

4 дәріс

Әртүрлі ерітінділердің рН-ын есептеу.

1. Күшті қышқылдар мен негіздер күшті электролиттерге жатады және толық протолизденеді. Сондықтан

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= C_{\text{HA}} \\ [\text{OH}^-] &= C_{\text{B}}\end{aligned}$$

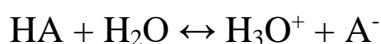
Мысалы, 0,01 моль/л HCl ерітіндісінде

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}} = 10^{-2}; \quad \text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2$$

0,01 моль/л NaOH ерітіндісінде

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 10^{-2}; \quad \text{pOH} = -\lg 10^{-2} = 2; \quad \text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 2 = 12$$

2. Әлсіз қышқылдар мен әлсіз негіздер сумен қайтымды протолиттік реакцияға қатысады



және термодинамикалық тепе-теңдік константасымен сипатталады

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

K_a – қышқылдық иондану константасы (немесе протолиздену), ол қышқылдың протондану қабілетін көрсетеді.

Әлсіз қышқылдардың протолиздену реакциясының тепе-теңдігі оңнан солға қарай ығысқан, сондықтан қышқылдың аз мөлшері гидроксоний ионына айналады да

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}}$$

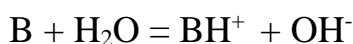
деп алуға болады (егер диссоциациялану дәрежесі $\alpha < 0,03$). Сонымен қатар константа теңдігінен көрініп тұрғандай

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{A}^-} \quad \text{яғни} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$$

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

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}}$$

Сол сияқты әлсіз негіздер үшін де ұқсас жағдайларда



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

K_b – негіздік иондану константасы.

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

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C_b = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_b$$

$$\text{ал } pH = pK_w - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_b$$

Көп протонды қышқылдар мен негіздер сатылап ионданады, бірақ бірінші сатысының иондану процесі басқа сатыларына қарағанда бірнеше есе жоғары дәрежеде жүреді. Егер $K_{a1}/K_{a2} \geq 1000$ болса, мұндай қышқылдарды бір протонды қышқыл деп қарастыруға болады. Сонда

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \lg C_{HA}$$

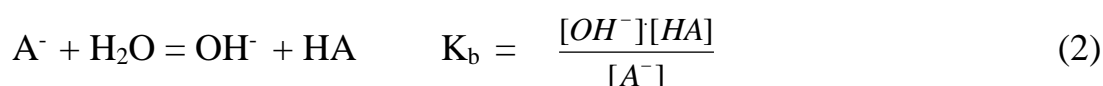
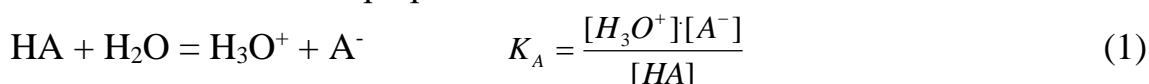
Егер әлсіз қышқылдар ерітіндісі өте сұйытылған болса, немесе қышқылдық (негіздік) константалардың мәндері үлкен болса, pH мәнін есептеу күрделенеді.

Буферлі жүйелердің pH-ын есептеу

Ерітінділердің pH мәндерін белгілі бір шамада сақтау үшін буферлі ерітінділер пайдаланады. *Буферлі ерітінділер* – бұл қосарласқан әлсіз қышқыл мен әлсіз негізден тұратын жүйелер, оларға күшті қышқыл немесе күшті негіз қосқан кезде және еретіндіні сұйылтқанда pH мәні сақталады.

Қосарласқан қышқылды-негіздік жұбы бар ерітінді екі конкурентті тепе-теңдікке байланысты қышқылдық, негіздік немесе нейтралды болуы мүмкін.

HA - әлсіз қышқыл мен A^- - негізі бар ерітіндіде (HA + NaA) келесі протолиттік тепе-теңдіктер орын алады:



Егер бірінші тепе-теңдік екінші тепе-теңдікке қарағанда оң жаққа көбірек ығысқан болса ($K_a > K_b$), ерітіндінің қышқылдығы (1)-ші теңдеумен анықталады:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} \quad [HA] \approx C_{HA}; \quad [A^-] \approx C_{A^-}$$

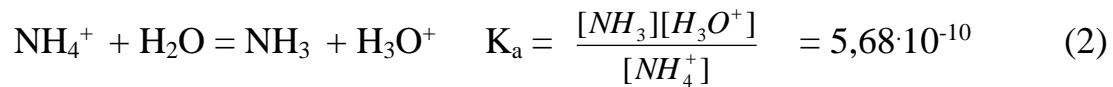
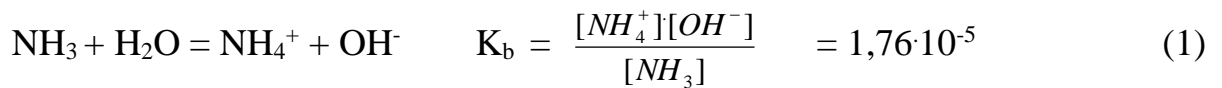
Сонда тепе-теңдікке қосарласқан қышқыл мен негіздің концентрацияларының орнына қышқыл мен тұздың жалпы концентрацияларын қойып есептеуге болады:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} ;$$

$$pH = pK_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$$

Сол сияқты әлсіз негіз бен қосарласқан қышқылы бар ерітіндісіндегі протолиттік реакцияларда





$$K_b > K_a$$

Сондықтан (1) тепе-теңдік басым болады да гидроксил-иондарының концентрациясы есептеледі:

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Буферлі жүйені сұйытқанда ерітінді құрамындағы компоненттердің концентрациялары бірдей өзгереді, олардың қатынасы тұрақты болып сақталады, сондықтан pH мәні өзгермейді. Сонымен қатар, буферлі ерітіндіге күшті қышқыл немесе күшті негіз қосылғанда да pH айтарлықтай өзгермейді. Буферлі жүйе *буферлі сыйымдылықпен* (\bar{u}) сипатталады, бұл 1 литр ерітіндінің pH-ын бірге өзгертуге ($\Delta \text{pH} = 1$)

жеткілікті күшті қышқылдың немесе сілтінің моль мөлшері:

$$\bar{u} = \pm \Delta \frac{n}{\text{pH}}$$

Буферлі жүйенің компоненттерінің концентрациялары неғұрлым жоғары болса, сыйымдылығы да соғұрлым жоғары болады, және сол компоненттердің қатынасы 1:1 тең болса ең жоғары буферлік сыйымдылығы бар ерітіндіні алуға болады.