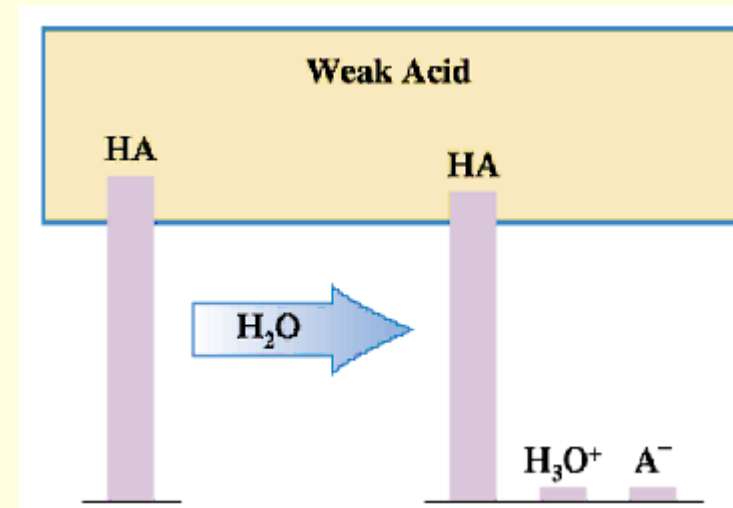


$$K_b = \frac{[\text{BH}^+].[\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

ако  $10^{-10} < K_a (K_b) < 10^{-3}$  – средно слаби

ако  $10^{-14} < K_a (K_b) < 10^{-10}$  – много слаби

Разтвори на слаби киселини, където степента на дисоциация е много малка, респективно концентрацията на йони в равновесната система е много ниска може коректно да се опише равновесието с концентрационните константи.



*Тези разтвори се държат като близки до идеални*

# Таблица с константи на киселинност и основност

TABLE 15.2 Ionization Constants of Some Weak Acids and Weak Bases in Water at 25 °C

Ionization Equilibrium		Ionization Constant, $K$	p <i>K</i>
<b><i>Inorganic Acids</i></b>		$K_a =$	
Chlorous acid	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1.1 \times 10^{-2}$	1.96
Nitrous acid	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$	$7.2 \times 10^{-4}$	3.14
Hydrofluoric acid	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18
Hypochlorous acid	$\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$	$2.9 \times 10^{-8}$	7.54
Hypobromous acid	$\text{HOBr} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OBr}^-$	$2.5 \times 10^{-9}$	8.60
Hydrocyanic acid	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21
<b><i>Carboxylic Acids</i></b>		$K_a =$	
Chloroacetic acid	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	$1.4 \times 10^{-3}$	2.85
Formic acid	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$	$1.8 \times 10^{-4}$	3.74
Benzoic acid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6.3 \times 10^{-5}$	4.20
Acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
<b><i>Inorganic Bases</i></b>		$K_b =$	
Ammonia	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
Hydrazine	$\text{H}_2\text{NNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NNH}_3^+ + \text{OH}^-$	$8.5 \times 10^{-7}$	6.07
Hydroxylamine	$\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$	$9.1 \times 10^{-9}$	8.04
<b><i>Amines</i></b>		$K_b =$	
Dimethylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$5.9 \times 10^{-4}$	3.23
Ethylamine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.3 \times 10^{-4}$	3.37
Methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4.2 \times 10^{-4}$	3.38
Pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1.5 \times 10^{-9}$	8.82
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$7.4 \times 10^{-10}$	9.13

**Силни киселини в природата** Photographs from Atkins, P.W. *Molecules*; W.H. Freeman: New York, 1987.



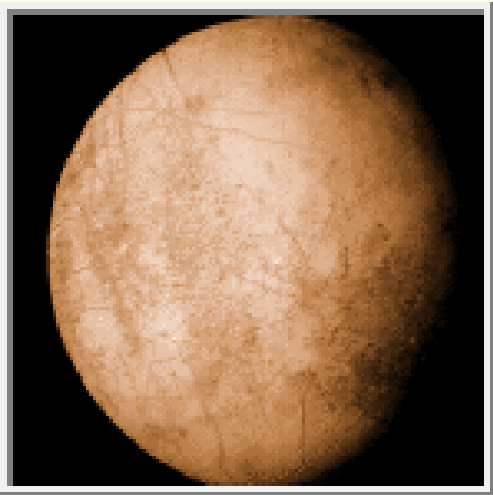
Морски охлюви секретират  $\text{H}_2\text{SO}_4$



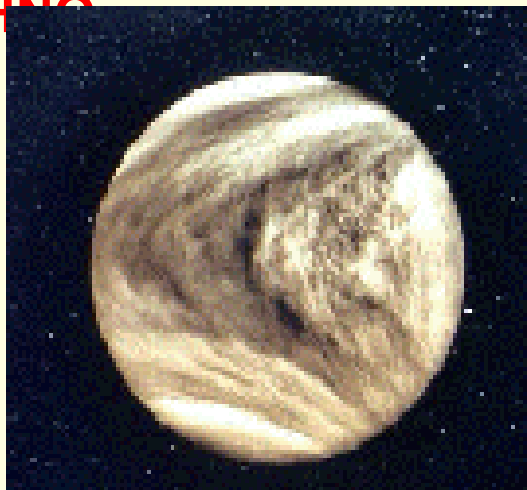
Морски анемонии изхвърлят струи  $\text{HCN}$



Отровата на огнените мравки съдържа  $\text{HCOOH}$



Европа  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{s})$



Венера  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$



Орион  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$   
 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{COOH}$



# Какво трябва да запомните от тази лекция

- Да запомните принципите на трите теории за киселини и основи  
Арениус, Брьонстед – Лаури, Люис
- Да можете да определяте свойствата на различни частици, според протолитната теория
- Да идентифицирате компонентите на спрегната киселинно-основна двойка
- Да знаете кои свойства на разтворителя оказват влияние върху киселинно-основните взаимодействия
- Да познавате класификацията на видовете разтворители
- Водата като разтворител - автопротолизна константа
  - ✓ Връзка между концентрациите на  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$
  - ✓ Водороден експонент – рН скала
- Да можете да определяте сила на киселини и основи по техните протолитни константи
  - ✓ Силни и слаби к-ни и основи
  - ✓ Константи на спрегната двойка
- Да можете да прилагате р-функциите на протолизните константи за сравняване на силата на киселини и основи