

Специалност: Химия (задочно обучение)

Аналитична химия I част

Блок 3

Киселинно-основни равновесия.

Константи на спрегната киселинно-основна двойка. Полипротонни киселини. Изчисляване на рН в разтвори на киселини и основи. Буферни разтвори. Фактори влияещи върху силата на протолитите.

Какво ще разгледаме в тази лекция?

1. Сила на протолитите в спрегната киселинно-основна двойка

- Връзка между константите на спрегната киселинно-основна двойка
- Логаритмично представяне на константни pK_a и pK_b

2. Полипротонни киселини и поливалентни основи

- Константи на киселинност на полипротонни киселини
- Константи на основност на поливалентни основи
- Връзка между степенните протолитни константи
- Доминиращи равновесни концентрации

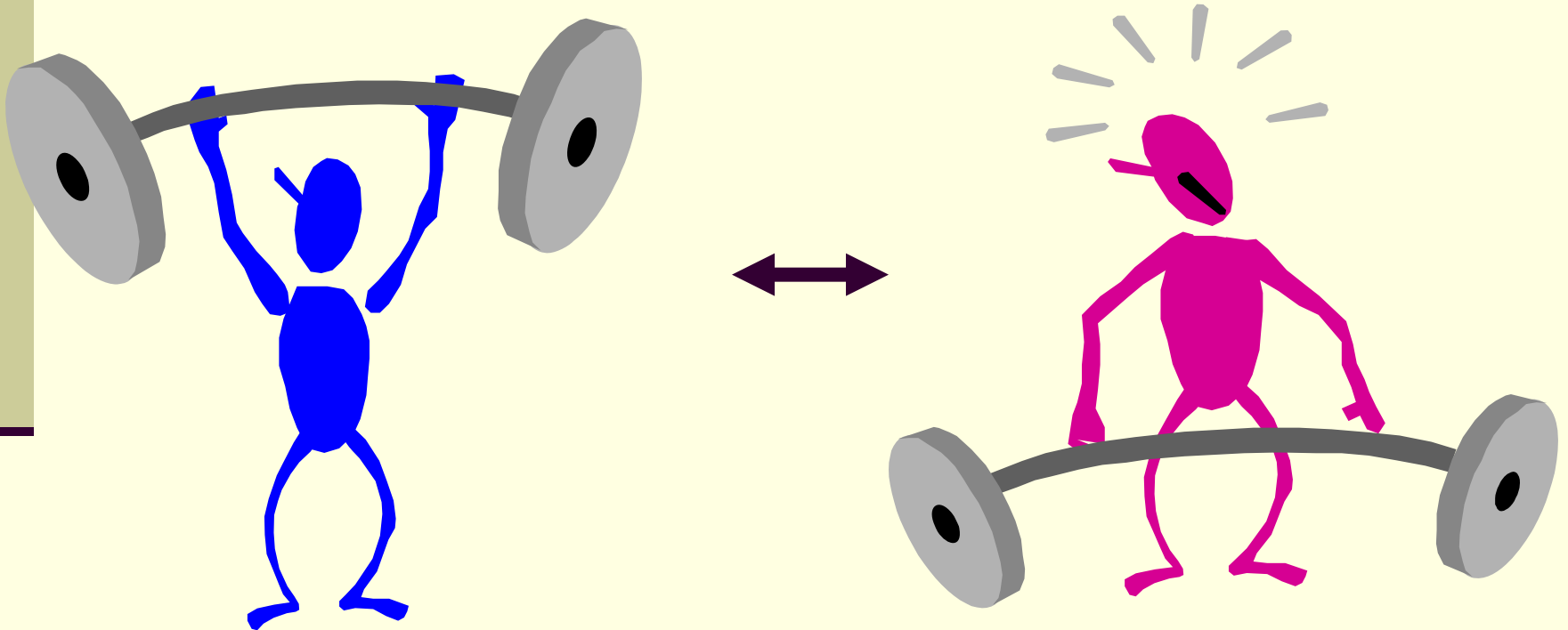
3. Посока на протичане на киселинно-основните реакции

4. Изчисляване на pH в разтвори на протолити

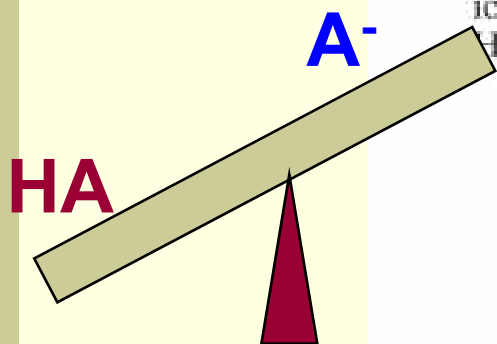
- силни киселини и основи
- слаби киселини и основи
- полипротонни киселини и поливалентни основи
- соли

1. Сила на протолитите в спрегната двойка

В спрегната киселинно-основна двойка, колкото по-силна е киселината, толкова по-слаба е спрегнатата ѝ основа (и обратно).



Силни киселини



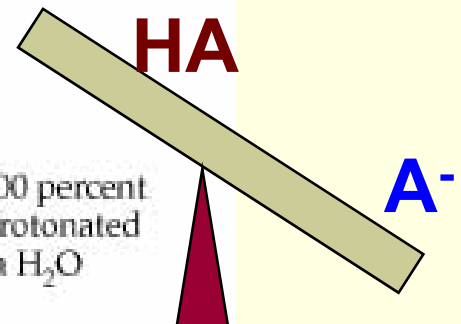
100 percent ionized in H₂O

близки по сила спрегнати киселини и о-ви съответстват на слаби протолити

	ACID	BASE	
Strong	HCl	Cl ⁻	Negligible
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺ (aq)	H ₂ O	
Weak	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	Weak
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HF	F ⁻	
	HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
		H ₂ O	
Negligible	OH ⁻	O ²⁻	Strong
	H ₂	H ⁻	
	CH ₄	CH ₃ ⁻	

Acid strength increases ↑

Base strength increases ↓



100 percent protonated in H₂O

Силни основи

1.1. Константи на спрегнати киселинно-основни двойки във водни разтвори



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



$$K_b = \frac{[\text{HA}].[\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].\cancel{[\text{A}^-]}}{\cancel{[\text{HA}]}} \cdot \frac{\cancel{[\text{HA}]}.[\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{A}^-]}} = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = K_w$$

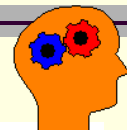
Запомнете!!!

- Произведението от двете константи за спрегната киселинно основна двойка във воден разтвор е винаги равно на K_w

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

- Константата на спрегнатата основа може да се изчисли, ако е известна константа на киселинност.

Константи на киселинност и основност за спрегнати двойки във воден разтвор



- таблица

Table 17.3 • Ionization Constants for Some Acids and Their Conjugate Bases

Acid Name	Acid	K_a	Base	K_b	Base Name
Perchloric acid	HClO_4	large	ClO_4^-	very small	perchlorate ion
Sulfuric acid	H_2SO_4	large	HSO_4^-	very small	hydrogen sulfate ion
Hydrochloric acid	HCl	large	Cl^-	very small	chloride ion
Nitric acid	HNO_3	large	NO_3^-	very small	nitrate ion
Hydronium ion	H_3O^+	1.0	H_2O	1.0×10^{-14}	water
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.2×10^{-2}	HSO_3^-	8.3×10^{-13}	hydrogen sulfite ion
Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	1.2×10^{-2}	SO_4^{2-}	8.3×10^{-13}	sulfate ion
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	H_2PO_4^-	1.3×10^{-12}	dihydrogen phosphate ion
Hexaaquairon(III) ion	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	6.3×10^{-3}	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	1.6×10^{-12}	pentaaquahydroxoiron(III) ion
Hydrofluoric acid	HF	7.2×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}	fluoride ion
Nitrous acid	HNO_2	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}	nitrite ion
Formic acid	HCO_2H	1.8×10^{-4}	HCO_2^-	5.6×10^{-11}	formate ion
Benzoic acid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	6.3×10^{-5}	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	1.6×10^{-10}	benzoate ion
Acetic acid	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1.8×10^{-5}	CH_3CO_2^-	5.6×10^{-10}	acetate ion
Propanoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	1.3×10^{-5}	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	7.7×10^{-10}	propanoate ion
Hexaaquaaluminum ion	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	7.9×10^{-6}	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$	1.3×10^{-9}	pentaaquahydroxoaluminum ion
Carbonic acid	H_2CO_3	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}	hydrogen carbonate ion
Hexaaquacopper(II) ion	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	1.6×10^{-7}	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$	6.25×10^{-8}	pentaaquahydroxocopper(II) ion

Increasing Acid Strength ↑

Increasing Base Strength ↓

*The values of K_a for HS^- and K_b for S^{2-} are estimates.

1.2. Логаритмично представяне на протолитни константи pK_a и pK_b

K_a и K_b варират в широки граници ($10^7 - 10^{-20}$)
за да се облекчи представянето и изчисленията,
често се използват “ p -функциите”

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Запомнете!

по-голяма $K_a \rightarrow$ по-малка $pK_a \rightarrow$ по-силна киселина

по-голяма $K_b \rightarrow$ по-малка $pK_b \rightarrow$ по-силна основа



$$K_a = 3,2 \cdot 10^{-16}$$

$$pK_a = 15,5$$



$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$pK_a = 4,74$$

2. Полипротонни киселини и многовалентни основи

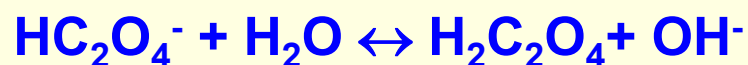
Протолити, притежаващи потенциал да взаимодействат с повече от един протон встъпват в киселинно-основни реакции **НА СТЕПЕНИ**.

При всеки етап от взаимодействието се обменя **САМО** по един протон.

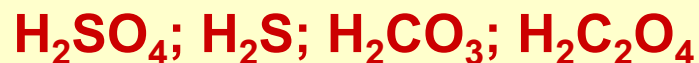
Киселините, съдържащи повече от 1 протон се наричат **полипротонни**

Основите, способни да присъединят повече от 1 протон са **поливалентни**

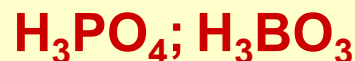
Примери:



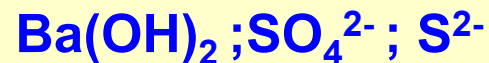
Двупротонни к-ни:



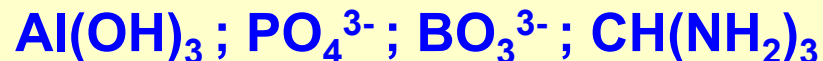
Трипротонни к-ни:



Двувалентни основи:

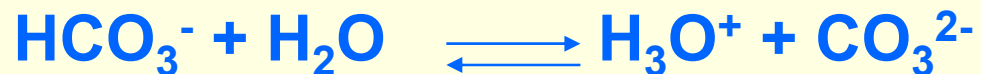
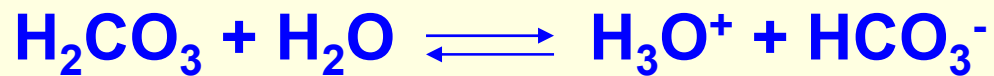


Тривалентни основи



2.1. Константи на киселинност на полипротонни киселини.

Депротонирането на H_2CO_3 се описва със следните 2 равновесия.



Всяко от тях се характеризира със съответната степенна константа на киселинност.

✓ За отделяне на първия H^+ :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

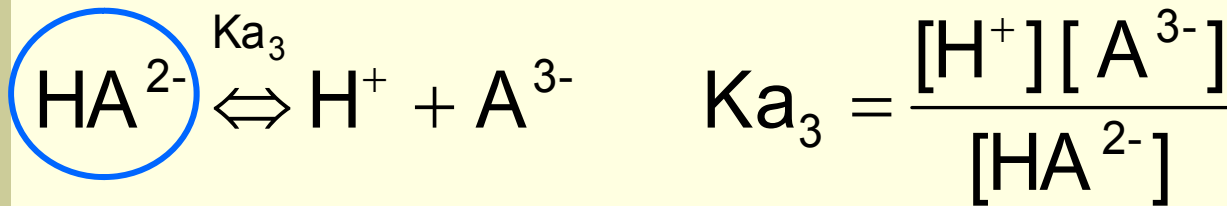
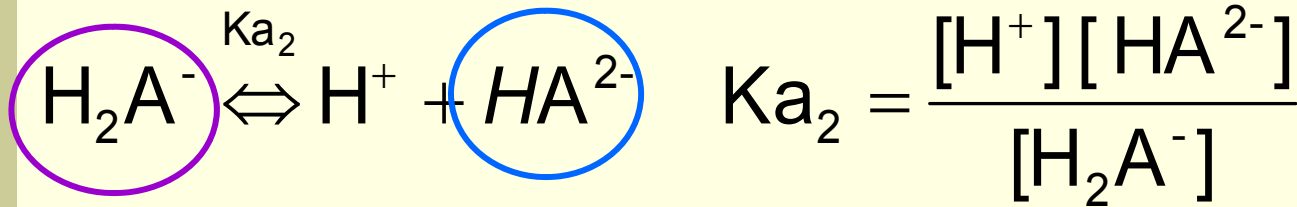
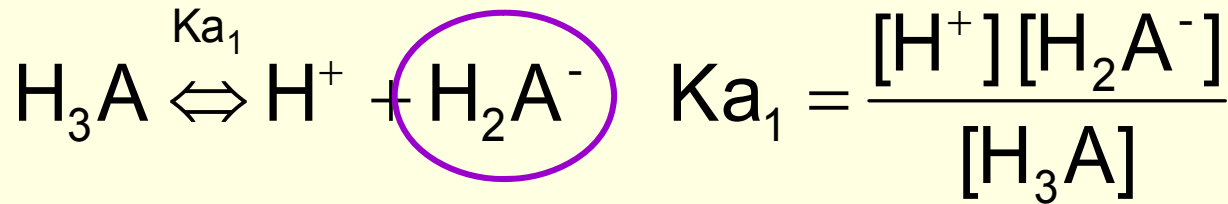
✓ За отделяне на втория H^+ :

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}$$

Втората степен на депротониране протича по-трудно и константата на киселинност K_{a2} , Е ПО-НИСКА от първата степенна константа K_{a1} .

Аналогично за трипротонна киселина може да се очаква, че константата K_{a3} , ще бъде много по-малка от K_{a2} .

2.1. Константи на киселинност на полипротонни киселини



Хидроген-йоните, получени при степенна

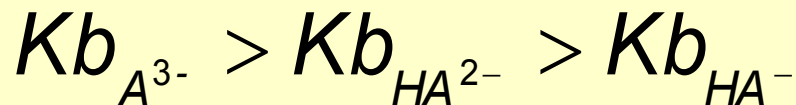
дисоциация на полипротонните киселини, са

АМФОЛИТИ!!!

Силата на киселините при степенно депротониране намалява

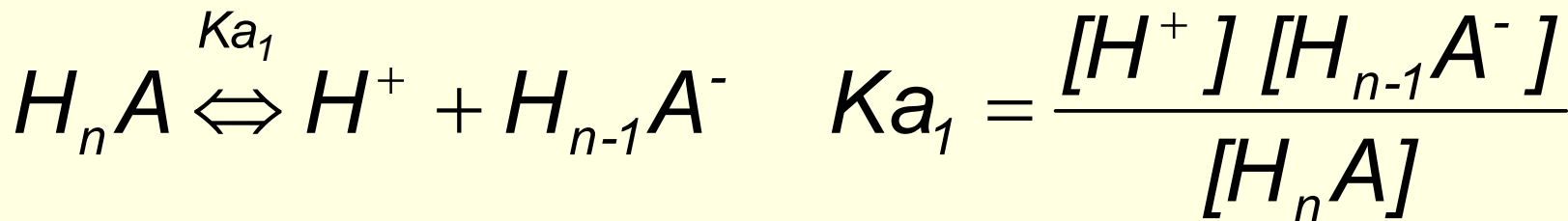
в реда: $K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3} \dots$

Получените при това спрегнати основи са слаби, но тяхната сила нараства с всеки пореден етап на реакцията

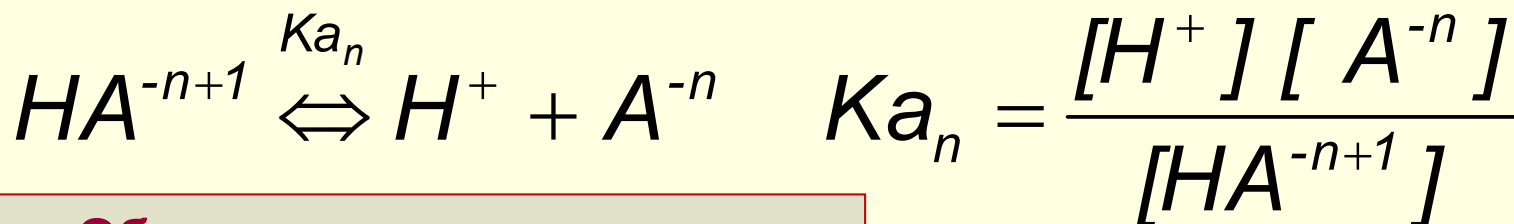


2.1. Константи на киселинност на полипротонни киселини

- ✓ Депротонирането протича в толкова на брой степени, колкото протона има във формулата на киселината!
- ✓ Най-силна е киселината при първа степен на депротониране
- ✓ Най-слаба е киселината при последната степен



.....



- ✓ **Общата константа на пълния процес на депротониране се дава с:**

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \dots K_{a_n}$$

Стойности на константи на киселинност на слаби полипротонни киселини за водни разтвори при 25°C - **примери**

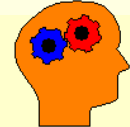
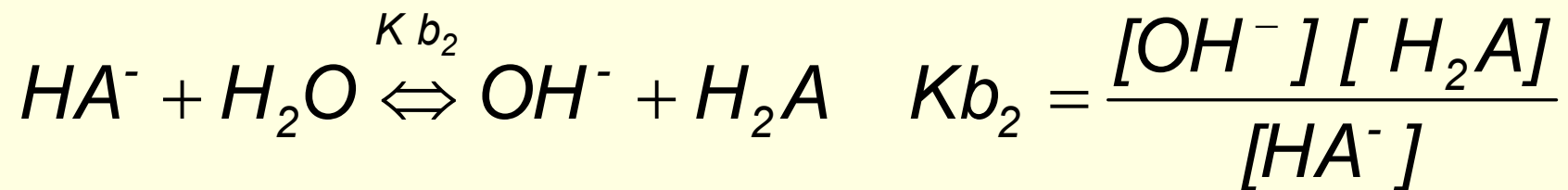
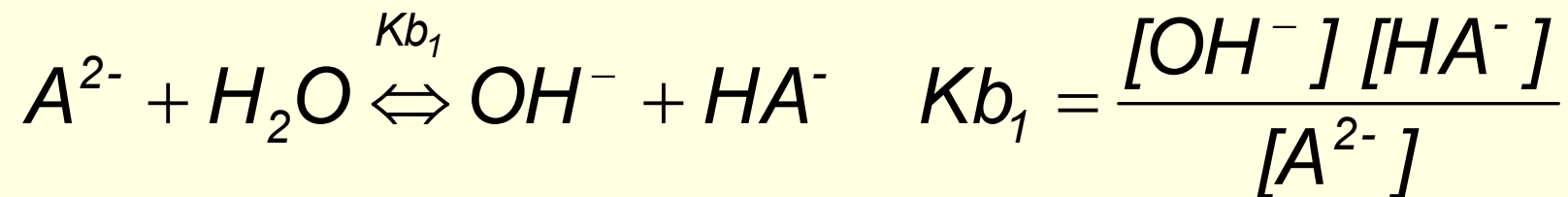


TABLE 16.3 Acid-Dissociation Constants of Some Common Polyprotic Acids

Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Ascorbic	$H_2C_6H_6O_6$	$8.0 * 10^{-5}$	$1.6 * 10^{-12}$	
Carbonic	H_2CO_3	$4.3 * 10^{-7}$	$5.6 * 10^{-11}$	
Citric	$H_3C_6H_5O_7$	$7.4 * 10^{-4}$	$1.7 * 10^{-5}$	$4.0 * 10^{-7}$
Oxalic	$H_2C_2O_4$	$5.9 * 10^{-2}$	$6.4 * 10^{-5}$	
Phosphoric	H_3PO_4	$7.5 * 10^{-3}$	$6.2 * 10^{-8}$	$4.2 * 10^{-13}$
Sulfurous	H_2SO_3	$1.7 * 10^{-2}$	$6.4 * 10^{-8}$	
Sulfuric	H_2SO_4	Large	$1.2 * 10^{-2}$	
Tartaric	$H_2C_4H_4O_6$	$1.0 * 10^{-3}$	$4.6 * 10^{-5}$	

2.2. Константи на основност на поливалентни основи

Степенното протониране на поливалентни основи също се описва със съответните степенни константи на основност.



Силата на основите при степенно протониране намалява в реда:

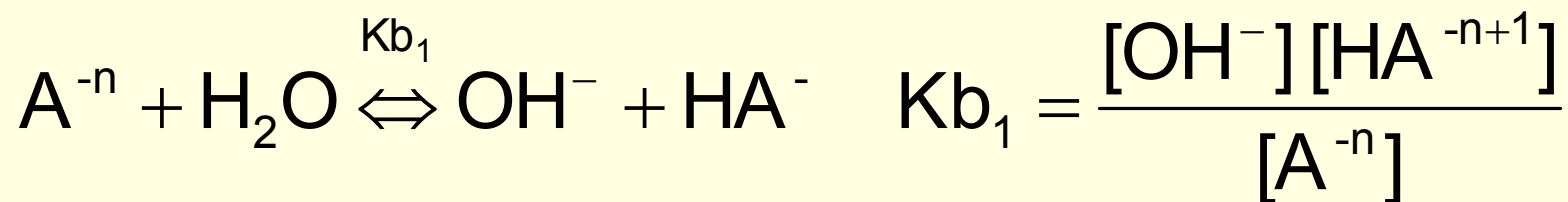
$$Kb_1 > Kb_2 \dots$$

Получените при това спрегнати киселини са слаби, и отново тяхната сила нараства с всеки пореден етап на реакцията

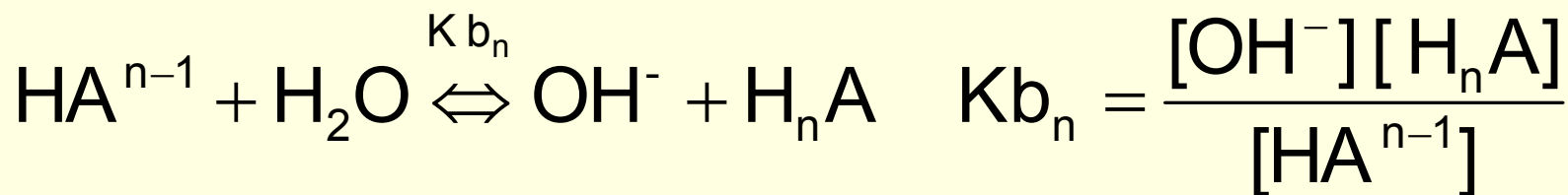
$$Ka_{HA^-} < Ka_{H_2A} \dots$$

2.2. Константи на основност на поливалентни основи

- ✓ Протонирането протича на степени
- ✓ Най-силна е основата при първа степен на протониране
- ✓ Най-слаба е основата при последната степен



.....



- ✓ Общата константа на пълния процес на протониране се дава с:

$$Kb = Kb_1 \cdot Kb_2 \cdot \dots \cdot Kb_n$$

2.3. Връзка между степенните протолитни константи във воден разтвор

Ако изразим степенно протичащ процес на дисоциация на двупротонна киселина H_2A и съответно, протониране на анионите - спрегнати основи се вижда, че:

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$
$$K_{a_2} = \frac{[H^+][A^{-2}]}{[HA^-]}$$
$$K_{b_1} = \frac{[OH^-][HA^-]}{[A^{-2}]}$$
$$K_{b_2} = \frac{[OH^-][H_2A]}{[HA^-]}$$

Произведенията от константи:

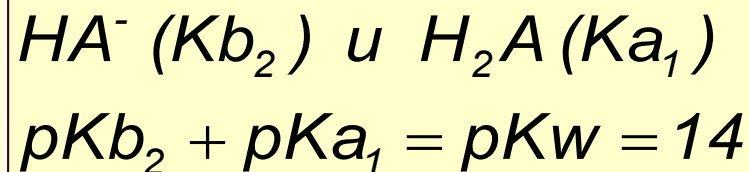
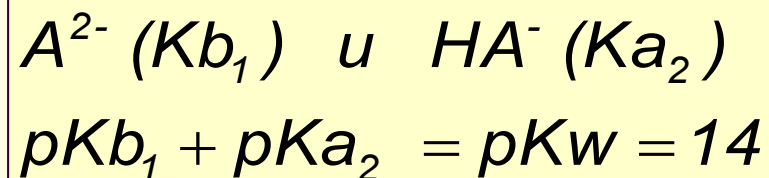
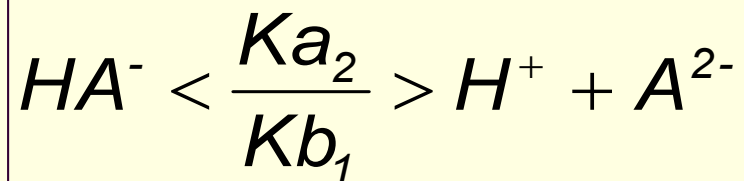
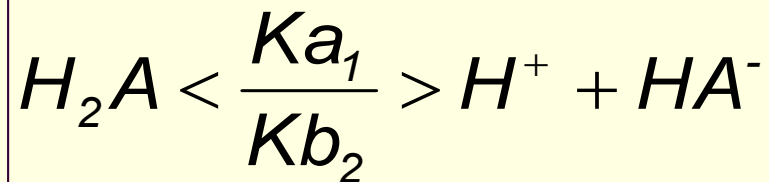
$$K_{a_1} \cdot K_{b_2}$$

$$K_{a_2} \cdot K_{b_1}$$

$$= K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

За полипротонни киселини и основи запомнете!

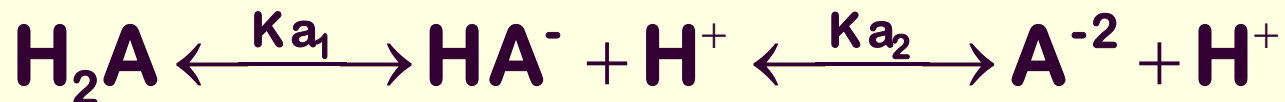
- H_nA е най-силната киселина, а A^{n-} е най-силната основа
- Спрегнатите киселинно-основни двойки са свързани с pK_w чрез степенните константи на киселинност и основност като следва:



NB! Във воден разтвор при стайна температура

2.4. Доминиращи равновесни концентрации на частиците

- Във водни разтвори на двупротонната киселина H_2A , може да има 4 вида частици: H_2A , HA^- , A^{2-} , H^+ и OH^-



- Коя от тях е с **преобладаваща концентрация** зависи от:
- ✓ рН на разтвора
 - ✓ и от стойностите на степенните константи

Една удобна концепция се илюстрира от следните състояния на системата:



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

когато $[HA^-] = [H_2A]$

$$K_{a1} = [H^+] \rightarrow pH = pK_{a1}$$

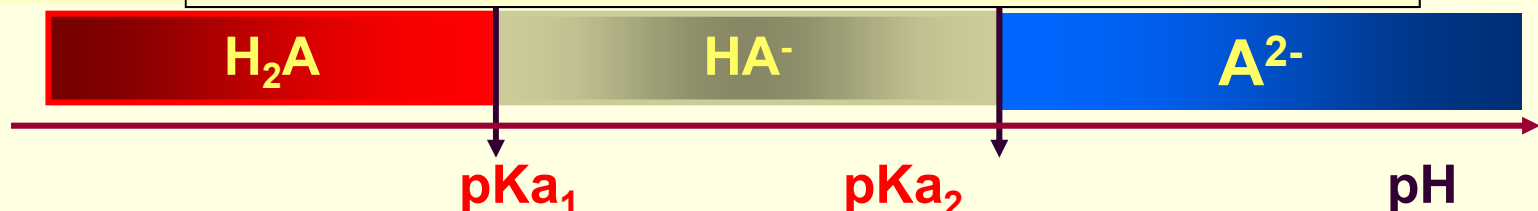
$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

когато $[HA^-] = [A^{2-}]$

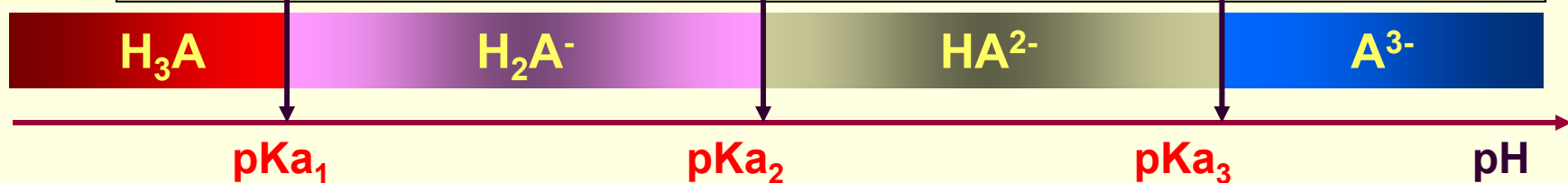
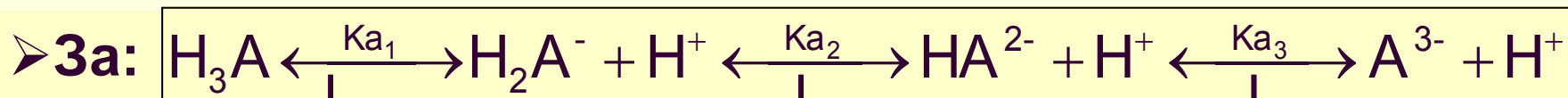
$$K_{a2} = [H^+] \rightarrow pH = pK_{a2}$$



2.4. Доминиращи равновесни концентрации на частиците



ако рН е	рН се определя от	Основни частици
$< pK_{a1}$	H_2A дисоциира	$H_2A \gg HA^-$
$= pK_{a1}$	pK_{a1}	$[H_2A] = [HA^-]$
$pK_{a1} < pH < pK_{a2}$	и H_2A и HA^- дисоциират	$[HA^-] > [H_2A]$ и $[HA^-] > [A^{2-}]$
$= pK_{a2}$	pK_{a2}	$[HA^-] = [A^{2-}]$
$> pK_{a2}$	HA^- дисоциира	$[A^{2-}] \gg [HA^-]$



Концентрациите на междинните йони са максимални при:

$$pH_1 = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad pH_2 = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pK_{a3})$$

3. Посока на протичане на киселинно-основните реакции

Реакциите, свързани с пренос на протон протичат спонтанно в посока на взаимодействие между **НАЙ-СИЛНАТА КИСЕЛИНА С НАЙ-СИЛНАТА ОСНОВА** в системата, при което се получават като продукти **най-слабата спрегната киселина и най-слабата спрегната основа**.

Силна киселина

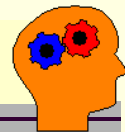


Посока на спонтанната реакция

Слаба киселина



Посока на спонтанната реакция



Определете в каква посока ще протече спонтанна реакция за следните 2 спрегнати киселинно - основни двойки.

Слаба киселина и слаба основа

Киселина



$$\text{pK}_{\text{a}1}=2,2$$

Основа



$$\text{pK}_{\text{b}}=9,2$$

Основа



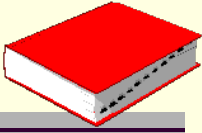
$$\text{pK}_{\text{b}2}=11,8$$

Киселина



$$\text{pK}_{\text{a}}=4,8$$

1. Кои са киселините и основите?
2. Кои са спрегнатите двойки?
3. Какви са стойностите за pK_{a} за киселините (*от справочници*)?
4. Какви са стойностите за pK_{b} за спрегнатите основи?
5. Кои са по-силните киселина и основа?
6. В каква посока ще протече реакцията?

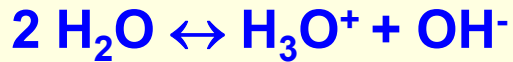
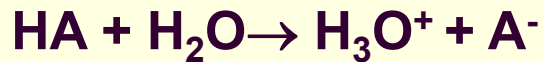


4. Изчисляване на рН във водни разтвори на протолити

4.1. В разтвори на силни киселини и основи

4.1.1. рН в разтвори на силни киселини

Ако знаете изходната концентрация на разтворената киселина C_{HA} (mol/l)



Масов баланс

$$1. \Rightarrow C_{HA} = [A^-]$$

Равновесие

$$2. K_w = [H_3O^+].[OH^-]$$

$$\Rightarrow [OH^-] = K_w / [H_3O^+]$$

Баланс на заряди

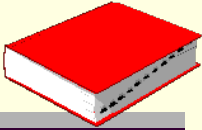
$$3. [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

$$\sum_{\text{катиони}} C_i |z_i| = \sum_{\text{аниони}} C_j \cdot |z_j|$$

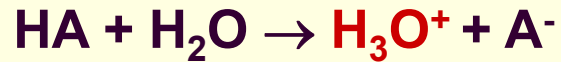
Заместваме изразите 1 и 2 в 3

$$4. [H_3O^+] = C_{HA} + K_w / [H_3O^+]$$

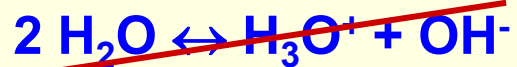
$$5. [H_3O^+]^2 - C_{HA} [H_3O^+] - K_w = 0$$



- Ако концентрацията на киселината е $C_{HA} > 10^{-6}$ (mol/l)



$$1. C_{HA} = [A^-] = [H_3O^+] > 10^{-6}$$



$$2. [H_3O^+].[OH^-] = K_w = 10^{-14}$$

3. $[H_3O^+]$ от автопротолиза на вода може да се пренебрегне

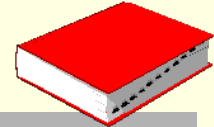
$$\text{СЛЕДОВАТЕЛНО } [H_3O^+] = C_{HA}$$

$$pH = - \lg C_{HA}$$

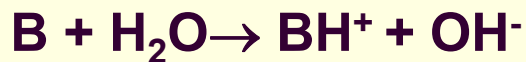
Съкратено
уравнение

- За силно разредени киселини, когато концентрацията е $C_{HA} < 10^{-6}$ (mol/l) се решава пълното квадратно уравнение

$$[H_3O^+] = \frac{C_{HA} + \sqrt{C_{HA}^2 + 4K_w}}{2}$$

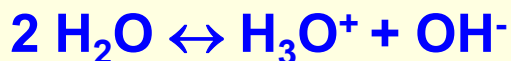


➤ Ако концентрацията на основата е $C_B > 10^{-6}$ (mol/l)



Масов баланс

1. $C_B = [BH^+] = [OH^-]$ ако $> 10^{-6}$



Равновесие

2. $[H_3O^+].[OH^-] = K_w \rightarrow$
 $[H_3O^+] = K_w/[OH^-]$

Баланс на заряди

3. $[OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]$

4. Автопротолизата на вода може да се пренебрегне

тогава $[OH^-] = C_B$

$$pOH = - \lg C_B$$

Съкратено уравнение

➤ За силно разредени основи - $C_B < 10^{-6}$ (mol/l) се решава уравнението

$$[OH^-]^2 - C_B [OH^-] - K_w = 0$$

$$[OH^-] = \frac{C_B + \sqrt{C_B^2 + 4K_w}}{2}$$

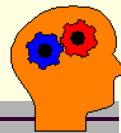
$$pH = 14 - pOH$$



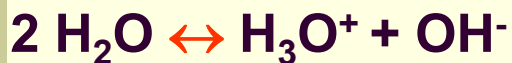
ЗАПОМНЕТЕ!

- ✓ В разтвори на силни протолити pH зависи **САМО** **от концентрацията** на разтвореното вещество!
- ✓ За киселини pH е пряко свързан с концентрацията на разтворената киселина (HA)
- ✓ За основи – **концентрацията на разтворената основа е свързана с pOH**
- ✓ ***При много разредени разтвори на силни протолити – с концентрации $<10^{-6}$ mol/l трябва да се има предвид автопротолизата на водата и се решават квадратни уравнения***

4.2. рН в разтвори на слаби киселини и основи



Ако изходната концентрация на разтворената киселина е C_{HA} (mol/l) и константата на киселинност е K_a



тогава са в сила 4
зависимости

Масов баланс

$$1. \quad C_{HA} = [HA] + [A^-]$$

Баланс на заряди

$$2. \quad [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Равновесия

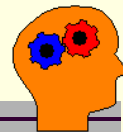
$$3. \quad [OH^-] = K_w / [H_3O^+]$$

$$4. \quad K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Заместваме изразите 3, 2 и 1 в 4

$$5. \quad K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{C_{HA} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}$$

4.2.1. pH в разтвори на СЛАБИ КИСЕЛИНИ



Изразът (5) се опростява в следните 3 случая:

✓ За средно силни киселини във високи концентрации

$$C_{HA} \cdot K_a \gg 10^{-14}$$

$$5. \quad K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{C_{HA} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}$$

Това
отношение
клони към
нула!

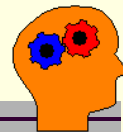
$[H_3O^+]$ е решение на квадратното уравнение!

$$K_A = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HA} - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a \cdot C_{HA}}}{2}$$

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

4.2.1. pH в разтвори на **СЛАБИ КИСЕЛИНИ**



Изразът (5) се опростява в следните случаи:

✓ За разтвори на слаби киселини във високи концентрации

$$C_{HA} \gg K_a$$

$$5. \quad K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{C_{HA} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}$$

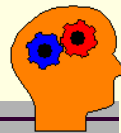
Клони към
0!

Целият израз в
скобите $\Rightarrow 0$,
защото нищожна
част от к-ната е
депротонирана!

Тогава уравнение 5 се опростява:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA}}$$

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



Изразът (5) се опростява в следните случаи:

✓ За много слаби киселини $C_{HA} \gg A^-$

$$5. \quad K_A = \frac{[H_3O^+] \cdot \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}{C_{HA} - \left([H_3O^+] - \frac{K_w}{[H_3O^+]} \right)}$$

Само изразът в скобите $\Rightarrow 0$, защото к-ната е много слабо депротонирана!

Тогава уравнение 5 се опростява:

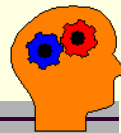
$$K_A = \frac{[H_3O^+]^2 - K_w}{C_{HA}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{HA} + K_w}$$

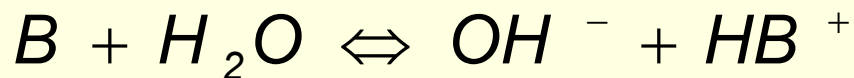
ЗАПОМНЕТЕ:

В разтвори на слаби киселини, pH зависи от C_{HA} и от K_a

4.2.2. рН в разтвори на **СЛАБИ ОСНОВИ**

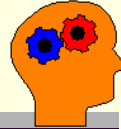


За слаби основи извеждането на **уравнение 6** е аналогично на това за слаби киселини, но е свързано с концентрацията на **ОН⁻**; изходната концентрация на основата **C_B** и константата на основност **K_b**



$$6. \quad K_b = \frac{[OH^-] \cdot \left([OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]} \right)}{C_B - \left([OH^-] - \frac{K_w}{[OH^-]} \right)}$$

рОН в разтвори на слаби основи зависи от C_B и от K_b



Изразът (5) се опростява в следните случаи:

- За средно силни основи във високи концентрации

$$C_B \cdot K_b \gg 10^{-14}$$

- За слаби основи във високи концентрации

$$C_B \gg K_b$$

- За много слаби основи

$$C_B \gg [H_3O^+]$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_a \cdot C_B}}{2}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_B}$$

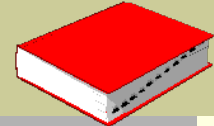
$$[OH^-] = \sqrt{K_w + K_b \cdot C_B}$$

За всички разтвори на основи

$$pH = 14 - pOH$$

Ако не можете да решите коя от съкратените формули да използвате, преобразувайте уравнение (6) в квадратно, заместете с конкретните стойности на константи и изходна концентрация и опростете:

$$[OH^-]^2 + K_b \cdot [OH^-] - K_b \cdot C_b - K_w + K_b \cdot K_w = 0$$



ЗАПОМНЕТЕ!

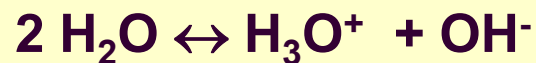
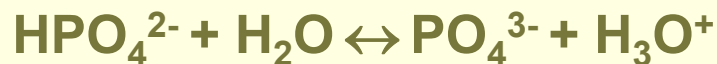
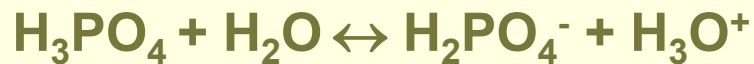
- ✓ В разтвори на слаби протолити рН зависи **от концентрацията** на разтвореното вещество **и от константата K_a (K_b)!**
- ✓ Общата зависимост е сложно уравнение от 2-ра степен, но то може да се опрости за средно силни и много слаби протолити във висока концентрация
- ✓ Опростяванията са основани на изключване от общото уравнение на пренебрежимо малки за конкретния случай величини
- ✓ За основи – **концентрацията на основата и K_b са свързани с рОН!**



Каква е стойността на pH в разтвор на 0,1 mol/L H_3PO_4 ?

1) Частици: H^+ , OH^- , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}

2) Степенни протолитни равновесия:



$$K_1 = 10^{-2,1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$K_2 = 10^{-7,0} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$K_3 = 10^{-12,4} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

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



4.3. pH в разтвори на полипротонни киселини

3) Баланс на маси: $0.1 \text{ mol/L} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$

4) Баланс на заряди: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$

5) Опростяване

а) H_3PO_4 е киселина и $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

б) H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} са много слаби киселини, а H_3PO_4 е средно силна:
 $[\text{H}_3\text{PO}_4] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg [\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{PO}_4^{3-}]$

в) СЛЕДОВАТЕЛНО можем да приложим формулата за изчисляване на pH в р-р на средно слаба еднопротонна к-на

$$C_{\text{HA}} \cdot K_{\text{a}1} = 0,1 \cdot 10^{-2,1} \gg 10^{-14}$$

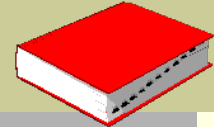
$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_{\text{A}} [\text{H}_3\text{O}^+] - C_{\text{HA}} K_{\text{A}} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-10^{-2,1} \pm \sqrt{(10^{-2,1})^2 + 4 \cdot (10^{-3,1})}}{2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0245 \text{ mol/L};$$

$$\text{pH} = -\log 0,245 = 1,61$$



ЗАПОМНЕТЕ!

- ✓ Обикновено са приложими формулите за слаби еднопротонни киселини и основи - това е в сила, ако двете степенни константи K_1 и K_2 се различават поне с 10^3 !
- ✓ рН зависи от концентрацията на разтвореното вещество и от първата степенна константата $K_{a_1}(K_{b_1})$
- ✓ Опростяванията са основани на изключване от общото уравнение на пренебрежимо малки членове на уравнението
- ✓ За основи – концентрацията на основата и K_{b_1} са свързани с рОН!

4.4. pH в разтвори на СОЛИ

1. Соли на СИЛНИ киселини и СИЛНИ основи – NaCl



Na⁺ и Cl⁻ йони не реагират с вода.

Разтворът е НЕУТРАЛЕН. pH=7

3. Соли на СИЛНИ киселини и СЛАБИ основи

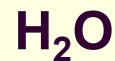


Разтворът има КИСЕЛ характер.
pH<7

2. Соли на СЛАБИ киселини и СИЛНИ основи – KCN

KOH - силна основа;

HCN – слаба к-на



K⁺ не реагират с вода



ХИДРОЛИЗА

Получават се OH⁻ йони. Разтворът има е ОСНОВЕН характер.

pH>7

4. При соли на слаби киселини и слаби основи, pH на разтвора има се определя от ПО-СИЛНИЯ от двата протолита (с висока константа). Ако протолитите са равни по сила, разтворът е неутрален.

Какво трябва да запомните от тази лекция!

- Каква е връзката между константи на киселинност и основност в спрегнатата киселинно-основна двойка и константата на разтворителя
- Как се изразяват p -функциите на константите
- Как се изразяват общите и степенни константи на полипротонни киселини и поливалентни основи
- Как се променя силата на киселините, получени при степенно депротониране
- Константи на основност на поливалентни основи
- Как се променя силата на основите при степенно протониране
- Как се определя посока на протичане на киселинно-основните реакции
- От кои величини зависи изчисляването на pH в разтвори на протолити
 - силни киселини и основи
 - слаби киселини и основи
 - полипротонни киселини и поливалентни основи

Какво ще разгледаме в тази лекция?

1. Буферни разтвори – свойства, равновесие, буферен капацитет
2. Термодинамична оценка на силата на протолитите
3. Фактори, влияещи върху силата на протолитите
4. Вътрешно молекулни фактори
 - Полярност и здравина на връзката
 - Индукционен ефект
 - Резонансен (мезомерен) ефект
 - Вътрешно-молекулни водородни връзки
5. Общи тенденции при влияние на вътрешно молекулни фактори в/у K_a и K_b

1. Буферни разтвори

Буферите са разтвори, които запазват почти постоянна стойност на рН при добавяне на киселини или основи.

При смесване на **СЛАБА КИСЕЛИНА С НЕЙНА СОЛ** и двата протолита съдържат **ОБЩ ЙОН**



Подтисната е дисоциацията на **HA**, защото солта внася продукт на р-ята.

Legend:

- CH₃COO⁻ (green square)
- CH₃COOH (blue circle)
- H₃O⁺ (red dot)

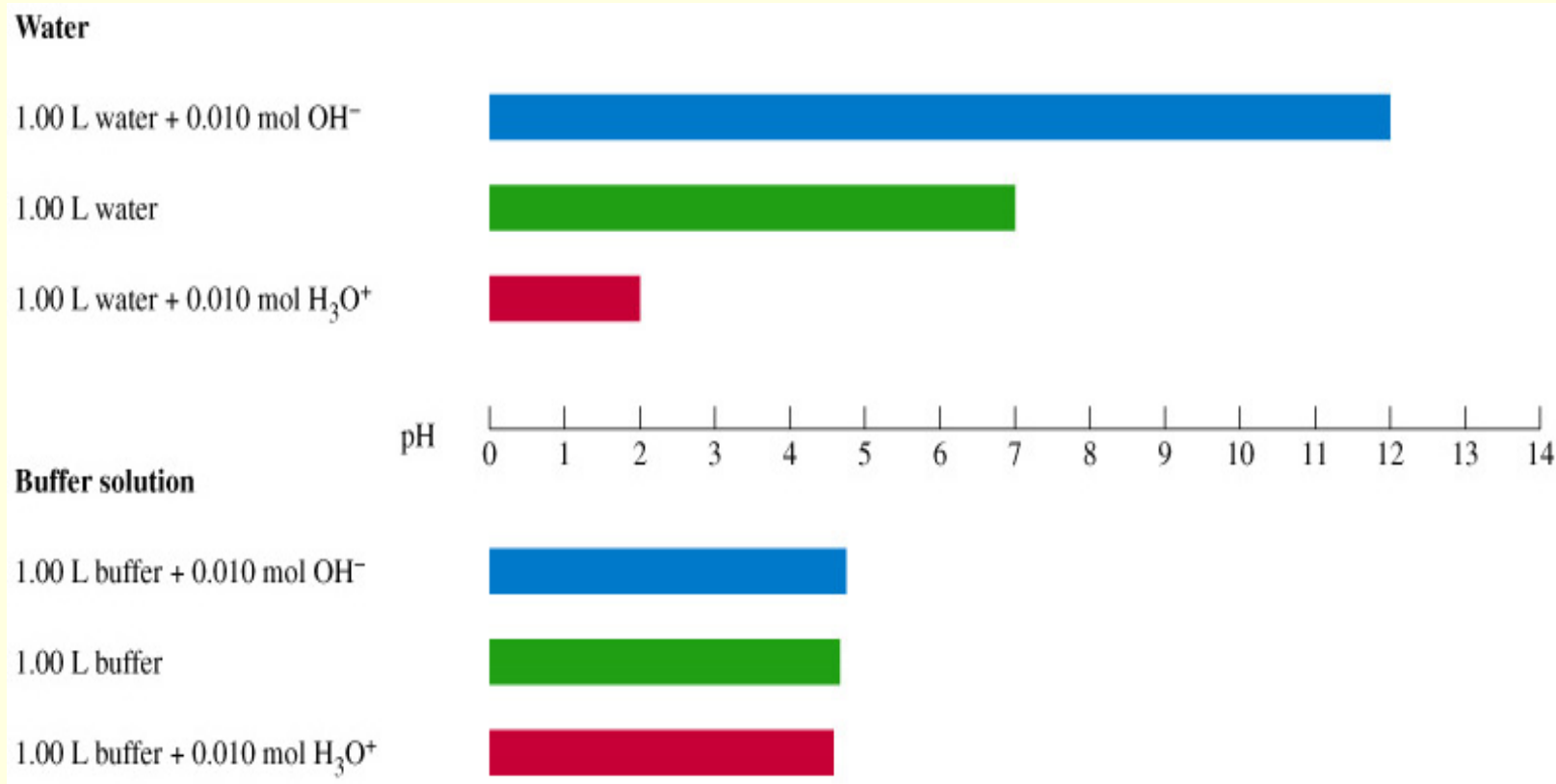
pH = 2,37 (left beaker)

pH = 4,75 (right beaker)

1.0 M CH₃COOH

1.0 M CH₃COOH +
1.0 M CH₃COONa

1.1. Буфери - свойства



pH на буферните разтвори остава постоянно при:

- ✓ разреждане
- ✓ добавяне на киселина
- ✓ добавяне на основа

**В известни
границы!!!**

1.2. Изразяване на равновесие в буферни разтвори

Ако за сместа оцетна киселина + натриев ацетат е известно, че: $C_{HA} = 1 \text{ mol/l}$; $C_{MA} = 1 \text{ mol/l}$; $K_a = 10^{-4.75}$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- ✓ В присъствие на солта, дисоциацията на слабата к-на е затруднена
- ✓ Реакцията е изместена надясно, към CH_3COOH
- ✓ Следователно:
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{HA}$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{MB}$

Тогава, замествайки в израза за K_a получаваме:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{MA}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{MA}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 4,75$$

1.2. Изразяване на равновесие в буферни разтвори

➤ Ако към буферния разтвор добавим 0,1 mol/l HCl



В излишък на H_3O^+ :

✓ Концентрацията на аниона намалява $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{MB}} - 0,1 = 0,9$

✓ Конц. на целите молекули нараства $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{HA}} + 0,1 = 1,1$

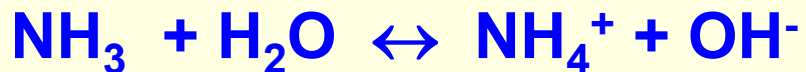
Тогава:
$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{HA}} + 0,1}{C_{\text{MA}} - 0,1} = 4,75 - 0,087 \quad \text{pH} = 4,66$$

➤ Ако към буферния разтвор добавим 0,1 mol/l NaOH

Тогава:
$$\text{pH} = \text{pK}_a - \lg \frac{C_{\text{HA}} - 0,1}{C_{\text{MA}} + 0,1} = 4,75 + 0,087 \quad \text{pH} = 4,84$$

1.2. Изразяване на равновесие в буферни разтвори

За буфери от **СЛАБА ОСНОВА И НЕЙНА СОЛ**, аналогично може да се изведе:



$$pOH = pK_b - \lg \frac{C_{\text{основа}}}{C_{\text{сол}}}$$

$$pH = 14 - pOH$$

!!! Равновесието в буферни разтвори се поддържа от **СПРЕГНАТАТА КИСЕЛИННО-ОСНОВНА ДВОЙКА**, която **ЗАДЪЛЖИТЕЛНО ВКЛЮЧВА СЛАБ ПРОТОЛИТ**

- Спрегнатата киселина неутрализира добавените основи
- Спрегнатата основа реагира с добавените киселини

1.3. Буферен капацитет

Съществува количествено ограничение в способността на буферния разтвор да поддържа постоянна стойност на рН

Когато се изчерпи един от компонентите на спрегнатата двойка буферното действие се губи.

БУФЕРЕН КАПАЦИТЕТ (β) оценява способността на буфера да запазва постоянно рН

$$\beta = \frac{n}{\Delta pH}$$

Дефинира се с броя молове (n) добавена силна киселина (или основа), които водят до промяна в рН на буфера с 1

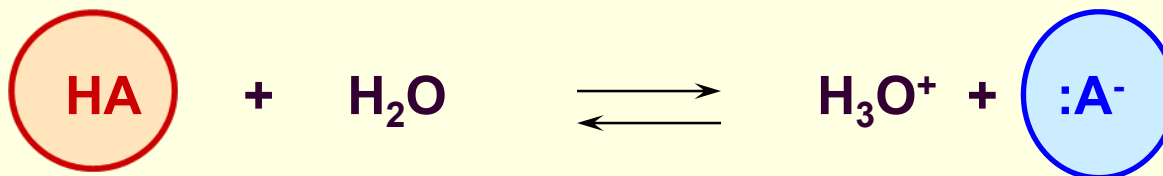
Буферният капацитет зависи от концентрациите на двете спрегнати частици и от отношението им

Стабилни буфери с висок капацитет се получават когато компонентите са:

- ✓ **С високи концентрации**
- ✓ **В еквимолно отношение ($C_{\text{НА}}/C_{\text{МА}}=1$)**

$$pH_{\text{буфер}} = pK_a$$

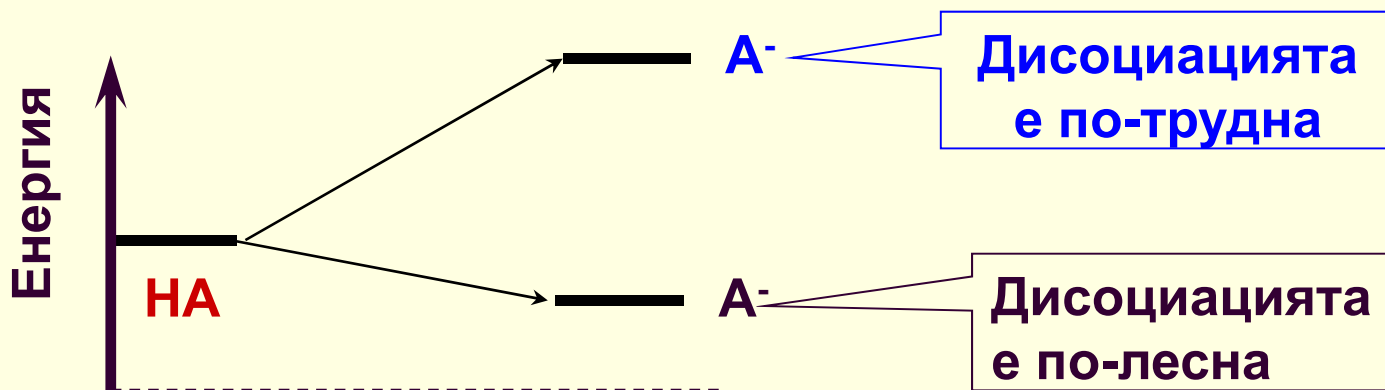
2. Термодинамична оценка на силата на протолитите

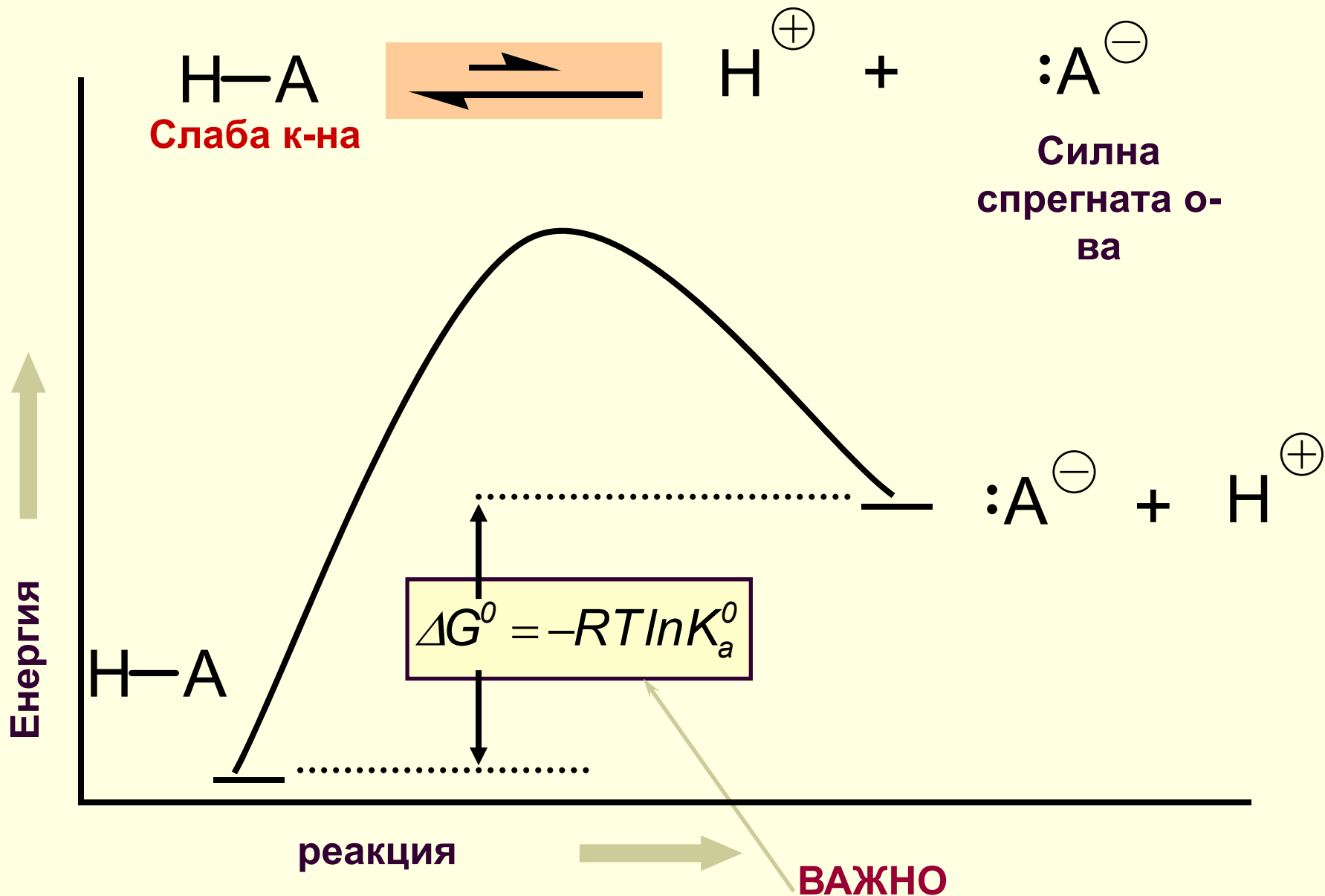
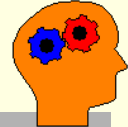


Във вода всички киселини дисоциират с отделяне на H_3O^+ и на **спрегнатите си основи!**

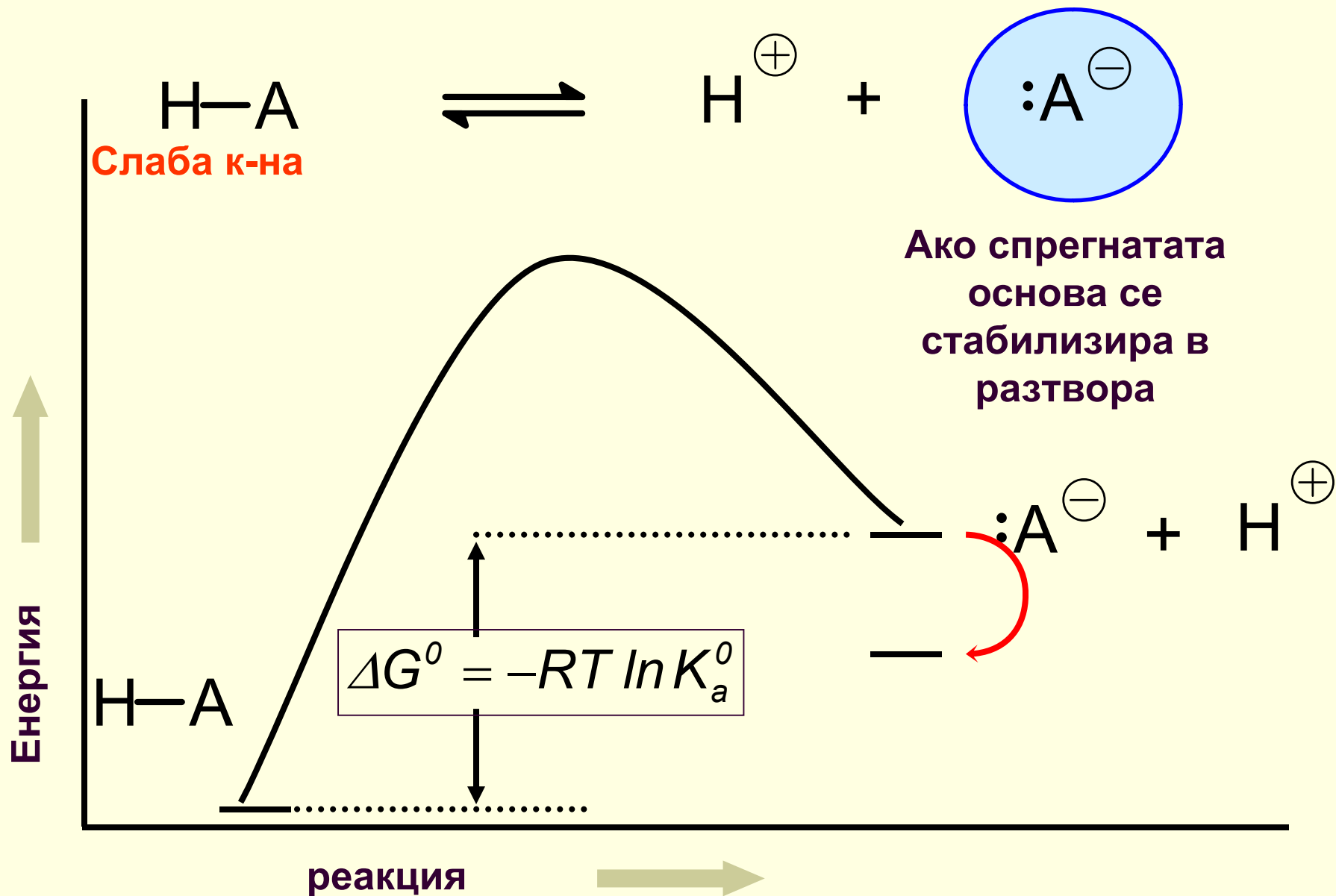
Следователно разликата между силна и слаба киселина е:

- ✓ в стабилността на получената спрегната основа
- ✓ в здравината на връзката Н-А

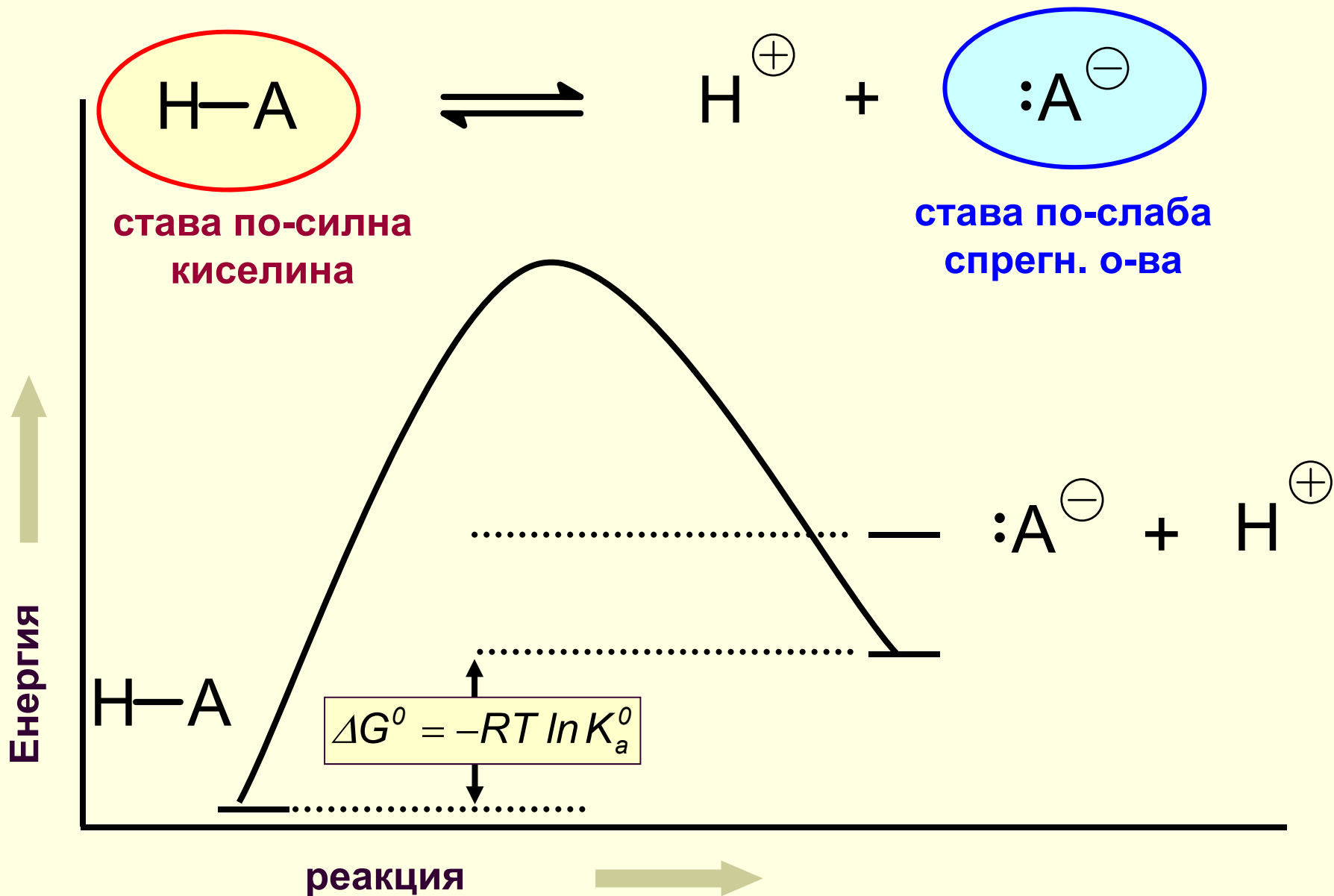




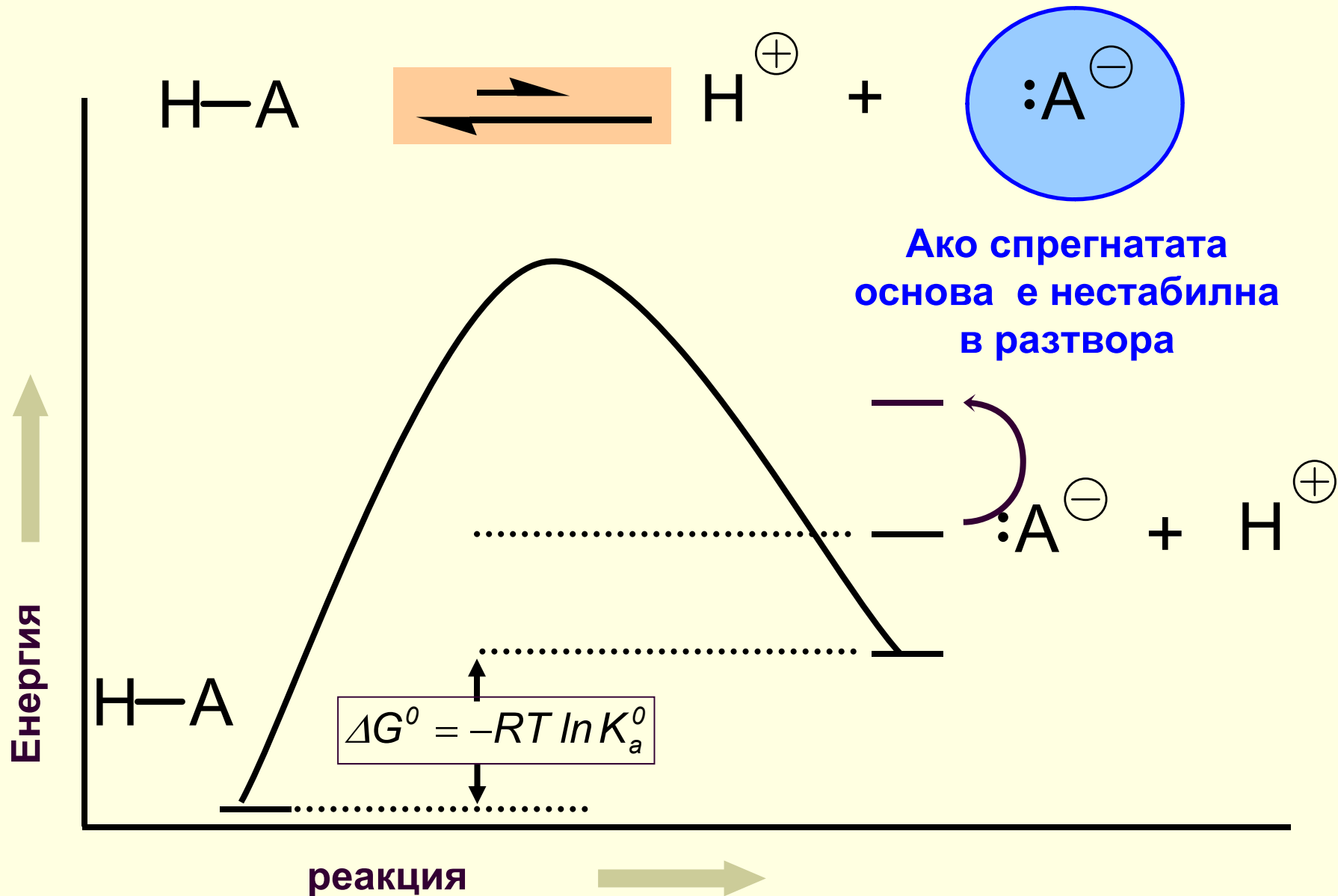
Влияние на стабилизацията на аниона върху K_a



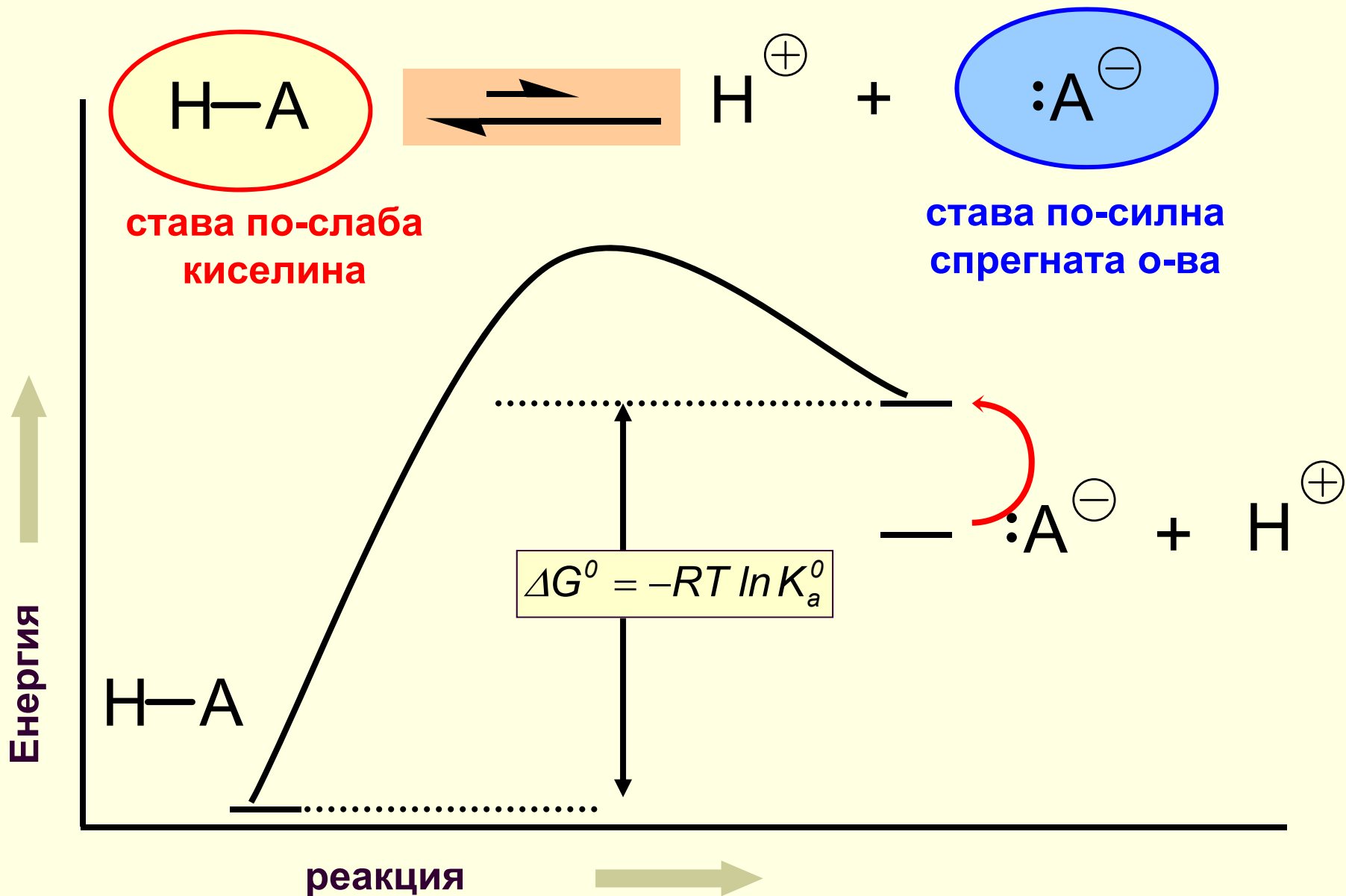
Влияние на стабилизацията на аниона върху K_a



Влияние на дестабилизацията на аниона върху K_a



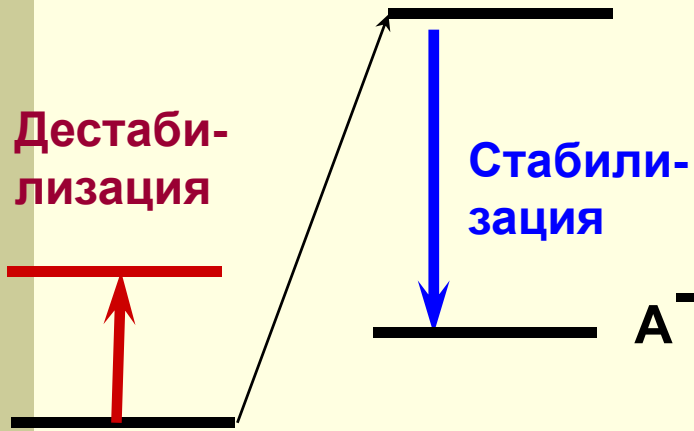
Влияние на дестабилизацията на аниона върху K_a





3. Фактори, влияещи върху силата на протолитите

Факторите, които способстват за промяна в енергетичното състояние на A^- и HA ще влияят върху силата на протолитите



HA

A^-

Стабилизацията на спрегн. о-ва ще увеличава силата на киселината

Дестабилизацията на молекулата на HA също ще увеличава силата на киселината

Вътрешно-молекулни фактори (Състав и строеж на протолита)

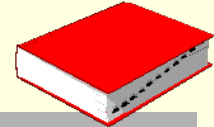
1. Полярност на връзката
2. Здравина на връзката
 - ✓ Индукционен ефект
 - ✓ Резонансен ефект
 - ✓ Хибридизация

3. Вътрешно молекулни Н-връзки

Външни фактори

1. Йонна сила на средата
2. Температура
3. Разтворител

4. Вътрешно-молекулни фактори



➤ Полярност и здравина на връзката

Електроотрицателността на атома, свързан с протон в киселините, определя полярността и здравината на връзката.

Влиянието на електроотрицателността може да се предава и от близки атоми и групи не участващи във връзката - ИНДУКЦИОНЕН ЕФЕКТ

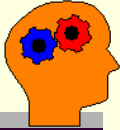
➤ Делокализация на връзката

ефект на спрежение - РЕЗОНАНСЕН (МЕЗОМЕРЕН) ЕФЕКТ

Молекули, съдържащи спрегнати двойни връзки са способни да предават електростатичното влияние по цялата спрегната система. Това води до делокализация на заряда и влияе върху силата на протолитите

➤ Образуване на **ВЪТРЕШНО МОЛЕКУЛНИ ВОДОРОДНИ ВРЪЗКИ**

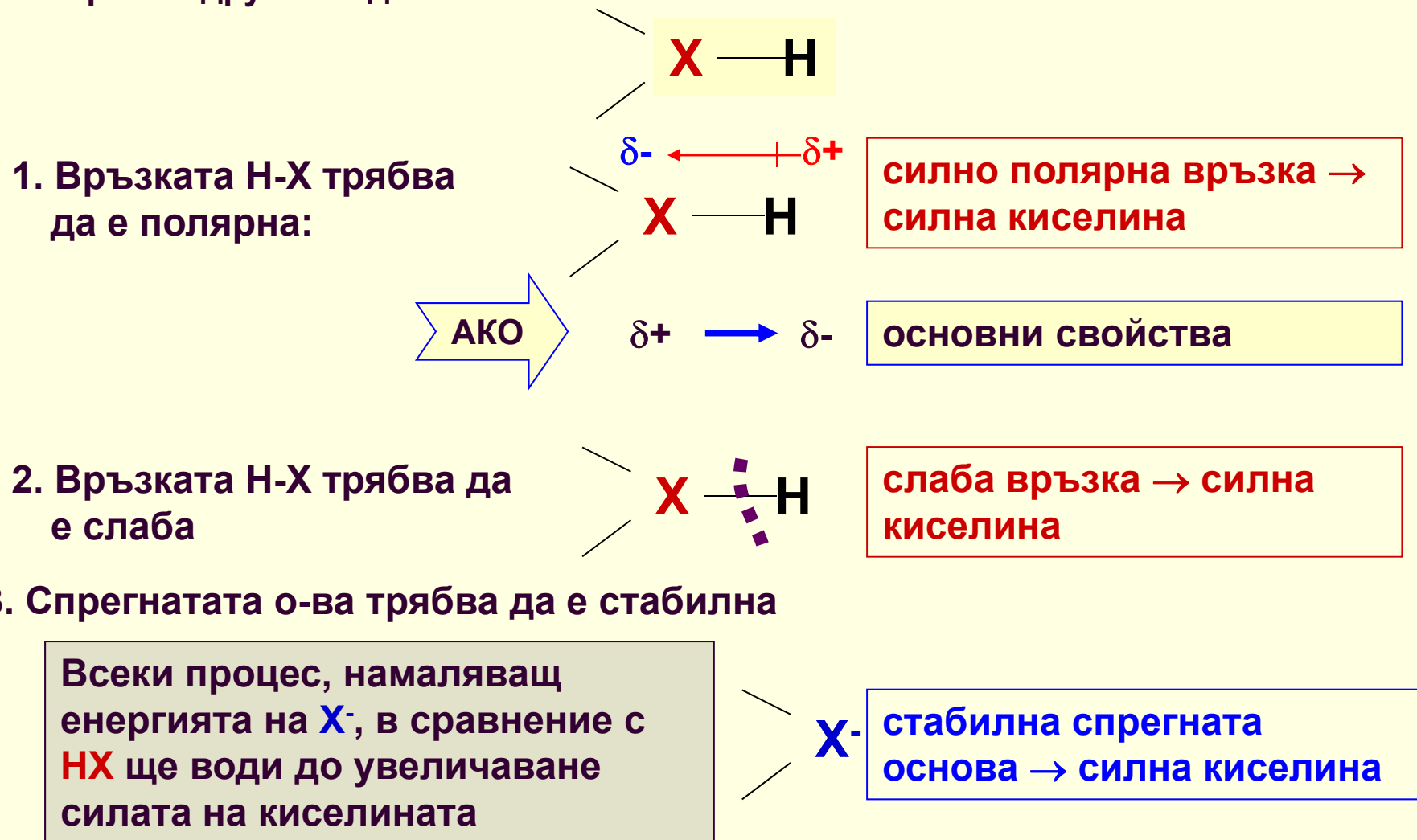
Формирането на водородни връзки между групата, обуславяща киселинно-основните свойства и други групи в същата молекула я стабилизират и подтискат проявата на киселинно-основните свойства

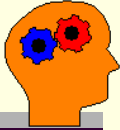


4. Вътрешно-молекулни фактори

Киселинно-основно поведение и химична структура

Киселината съдържа в молекулата си поне 1 водороден атом (протон), свързан с друг съседен атом **-X**

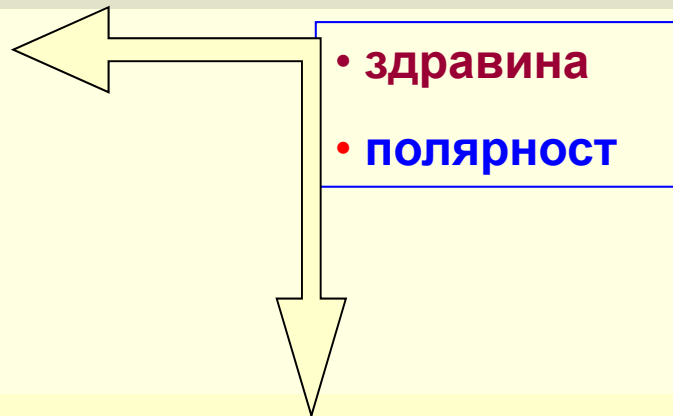




4.1. Полярност и здравина на връзката

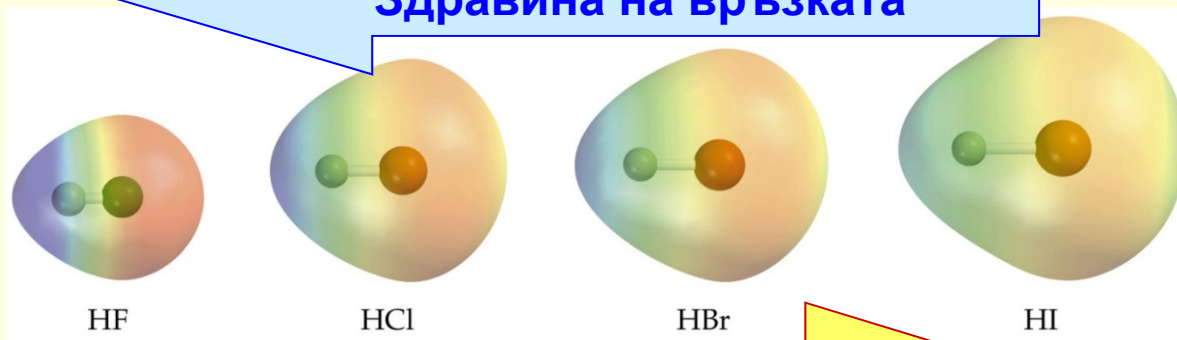
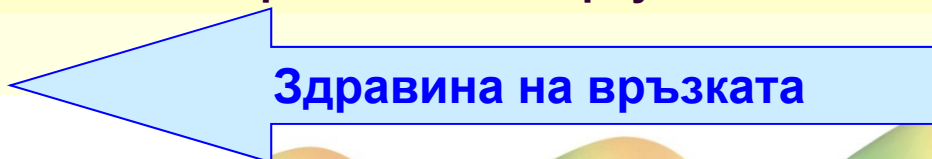
1) Във всяка група от периодичната система (с увеличаване на периода):

- ✓ атомният радиус - **нараства**
- ✓ електроотрицателността - **намалява**

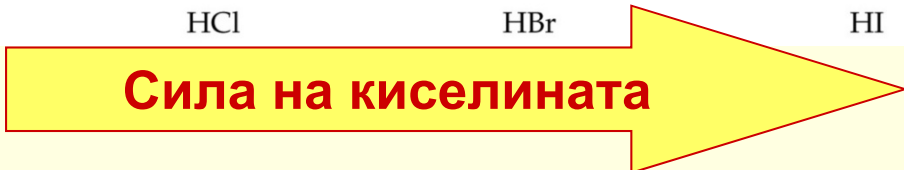


	HF	HCl	HBr	HI
(nm)	136	< 181	< 195	< 216
(kJ/mol)	567	> 431	> 366	> 299

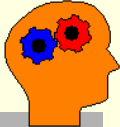
Как ще повлияе връзката **H-X** върху силата на халогеноводородните киселини?



Подредете **HX** киселините в ред на нарастване на тяхната сила?



	HF	HCl	HBr	HI
K_a	6.6×10^{-4}	< $\sim 10^6$	< $\sim 10^8$	< $\sim 10^9$



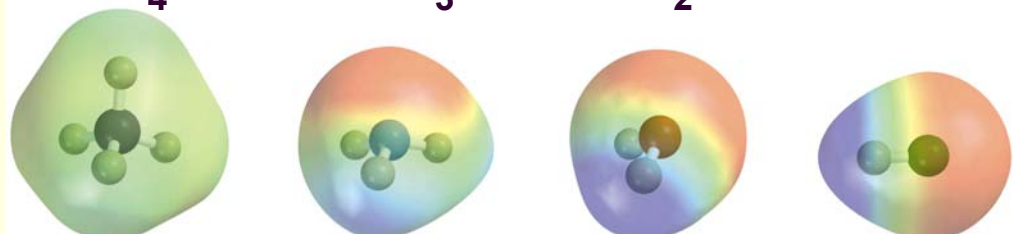
4.1. Полярност и здравина на връзката

2) Във всеки период (с увеличаване на атомния номер):

- ✓ атомният радиус **намалява**
- ✓ електроотрицателността (EN) **нараства**

EN 0.4 < 0.9 < 1.4 < 1.9

 CH₄ NH₃ H₂O HF



Как ще се повлияе връзката **H-X** за елементите от II период?

Група	4A	5A	6A	7A
Период 2	CH ₄ няма к-о св-ва	NH ₃ Слаба основа	H ₂ O Амфо- лит	HF Слаба к-на
Период 3	SiH ₄ няма к-о св-ва	PH ₃ Слаба основа	SH ₂ Слаба к-на	HCl Силна к-на

- здравина
- полярност

Сила на к-ната расте

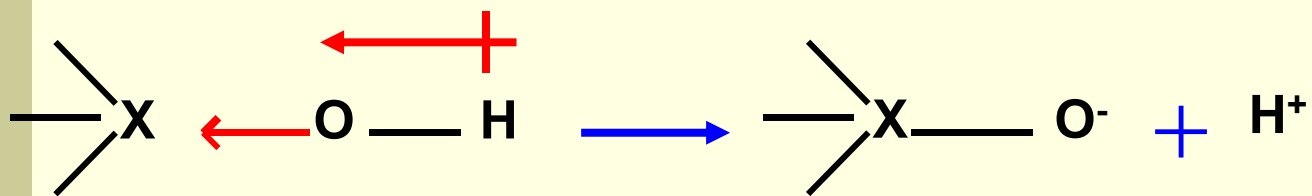
Сила на киселината расте



4.2 Индукционен ефект

Върху полярността и здравината на връзката влияят и СЪСЕДНИ атоми или групи (заместители) - ИНДУКЦИОНЕН ЕФЕКТ

Този ефект обяснява силата на оксо-киселините на халогените (XOH)

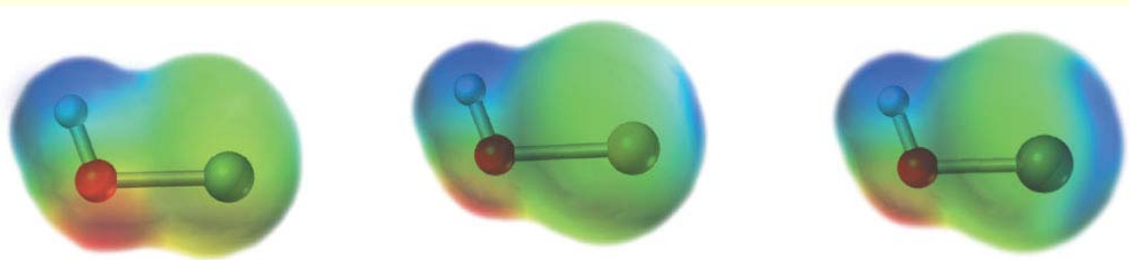


HOCl

HOBr

HOI

Съседни електроотрицателни атоми (P, S, X) притеглят електронна плътност и засилват поляризацията на O-H връзката



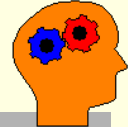
$K_a: 3,5 \cdot 10^{-8}$

$2,5 \cdot 10^{-9}$

$2,3 \cdot 10^{-11}$

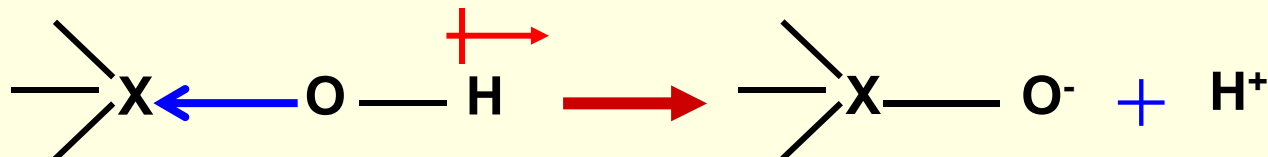
EN:	3	2,8	2,5
	Cl	Br	I

С увеличаване на електроотрицателността на съседните атоми индукционният ефект се засилва – силата на киселината нараства!

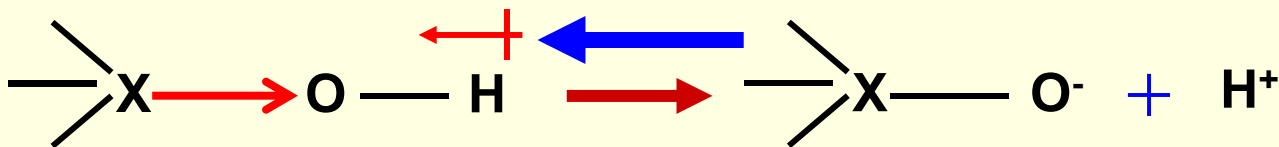


➤ Според посоката на въздействие, индукционните ефекти се определят като **ОТРИЦАТЕЛЕН** и **ПОЛОЖИТЕЛЕН** :

✓ Ако атомът **X** е с висока електроотрицателност, той притегля електрони и засилва полярността на O-H, следователно Ка расте
Индукционният ефект е **ОТРИЦАТЕЛЕН (-I)**



✓ Ако атомът **X** е с ниска електроотрицателност, той отдава електрони и намалява полярността на O-H, съответно и Ка намалява
Индукционният ефект е **ПОЛОЖИТЕЛЕН (+I)**



Видове индукционни ефекти при някои типични заместители

Индукционен ефект	Заместител (X)
- I	-F, -Cl, -Br, -NO ₂ , -N ⁺ R ₃ , -CHO, -CN, -COOH,
+I	Me ⁿ⁺ , -O ⁻ , -CH ₃ , -CH ₂ R, -CHR ₂ , -CR ₃ , -NH ₂

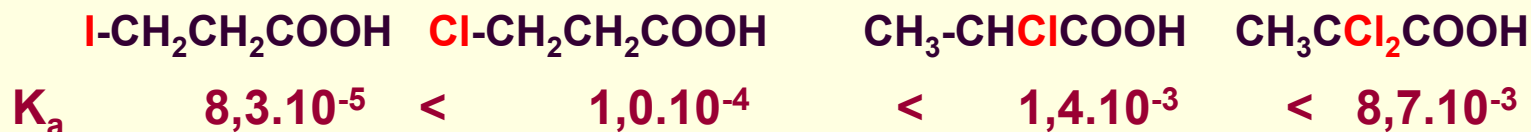


Индукционният ефект се засилва ако:

- Се увеличи броят на индукционно влияещите групи
- Групите са по-близо разположени до О-Н връзката

Примери:

1. С увеличаване броя на електроотрицателните атоми заместители и приближаването им до -COOH групата при карбоксилни киселини **Ка** расте



2. Подредете следните аминокиселини в ред на намаляване на Ka?



4

1

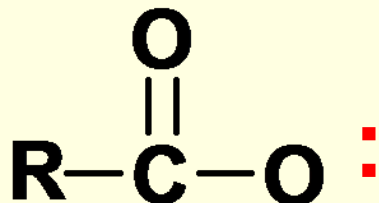
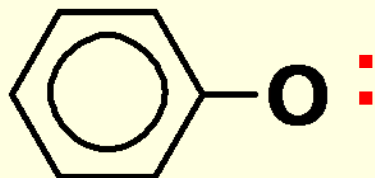
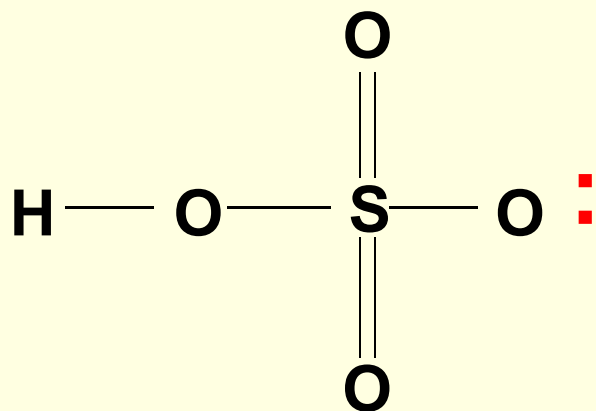
2

3

NH₂-има +I → ще намалява силата на киселината



Много минерални оксо-киселини и карбоксилните к-ни съдържат двойни връзки, близко разположени до О-Н групата



Електроните от спрегнати двойни връзки са чувствителни към електростатично въздействие
Предаването на електростатично въздействие чрез спрягане на двойни връзки се нарича **РЕЗОНАНСЕН** или **МЕЗОМЕРЕН ЕФЕКТ**

Резонансът се предава по-силно през 1 атом

Депротонирането на киселината създава електронна двойка, която се спряга с двойните връзки



4.3.1. Резонансен ефект - видове

Според посоката на въздействие, резонансните ефекти се определят също като **ПОЛОЖИТЕЛЕН** и **ОТРИЦАТЕЛЕН**:

- Ако **X** е свързан с група приемаща е⁻ плътност - полярността на О-Н се засилва - **Ка расте**. Резонансният ефект е **ОТРИЦАТЕЛЕН (-R)**
- Ако **X** е свързан с група отдаваща е⁻ плътност - полярността на О-Н намалява - **Ка намалява**. Резонансният ефект е **ПОЛОЖИТЕЛЕН (+R)**

Видове резонансни ефекти при някои типични заместители		
Резонансен ефект	Заместител (X)	Индукционен ефект
- R	-NO ₂ , -COOR, -CHO, -CN, -COOH,	- I
+R	-O ⁻ , -CH ₃ , -S ⁻ ,	+ I
	-F, -Cl, -Br ⁻ ,	- I

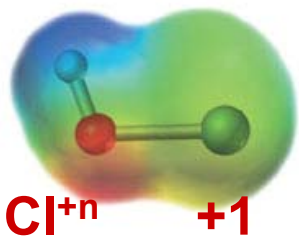
Общият ефект на заместители (атоми и групи) върху силата на портолити е сума от резонансно и индукционно влияние



➤ При минерални оксо-киселини:

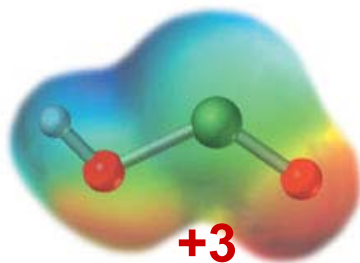
- ✓ **Индукционен ефект:** О-атоми (свързани с двойни връзки), привличат е⁻ плътност от централния атом, О-Н връзката се поляризира и отслабва.
- ✓ **Резонансен ефект:** Свободната е⁻ двойка от аниона на спрегнатата основа е разпределена между взаимодействащите си двойни връзки.

НСlО



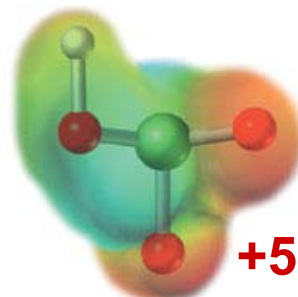
Cl⁺ⁿ +1

НСlО₂



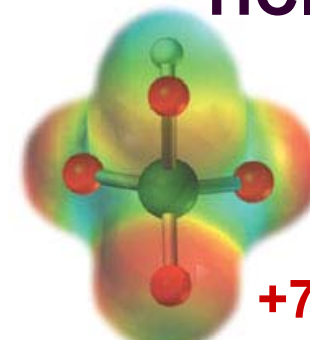
+3

НСlО₃



+5

НСlО₄



+7

K_a: 3,5.10⁻⁸

1,1.10⁻²

≈ 10³

≈ 10⁸

Правила за определяне сила на оксо-киселини:

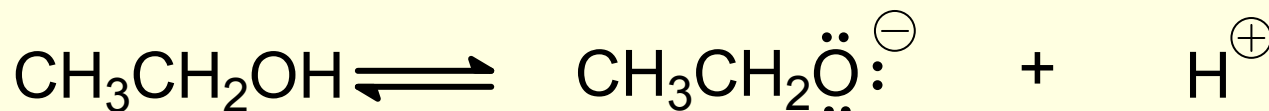
1. За к-ни с еднакъв брой ОН - групи и О атоми, **Ка нараства с увеличаване електроотрицателността** на
2. За к-ни с еднакъв централен атом **Ка нараства с увеличаване на броя О атоми** в молекулата.



➤ При органични съединения:

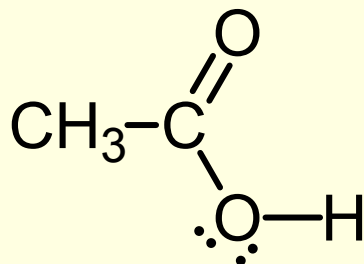
Кое съединение ще бъде по-силна киселина?

K_a



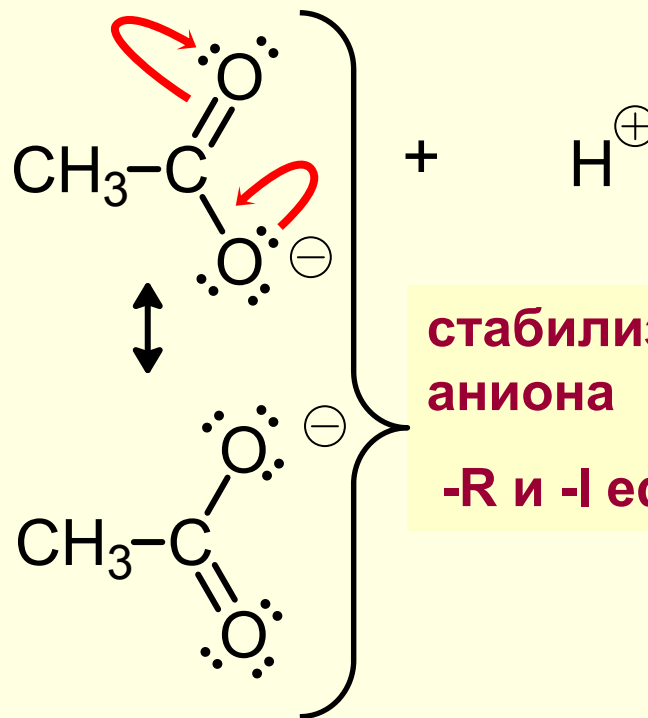
10⁻¹⁶

етанол



оцетна к-на

по-силна киселина



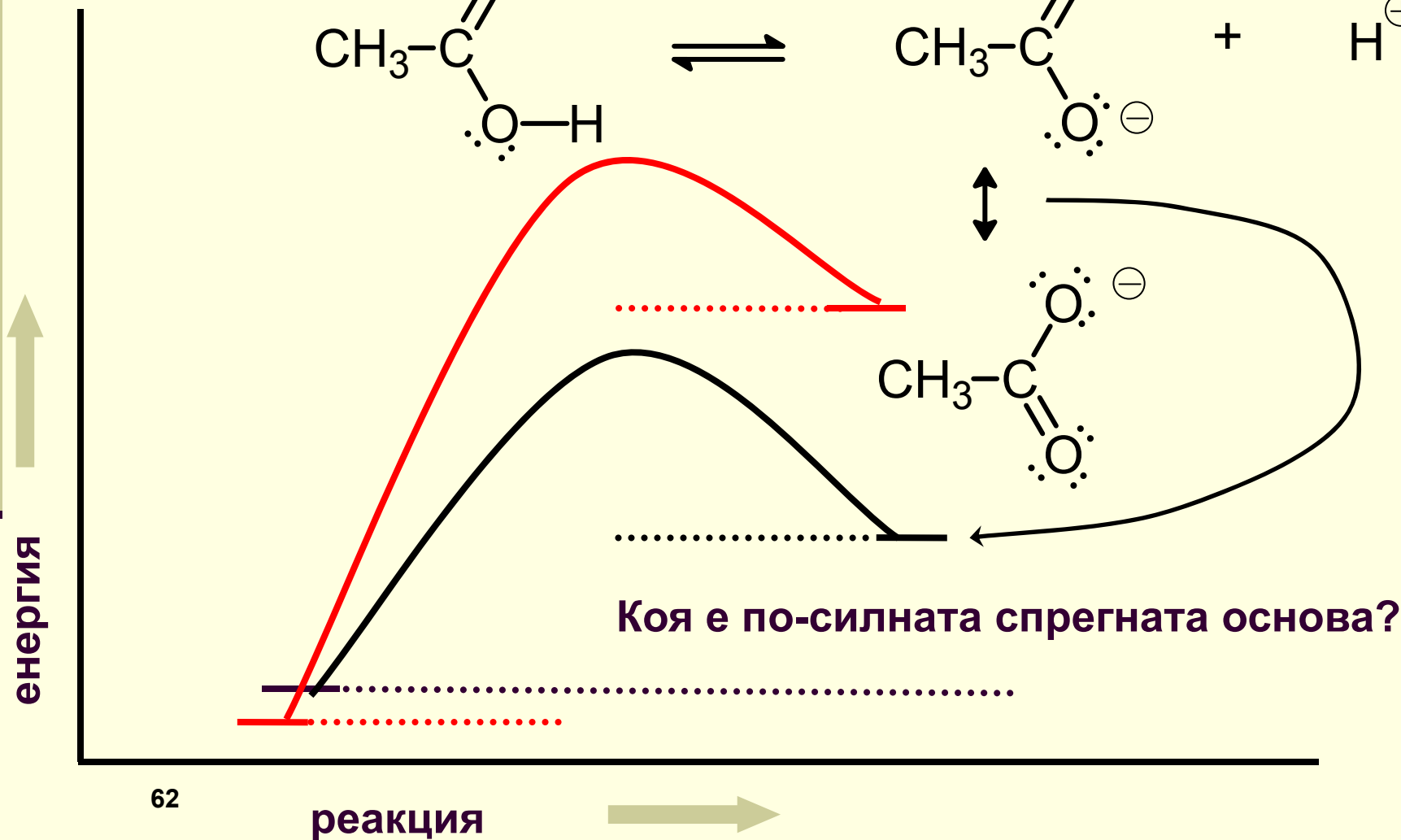
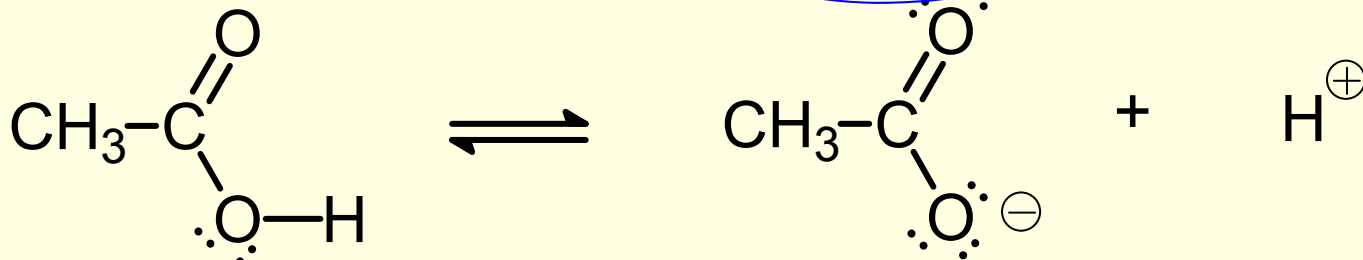
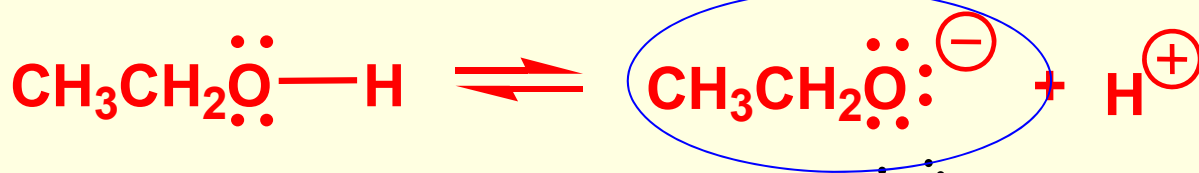
10^{-4.74}

стабилизиране на аниона

-R и -I ефекти

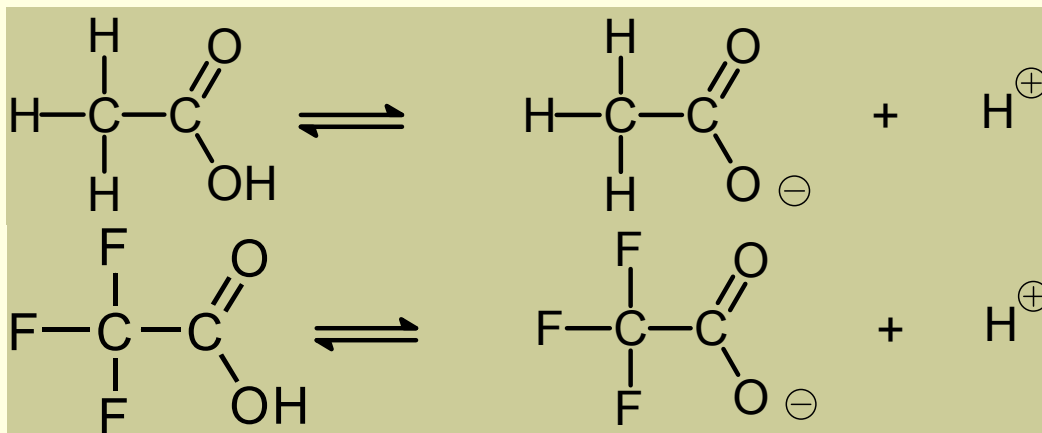


Как изглежда енергетичната промяна?





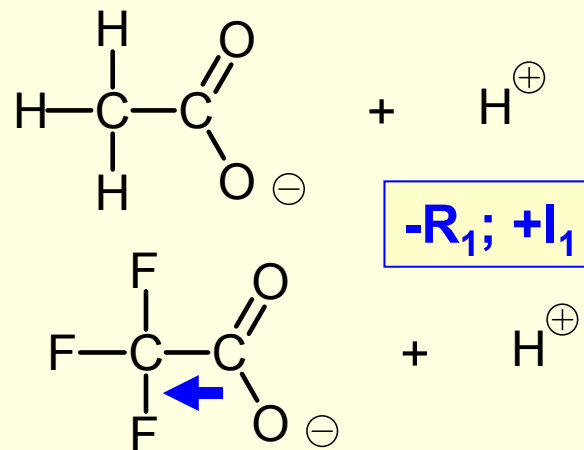
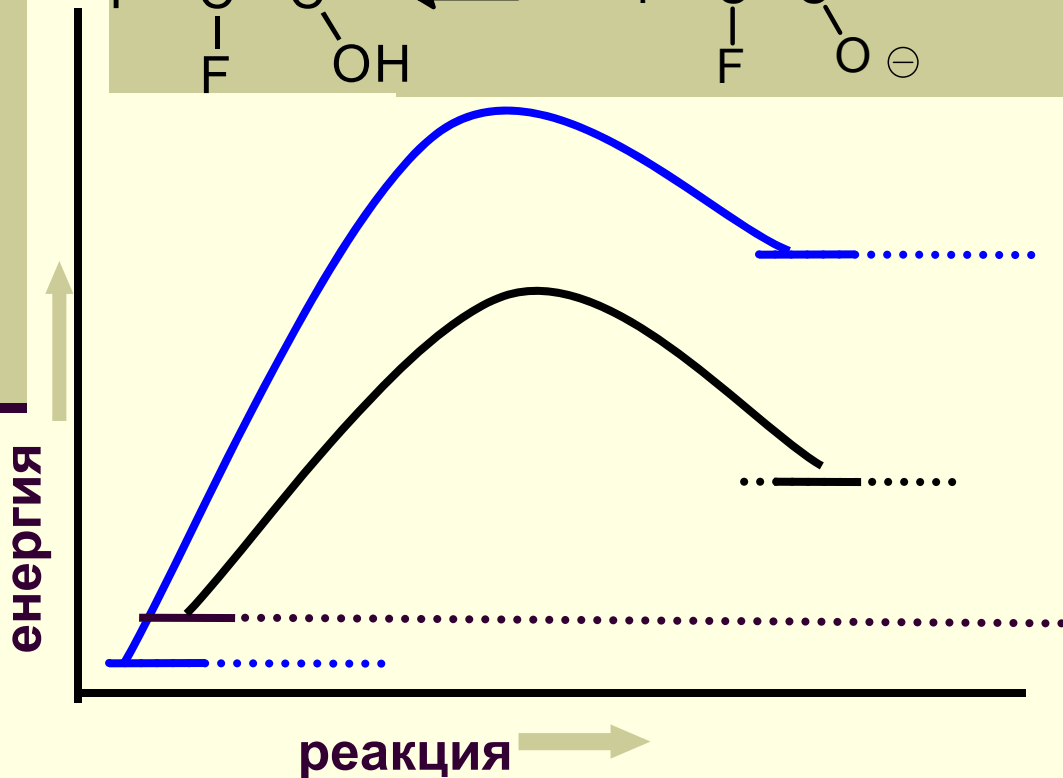
Предскажете коя от двете киселини ще бъде по-силна?



$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4.74}$

$K_a(\text{CF}_3\text{COOH}) = 10^{-0.23}$

по-силна к-на



$-R_1; +I_1$

$-R_2; -I_2$



4.5. Вътрешно-молекулни водородни връзки

Между $-NH_2$ и $-COOH$ може да се създаде вътрешно молекулна Н-връзка (типична за алфа-аминокиселини)

Н-връзката стабилизира молекулата!

ЗАТОВА!!

- ✓ Алфа-аминокиселините са слаби протолити!
- ✓ Аминокиселините са амфолити и са склонни да буферират р-ра!

При изчисляване на рН участват **двете константи** и концентрациите на **киселата** и **основна** форми

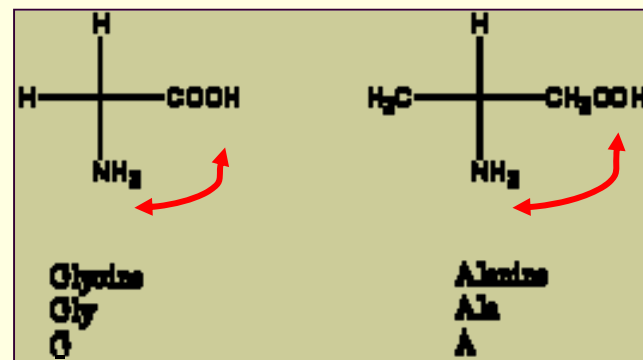
$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_a \cdot K_w}{K_b} \cdot \frac{[AH^+]}{[A^-]}$$

ако $[AH^+] = [A^-]$

$$pH_1 = \frac{1}{2}(14 + pK_a + pK_b)$$

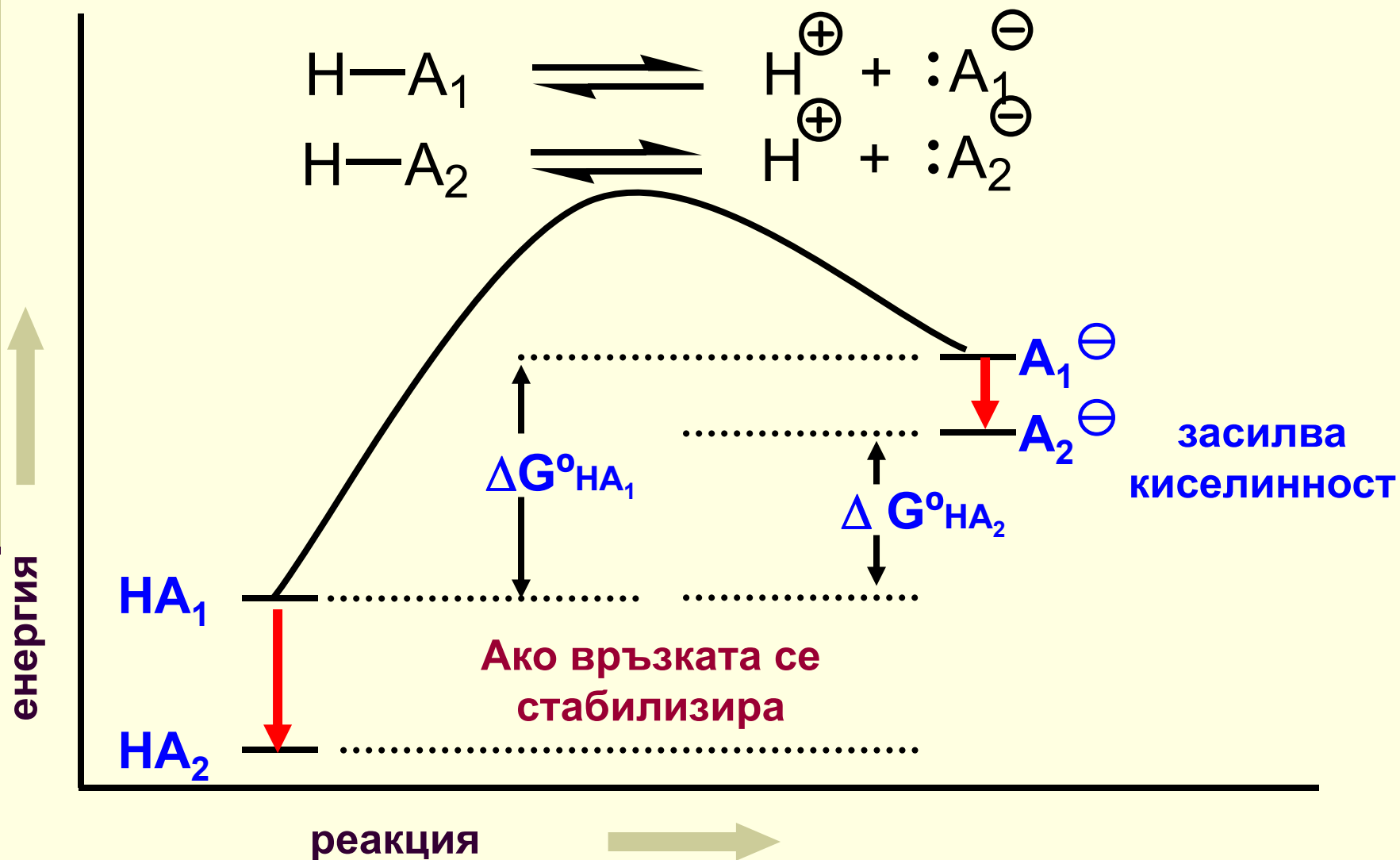
Стойността pH_1 се нарича **изоелектрична точка**. При нея киселинното и основното действие на аминокиселините са изравнени

Изоелектричната точка, се използва при анализ за идентификация на аминокиселините в ДНК и белтъци!

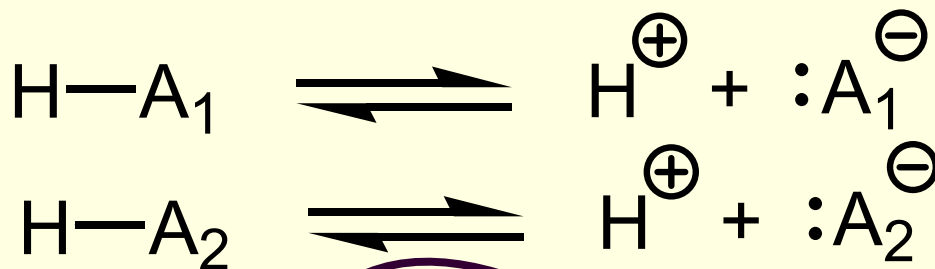


5. Общи тенденции при влияние на вътрешно молекулни фактори върху K_a

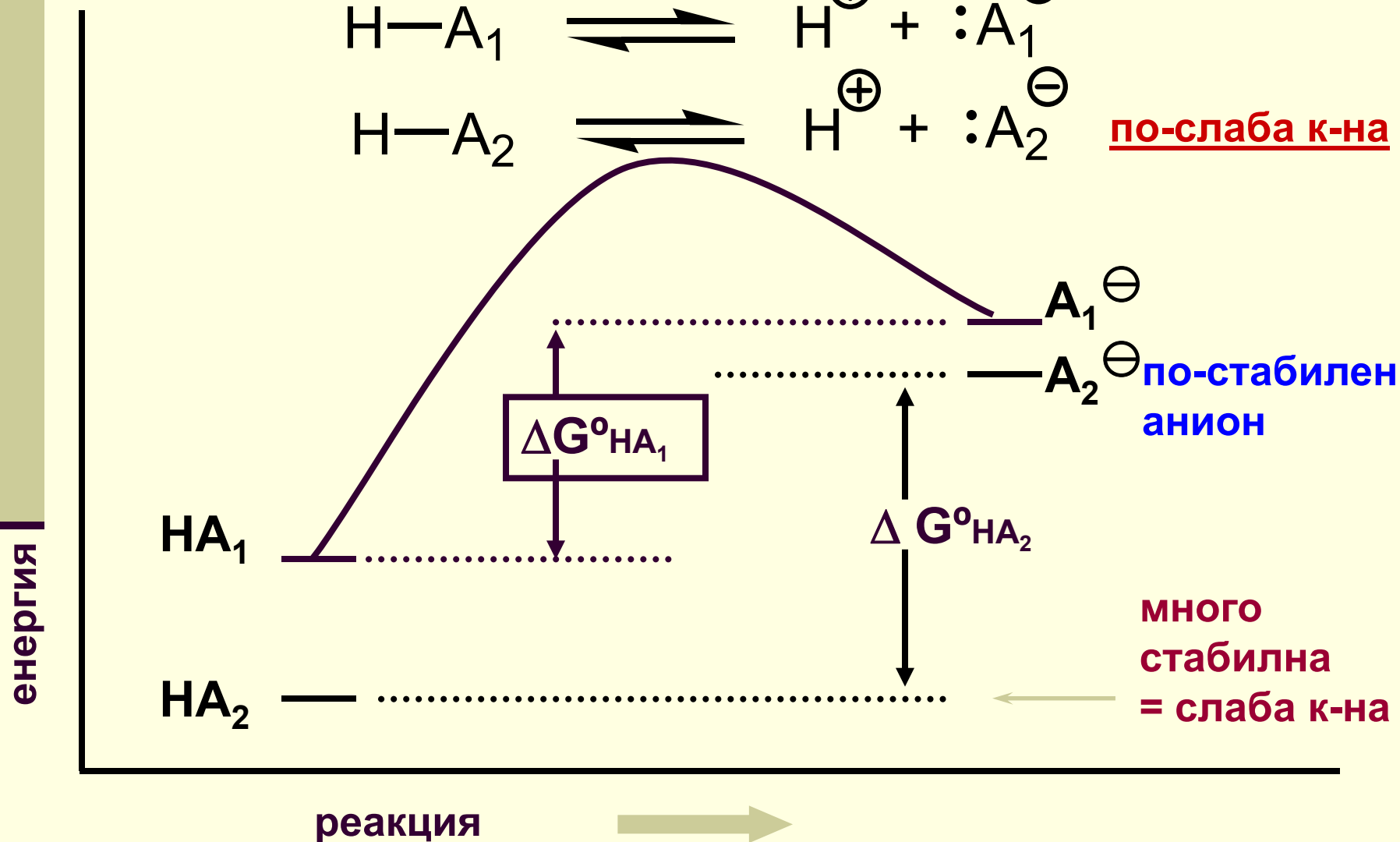
- ✓ **Стабилизирането на спрегнатата основа (A^-) увеличава K_a , ако здравината и полярността на връзката $H-A$ не се променя**



✓ Стабилизирането на молекулата HA , намалява K_a



по-слаба к-на



➤ Буферни разтвори

- ✓ какви са компонентите на буферния разтвор
- ✓ от какво зависи буферния капацитет

➤ Кои фактори, влияят върху силата на протолитите?

➤ Общи тенденции при влияние на вътрешно молекулни фактори върху силата на киселините