

Использование реакций кислотно-основного взаимодействия в анализе

Кисотно-основные реакции играют важную роль в различных областях химии. Направление и глубина протекания многих реакций, используемых в аналитической химии, зависит от величины рН.

1. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

Содержание понятий «кислота» и «основание» в процессе развития химической науки существенно менялось, оставаясь одним из основных вопросов химии. По теории Аррениуса - Оствальда кислотой называлось электронейтральное вещество, которое при растворении в воде диссоциировало с образованием иона водорода H^+ , а основанием - вещество, которое диссоциировало с образованием иона OH^- . Однако эти представления оказались не применимыми ко многим водным и неводным растворам. Например, в бензольных растворах HCl нельзя было обнаружить никаких ионов, в том числе и ионов водорода, однако металлы в этом растворе растворялись с выделением газообразного водорода, кислотно-основные индикаторы изменяли свой цвет так же, как под действием кислот, и т. д., т. е., несмотря на отсутствие ионов водорода, растворы проявляли свойства кислот. Недостатки теории Аррениуса-Оствальда сказывались и при применении ее к водным растворам некоторых соединений. Так, например, соли слабых кислот проявляли в водном растворе свойства оснований (Na_2CO_3 , KCN , Na_3PO_4), а кислые соли многоосновных кислот часто выступали как кислоты (NaH_2PO_4 , $KHSO_4$).

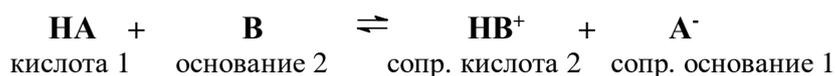
Более общей теорией кислот и оснований явилась протолитическая теория Бренстеда-Лоури (1923). В этой теории протон рассматривается как катион, не имеющий ни одного электрона. Соответственно, он имеет высокое напряжение электрического поля и, следовательно, не существует индивидуально, а только в виде сольватов. В протолитической теории кислотами называют вещества, способные отдавать протон другому веществу, а основаниями - вещества, способные принимать протон. Таким образом, **кислоты** рассматриваются как *доноры протонов*. **Основание** – это *акцепторы протонов*. По этому определению круг веществ, называемых кислотами и основаниями,

значительно расширился. Это могут быть как молекулы, так и ионы. Соединения, которые могут быть как кислотами, так и основаниями, называются *амфипротными* или *амфолитами*. Амфолитом является, например, вода, поскольку она может принимать протон и его отдавать, а также многие продукты ступенчатой диссоциации многоосновных кислот, как, например, HSO_3^- , HC_2O_4^- и т.д., которые могут и присоединять протон и отдавать его.

Примеры кислот и оснований согласно теории Бренстеда-Лоури

| | |
|------------------------------------|--|
| Незаряженные кислоты | $\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$; |
| Кислоты - катионы | $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$; |
| Кислоты – анионы | $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$; |
| Незаряженные основания | $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$; |
| Основания – катионы | $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{OH}^-$; |
| Основания – анионы | $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ |
| Амфолиты | $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$; |
| Частично депротонированные кислоты | HSO_4^- ; H_2PO_4^- |
| Аквагидрокомплексы металлов | $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}^+ + \text{ClO}_4^- \rightleftharpoons \text{HClO}_4$; |

Все реакции кислотно-основного взаимодействия по этой теории состоят в обратимом переносе протона от кислоты к основанию. Таким образом, отдельные реакции $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ и $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HB}^+$ в растворах неосуществимы, кислота может отдать протон только в присутствии акцептора протона. В результате такого процесса образуется пара новых частиц, одна из которых опять способна отдавать протон, а другая его присоединять. Таким образом, кислота оказывается в равновесии с *сопряженным основанием*, а основание - с *сопряженной кислотой*:



Существенным достоинством протолитической теории является учет влияния растворителя на процесс кислотно-основного взаимодействия. Свойства протолита не являются абсолютными, а проявляются при взаимодействии с растворителем. Так, в водной среде фенол проявляет слабые

кислотные свойства, в среде аммиачной воды фенол – сильная кислота, а в муравьиной кислоте – основание.

Диссоциацию кислоты HA в растворителе Solv можно представить схемой



Уравнение $\text{pK}_{\text{HASolv}} = A + B/\epsilon$ отличается от обычного выражения константы диссоциации кислоты наличием величины диэлектрической проницаемости в знаменателе. При рассмотрении диссоциации разных кислот в каком-то одном растворителе этот множитель при не слишком больших концентрациях кислоты остается одинаковым во всех системах, поэтому он обычно включается в константу. Однако при исследовании диссоциации кислот в разных растворителях активность растворителя имеет самостоятельное значение.

Связь $\text{pK}_{\text{HASolv}}$ кислоты с обратной величиной диэлектрической проницаемости растворителя была экспериментально установлена еще до появления теории Бренстеда-Лоури, как правило Каблукова-Нернста-Томсена. Линейная зависимость обычно соблюдается лишь в ряду растворителей близкой химической природы (например, в ряду спиртов). Были разработаны также другие теории кислот и оснований: теория сольвосистем, электронная теория Льюиса, теория Усановича и др.

2. Электронная теория Льюиса. Теория Усановича Электронная теория кислот и оснований Льюиса отвергает «культ протона». Она основывается на рассмотрении электронного строения частиц и не считает наличие водорода обязательным признаком кислоты. Кислотами, по Льюису, являются частицы с незаполненной внешней электронной оболочкой, а основаниями - частицы со свободной парой электронов. Таким образом, кислоты Льюиса (в литературе их часто называют сокращенно как L-кислоты) выступают как акцепторы электронной пары, а основания Льюиса - как ее доноры. Происходит обобществление электронной пары основания, что принципиально отличает реакции кислотно-основного взаимодействия от реакций окисления - восстановления, в которых окислитель полностью забирает себе электроны

восстановителя. Конечно, протон и в теории Льюиса остается кислотой, поскольку является акцептором электронов. К кислотам Льюиса в соответствии с определением относятся также катионы металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ и др., молекулы типа BF_3 , SO_3 , SnCl_4 , TiCl_4 и т. д. Многие реакции, которые по теории Льюиса следует называть реакциями кислотно-основного взаимодействия, известны как реакции образования координационных соединений, например:

$$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CuNH}_3^{2+}$$

Еще более общий характер, чем теория Льюиса, имеет *теория Усановича*. Кислотами он предложил называть вещества, способные отдавать любые катионы, в том числе протоны и другие электроположительные частицы, и присоединять любые анионы, а основаниями - вещества, способные отдавать анионы или другие электроотрицательные частицы, включая электроны, и присоединять протоны. Включение электрона в рассматриваемое определение сделало окислительно-восстановительные процессы частным случаем кислотно-основного взаимодействия, и это явилось предметом критики.

3. Кислотно-основные и некоторые другие свойства растворителей.

Химическая теория растворов Д. И. Менделеева рассматривает растворитель не только как среду, в которой протекает реакция, но и как непосредственного участника химического процесса. Как среда для протекания реакции растворитель обычно характеризуется диэлектрической проницаемостью. Как участника реакции кислотно-основного взаимодействия растворитель можно характеризовать его донорно-акцепторными свойствами по отношению к протону. Конечно, эти свойства не исчерпывают своеобразия и природу растворителя, поскольку существует еще и специфическое взаимодействие.

При классификации по донорно-акцепторным свойствам обычно выделяют протонные и апротонные растворители. *Протонные растворители* обладают донорно-акцепторными свойствами по отношению к протону, т. е. могут отдавать или принимать протон и таким образом участвовать в процессе кислотно-основного взаимодействия. *Апротонные растворители* не проявляют

кислотно-основных свойств и не вступают в протолитическое равновесие с растворенным веществом. Эта классификация в известной степени остается условной, так как большое значение имеет природа растворенного вещества. Например, обычно считающийся апротонным бензол в растворе амида натрия в аммиаке проявляет кислотные свойства. Однако для очень многих аналитически важных систем классификация вполне оправдывается.

Протонные растворители принято подразделять на кислотные (протогенные), основные (протофильные) и амфотерные (амфипротные). Для кислотных растворителей характерны протоно-донорные свойства, для основных - протоно-акцепторные, а амфотерные обладают и теми, и другими свойствами.

Протогенные (кислотные) растворители характеризуются четко выраженной склонностью к отдаче протонов. К этой группе растворителей относятся безводные муравьиная, уксусная, хлоруксусная, фторуксусная, серная, фосфорная и другие кислоты, гликоли и т. д. Однако отнесение того или иного растворителя к группе протогенных еще не говорит о том, что растворитель не может присоединить протон. У протогенных растворителей склонность к отдаче протона значительно превышает склонность к его присоединению. Например, такой типично протогенный растворитель, как CH_3COOH , ведет себя по отношению к H_2SO_4 как основание, т. е. присоединяет протон от серной кислоты. От амфотерных растворителей уксусная кислота и другие протогенные растворители отличаются явным преобладанием протоно-донорных свойств над протоно-акцепторными.

Основные растворители имеют четко выраженный основной характер, т. е. склонны к присоединению протонов. Типичными представителями протофильных растворителей являются NH_3 , NH_2OH , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCONH_2 , CH_3CONH_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ и др.

Амфотерные растворители проявляют слабо выраженный кислотно-основной характер, т. е. они являются более слабыми кислотами, чем протогенные, и более слабыми основаниями, чем протофильные. К

амфотерным растворителям относят воду, спирты, кетоны и др. Резкую границу между амфотерными и протогенными или протофильными растворителями провести трудно, так как на характер кислотно-основного взаимодействия и на направление процесса существенное влияние оказывают кислотно-основные свойства взаимодействующего партнера.

У *апротонных* растворителей отсутствуют явно выраженные протонно-донорные или протонно-акцепторные свойства. У них небольшая величина диэлектрической проницаемости и низкий или нулевой электрический дипольный момент. Растворенные вещества в апротонных растворителях заметно не диссоциируют, Апротонными растворителями являются бензол, хлороформ, тет-рахлорид углерода, сероуглерод, циклогексан и др.

К *апротонным* относятся также растворители, которые называют *полярными* или *диполярными апротонными* растворителями. У этой группы растворителей более высокая диэлектрическая проницаемость ($\epsilon > 15$) и электрический дипольный момент ($7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м и более). К ним относятся ацетон, нитрометан, диметилформамид, ацетонитрил, диметилсульфоксид и др. Кислотно-основные свойства этих растворителей выражены слабо, но все они сильно поляризованы. Помимо применения в аналитической химии диполярные апротонные растворители используют для проведения различных исследований в области кинетики, катализа, электрохимии и т. д., позволяя создавать наиболее благоприятные условия протекания реакций.

4. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей. По влиянию на кислотно-основные свойства растворенного вещества растворители подразделяют на *нивелирующие* и *дифференцирующие*. В нивелирующих растворителях сила некоторых кислот, оснований и других электролитов становится примерно одинаковой, а в дифференцирующих - разной.

Многие минеральные кислоты - хлорная, хлороводородная, бромоводородная, азотная и др. в водном растворе диссоциированы практически нацело с образованием H_3O^+ как продукта взаимодействия

кислоты с водой. Таким образом, вода оказывает нивелирующее действие на силу сильных кислот.

Очевидно, чем сильнее выражены протонно-акцепторные свойства растворителя, тем на более широкий круг кислот будет распространяться его нивелирующее действие. Например, жидкий аммиак, обладающий более сильными протофильными свойствами, чем вода, является нивелирующим растворителем не только для сильных, но и для слабых кислот. Аналогично объясняется нивелирующее действие протогенных растворителей по отношению к основаниям.

В *дифференцирующих* растворителях проявляются значительные различия в силе кислот, оснований и других электролитов. Многие кислоты и основания, полностью диссоциированные в водном растворе, существенно различаются по силе в дифференцирующих растворителях. Например, дифференцирующим эффектом по отношению к сильным кислотам обладает безводная (ледяная) уксусная кислота - константы диссоциации для соляной и хлорной кислот соответственно 10^{-7} и 10^{-4} . Это эффект дифференцирования.

Понятие о дифференцирующем растворителе не является абсолютным, так как для одной группы веществ растворитель может быть дифференцирующим, а для другой - нивелирующим. Например, жидкий аммиак является дифференцирующим растворителем по отношению к сильным основаниям, но нивелирующим по отношению к кислотам. Более универсальным дифференцирующим эффектом обладают диполярные апротонные растворители, под влиянием которых изменяется сила и кислот, и оснований. Таким образом, сила кислот и оснований в значительной степени определяется кислотно-основными свойствами растворителя. Чем более сильным основанием является растворитель, тем в большей степени диссоциируют в нем кислоты и тем в меньшей степени - основания. Наоборот, растворители с ярко-выраженными кислотными свойствами усиливают диссоциацию оснований и подавляют диссоциацию кислот. Иными словами, протогенный растворитель нивелирует различия в силе растворенных в нем оснований, но отчетливо

дифференцирует близкие по силе кислоты. Протофильный растворитель нивелирует силу кислот и дифференцирует основания.

5. Влияние диэлектрической постоянной растворителя. Если растворитель обладает высокой диэлектрической постоянной, более полярен, т.е. расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов большое, степень диссоциации протолита выше и кислота становится сильнее. Например, диэлектрическая проницаемость воды составляет 78, вода – сильнополярный растворитель, протолиты существуют в виде протонированных ионов, в среде ледяной уксусной кислоты (диэлектрическая проницаемость 7) протолит существует в виде ионных пар.

6. Влияние температуры раствора. Чем выше температура, тем больше сила кислоты, т.е. повышение температуры разрыхляет связь протона кислоты с растворителем за счет теплового движения, однако при дальнейшем увеличении температуры увеличивается броуновское движение, что ведет к затруднению диссоциации. Поэтому сначала наблюдается повышение кислотности, а затем она или стабилизируется, или понижается.



7. Автопротолиз. Важнейшей особенностью амфипротных растворителей является способность передачи протона от одной молекулы растворителя к другой. Измерениями электрической проводимости и другими методами было показано, что амфотерные растворители в очень небольшой степени диссоциированы. Например, вода диссоциирует по схеме: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Такие процессы, когда одна молекула проявляет протонодонорные свойства, а вторая – протоноакцепторные свойства, называют **автопротолизом**:



Катион, образующийся из молекулы растворителя (SH_2^+) называют ионом **лиония**, а анион S^- – ионом **лиата**. В любом растворителе самой сильной кислотой является ион лиония, а самым сильным основанием – ион лиата.

Характеристикой равновесия автопротолиза служит константа автопротолиза:

$$K_{SH}^0 = a_{S^-} \cdot a_{SH_2^+}$$

Несложно вывести очень полезное для расчетов уравнение, связывающее константу диссоциации кислоты HA , константу диссоциации сопряженного основания и константу автопротолиза растворителя SH .

$$K_{SH}^0 = K_{HA}^0 \cdot K_{A^-}^0$$

Это уравнение дает возможность, располагая одной из констант сопряженной кислотно-основной пары, которая есть в справочнике, рассчитать другую, которой в справочнике может и не быть.

Отрицательный десятичный логарифм константы автопротолиза, т.е. pK_{SH}^0 любого растворителя показывает протяженность шкалы рН в данном растворе. Так, показатель константы автопротолиза (pK_{SH}^0) для водных растворов – 14, для этанольных – 19, для растворов в жидком аммиаке – 33 единицы рК. При нагревании растворителя шкала рН уменьшается. ($pK_{H_2O}^0$ при $100^\circ C = 12$).

Ионное произведение воды. Константу автопротолиза для воды можно записать следующим образом:

$$K_{авт} = \frac{a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}^2} = a_{OH^-} \cdot a_{H_3O^+} = 10^{-14}.$$

Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$$K = ([H^+] \cdot [OH^-]) / [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 22^\circ C).$$

В знаменателе дроби – концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г.

$$[H_2O] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ молей, тогда } K = ([H^+][OH^-]) / 55,56 = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ - ионное произведение воды.}$$

$$\text{В чистой воде } [H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Таким образом, *ионное произведение воды* позволяет для любого водного раствора найти *концентрацию* OH^- по известной концентрации H^+ , и наоборот. При добавлении соляной кислоты, диссоциирующей в воде на ионы H^+ и Cl^- ,

концентрация ионов H^+ в растворе станет увеличиваться, а $[OH^-]$ – уменьшаться. Если к воде добавить щелочь, то концентрация $[OH^-]$ увеличится, а $[H^+]$ уменьшится. Концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ взаимосвязаны: чем больше одна величина, тем меньше другая, и наоборот.

Кислотность растворов обычно выражают через концентрацию ионов H^+ . В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ г-ион/л, в нейтральных $[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л, в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л.

Чтобы не писать числа с показателем степени, кислотность раствора часто выражают через отрицательный логарифм концентрации ионов водорода, называя эту величину **водородным показателем и обозначая ее рН**: $pH = -\lg[H^+]$.

То есть *водородный показатель рН – десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:*

Величина рН впервые была введена датским химиком С. Серенсоном. Буква «р» - начальная от датского слова *potenz* (степень), «Н» - символ водорода.

В кислых растворах $pH < 7$, в нейтральных $pH = 7$, в щелочных $pH > 7$.