



## ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

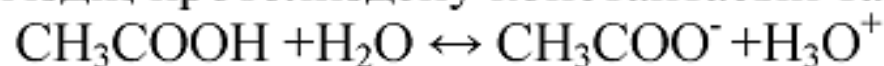
**Дәріс тақырыбы: МАТЕРИАЛДЫҚ БАЛАНС ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛДЫҚ ПРИНЦИПІ. ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ, КОНЦЕНТРАЦИЯЛЫҚ ЖӘНЕ ШАРТТЫ ТЕПЕ-ТЕҢДІК КОНСТАНТАЛАРЫ.**

Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының докторы,  
химия ғылымдарының кандидаты,  
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры

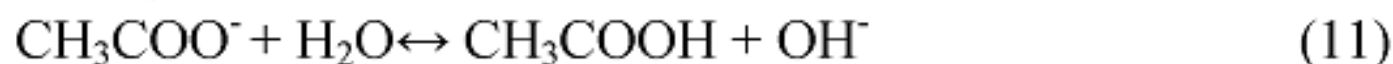
Белгілі ертіндіде қышқылдық константа мен қосарласқан негіздің негіздік константасының көбейтіндісі осы еріткіштің автопротолиздену константасына тең:

$$K_a \cdot K_b = K_W ; pK_a + pK_b = pK_W = 14 \quad (10)$$

(9), (10) теңдіктерін пайдаланып қышқылдық не негіздік константасы мәнінен алғашқы затпен қосарласқан қышқылдың не негіздің протолиздену константасын табуға болады. Мысалы:



$$K_a^0 = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,74 \cdot 10^{-5} ; pK_a = pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$$

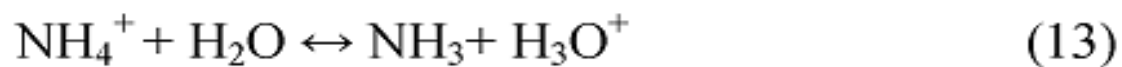


$$pK_W = pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} + pK_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 14$$

$$pK_b = pK_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = pK_W - pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 14 - 4,76 = 9,24,$$



$$K_b^1 = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} ; pK_b = pK_{\text{NH}_3} = 4,60$$



$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{a_{\text{NH}_3} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\begin{aligned} pK_{\text{NH}_4^+} + pK_{\text{NH}_3} &= pK_w, \quad pK_a = pK_{\text{NH}_4^+} = \\ &= pK_w - pK_{\text{NH}_3} = 14 - 4,6 = 9,4. \end{aligned}$$

Ескеретін бір жәй, судағы ерітіндіде қышқылдық және негіздік константалардың сандық мәні классикалық теория бойынша қышқыл мен негіздің диссоциациялану константаларына сәйкес. Мысалы, сірке қышқылына:

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}; \quad K_{\text{дисс}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Бұл байланыс классикалық теорияға негізделіп жасалынған анықтама кестелерін пайдалануға мүмкіншілік береді.

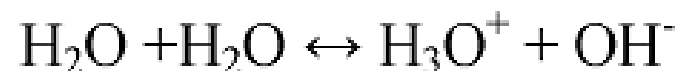
(11), (12) реакциялары классикалық теория бойынша гидролиздену, яғни еріген заттың сумен алмасып ыдырау реакциясына жатады. Протолиттік теориясы шеңберінде бұл жағдайда иондық түріндегі негіз ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) бен қышқылдың ( $\text{NH}_4^+$ ) протолиті жүреді.

Гидролиздену константасы – қышқылмен қосарласқан негіздің, не негізбен қосарласқан қышқылдың константалары. Сондықтан бұл реакцияларға гидролиздену деген терминді пайдаланбаса да болады.

(9) теңдігі бойынша қышқылдың күші қосарласқан негіздің күшіне кері пропорционалды. Мысалы, өте күшті хлор қышқылына  $\text{HClO}_4$  өте әлсіз негіз  $\text{ClO}_4^-$  сәйкес. Күші орта протолиттердің тікелей және кері жүретін протолиттік реакцияларының жылдамдығы бір-біріне шамалас, яғни қосарласқан қышқыл мен негіздің константаларының айырмашылығы аз. Мысалы:



Амфипротты судың молекуласы бір мезгілде әлсіз қышқылдық және әлсіз негіздік қасиет көрсетеді. Су протолиттенгенде қатарласқан күшті қышқыл – сольватталған протон  $\text{H}_3\text{O}^+$  және қатарласқан күшті негіз-гидроксид  $\text{OH}^-$  пайда болады.



$$K_a \cdot K_b = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cdot \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (9)$$

Күшті қышқыл суда ерігенде ол еріткіштің молекуласымен реакцияласу нәтижесінде толық гидроксоний ионына айналады:



Сондықтан хлор қышқылының күші амфипротты еріткіш судағы гидроксоний ионының қышқылдық күшімен шектеледі.  $\text{H}_3\text{O}^+$  – сулы ертіндідегі ең күшті қышқыл. Сол сияқты күшті негіз суда ерігенде негіздің күші гидроксил ионының күшіне сәйкес болады. Судағы ертіндідегі ең күшті негіз  $\text{OH}^-$ -иондары.

Осыған сәйкес  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  т.б. сияқты толық ионизацияланатын күшті қышқылдардың судағы қышқылдығы бір-біріне тең, себебі олардың күші  $\text{H}_3\text{O}^+$  – иондарының қышқылдық қасиетімен анықталады. Мұндай әсерді еріткіштің нивелирлеу (тегістеу) әсері дейді. Гидроксил – ионынан гөрі күшті негіздер судағы ертіндіде  $\text{OH}^-$  деңгейіне дейін нивелирленеді.

Күшті негіздік қасиеттері бар еріткіш қышқылдардың күшін жояды және негіздердің беріктігін арттырады. Күшті қышқылдық еріткіш, керісінше, қышқылдардың беріктігін арттырады және негіздердің беріктігін тежейді (тегістейді).

## 2.1. Күшті қышқылдар мен негіздердің ертінділері

Протолиттердің рН-ы үлкен дәлдікпен анықталғанда протолиттің еріткіш молекулаларымен әрекеттесуінен пайда болған гидроксоний иондарымен қатар еріткіштің автопротолизі нәтижесінде пайда болған ~~гидроксоний~~ гидроксид иондарын да еске алу керек.



Егер  $\text{HA}$ ,  $\text{A}^-$  бөлшектерінің аналитикалық концентрацияларын  $C_{\text{HA}}$ ,  $C_{\text{A}^-}$ , ал тепе-теңдік концентрацияларын  $[\text{HA}]$ ,  $[\text{A}^-]$  деп белгілесек

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ж}} - [\text{OH}^-]) \quad (16)$$

$$[\text{A}^-] = C_{\text{A}^-} + ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ж}} - [\text{OH}^-]) \quad (17)$$

(14) теңдігінен пайда болған гидроксоний иондарының концентрациясы осы иондардың жалпы концентрациясы

$$([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ж}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{НА}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}})$$

мен гидроксид-иондарының концентрацияларының айырымына тең  $([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ж}} - [\text{OH}^-])$ . НА бөлшегінің аналитикалық концентрациясы (14) теңдігі бойынша пайда болған  $\text{H}_3\text{O}^+$  иондарының мөлшеріне кемиді.  $\text{A}^-$  бөлшегінің аналитикалық концентрациясы керісінше осы мәнге артады (16 – 17 теңдіктері). НА күшті қышқыл, сондықтан оның протолиздену реакциясы аяғына дейін жүреді де  $[\text{НА}] = 0$ .

16. теңдігінен:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{НА}} + [\text{OH}^-] = C_{\text{НА}} + K_{\text{W}} / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (18)$$

Егер  $C_{\text{НА}} \gg 10^{-6}$  моль/л болса (18) теңдігіндегі екінші мүшені еске алмаса да болады, онда  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{НА}}$ , сол сияқты  $[\text{OH}^-] = C_{\text{A}^-}$ . Мысалы, 0,01М HCl ерітіндісінде  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{HCl}} = 10^{-2}$ ,  $\text{pH} = 2$ . 0,01М NaOH ерітіндісінде  $[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 10^{-2}$ ;  $\text{pOH} = 2$ ,  $\text{pH} = 14 - 2 = 12$ .

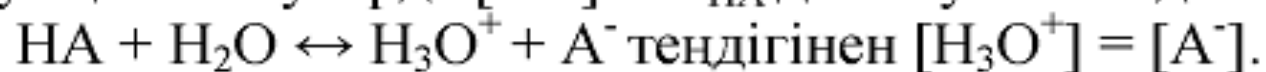
Егер күшті электролиттің концентрациясы  $10^{-6}$  М төмен болса ( $C_{\text{НА}} < 10^{-6}$  моль/л), еріткіштің автопротолизі нәтижесінде пайда болған гидроксоний иондарын еске алу қажет. (18) теңдігінен:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C_{\text{НА}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - K_{\text{W}} = 0$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  – мәнін табу үшін квадрат теңдікті шешу керек.

## 2.2. Әлсіз қышқылдар мен негіздердің ерітінділері

Әлсіз қышқылдың ерітіндісінде протолиттік реакция оңнан солға қарай ығысқан, сондықтан ерітіндіде қышқыл  $HA$  түрінде жүреді, тек оның азғантай мөлшері гидроксоний ионына айналады. Жуық есептеулерде  $[HA] \approx C_{HA}$  деп алуға болады. Сонымен қатар:



Келтірілген мәндерді қышқылдық константаның теңдігіне қойсақ:

$$K_a^T = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H_3O^+] \cdot f_{H_3O^+} \cdot f_{A^-}}{[HA] \cdot f_{HA}} = K_a^C \cdot \frac{f_{H_3O^+} \cdot f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Егер  $K_a^T = K_a^C$  деп алсақ:

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

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{HA}^C \cdot C_{HA}}; \quad -\lg[H_3O^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{HA}^C - \frac{1}{2} \lg C_{HA};$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HA}^C - \frac{1}{2} \lg C_{HA} \quad (19)$$



Мысалы: 0,01M а) сірке қышқылының, б) аммоний хлоридінің судағы ерітінділерінің рН-ы:

$$\text{а) } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}^c_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 3,40;$$



$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}^c_{\text{NH}_4^+} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{NH}_4^+} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cdot 9,4 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 5,70$$

Әлсіз негіздердің судағы ерітіндісінде протолитті реакция оңнан солға қарай ығысқан:  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ . Жуық есептеулерде  $[\text{B}] \approx C_{\text{B}}$ ;  $[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$

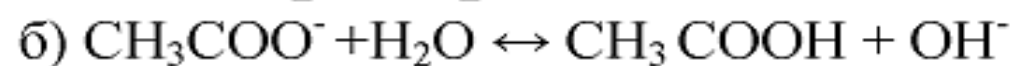
$$K^c_o = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{B}}}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K^c_o \cdot C_{\text{B}}};$$

$$\text{pOH} = 1/2 \text{pK}^c_{\text{B}} - 1/2 \lg C_{\text{B}}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = \text{pK}_w - (1/2) \text{pK}^c_{\text{B}} + (1/2) \lg C_{\text{B}} \quad (20)$$

Мысалы: 0,01М а) амиактың, б) сірке қышқылды натрийдін судағы ерітінділерінің рН-ы:

$$\text{а) } \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,6 + \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 14 - 2,3 - 1 = 10,70;$$



$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COO}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{CH}_3\text{COO}} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 9,2 + \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = \\ &= 14 - 4,6 - 1 = 8,40. \end{aligned}$$

Егер протолиттердің ертіндісі өте сұйытылған болса, не қышқылдық (негіздік) константалардың мәні үлкен болса рН – мәнін есептеу күрделенеді:



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

$$X^2 + K_a \cdot X + K_a \cdot C_{\text{HA}} = 0$$

$$X = [\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a \cdot C_{\text{HA}}}$$

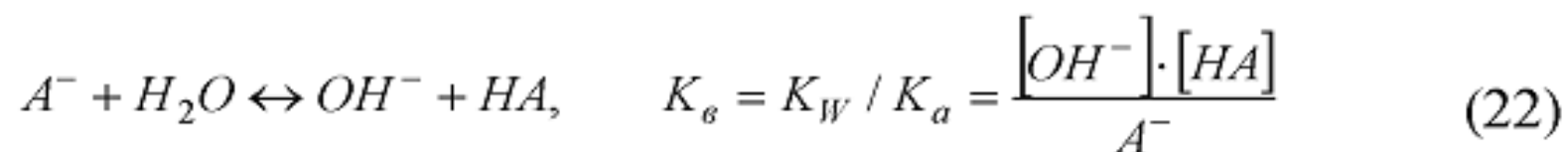
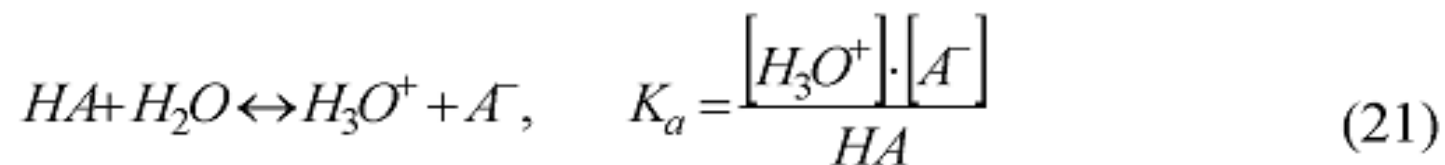
$$\text{не } X = [\text{OH}^-] = -\frac{K_e}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_e}{2}\right)^2 + K_e \cdot C_e}$$

### 2.3. Әлсіз қышқыл мен қосарласқан негіздің немесе әлсіз негізбен қосарласқан қышқылдың ерітінділері.

#### Буферлі ерітінділер

Қосарласқан қышқылды-негіздік жұбы бар ерітінді екі бәсекелес тепе-теңдікке байланысты қышқылдық, сілтілік не бейтарап болуы мүмкін.

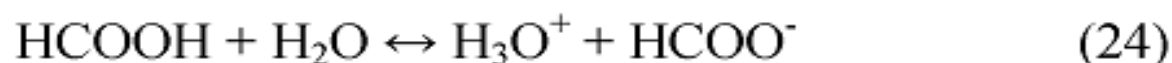
HA-әлсіз қышқылы мен оның натрий тұзының NaA қоспасы бар ертіндіде:



Егер (21) тепе-теңдік (22) тепе-теңдікке қарағанда оң жаққа көбірек ығысқан болса ертіндінің қышқылдығы (5.21) тепе – теңдіктен анықталады:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}; [HA] = C_{HA}; [A^-] = C_{A^-}$$
$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}; pH = pK_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad (23)$$

Мысалы, 0,40 М құмырсқа қышқылы мен 1,0 М құмырсқа қышқылды натрий (натрий формиаты) қоспасы бар ерітіндінің рН табайық:



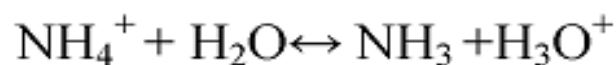
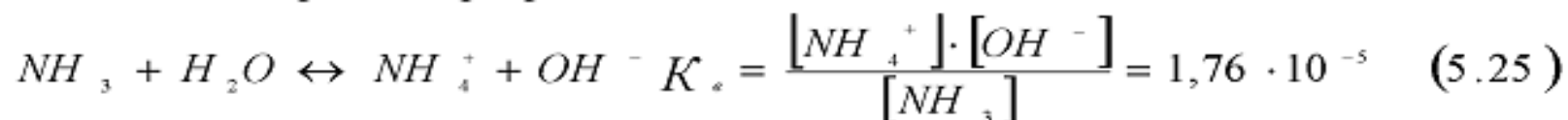
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} = 1,77 \cdot 10^{-4} \quad K_b = K_w / K_a = 5,6 \cdot 10^{-11}$$

;

$K_a > K_b$ , сондықтан ерітіндіде (24) тепе – теңдік басым жүреді:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \cdot \frac{[\text{НСООН}]}{[\text{НСОО}^-]} = 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,4}{1,0} = \\ &= 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \quad \text{pH} = 4,15. \end{aligned}$$

Сол сияқты әлсіз негіз ерітіндісінде, мысалы аммиак пен аммоний хлориді бар ерітіндіде:



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}$$

$K_b > K_a$ , сондықтан ерітіндіде басым жүретін тепе-теңдік (25).  
Ерітіндінің қышқылдығы (25) теңдігінен анықталады:

$$[OH^-] = K_b \frac{NH_3}{NH_4^+}; \quad [NH_3] = C_{NH_3}; \quad [NH_4^+] = C_{NH_4Cl}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}}; \quad pOH = pK_b - \lg \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}};$$

$$pH = pK_w - pOH = pK_w - pK_b + \lg \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} \quad (26)$$

Мұндай қоспалардың ерітінділері буферлі ерітінділер деп аталады. Буферлі ерітінділердің рН-ы оларды сұйылтқанда, не аздап қышқыл мен негіз қосқанда іс жүзінде өзгермейді.

Буферлі ерітіндіні сұйылтқанда қоспаның құрамындағы компоненттердің концентрациялары бірдей өзгереді, сондықтан олардың қатынасы тұрақты болып қалады. (23, 26-теңдіктері).

Егер бұл ерітіндіге  $H_3O^+$  концентрациясын өзгертетін күшті қышқыл қоссақ (21) теңдігі бойынша  $HA$  концентрациясы көбейеді ( $C_{HA} + [H_3O^+]$ ), ал  $A^-$  концентрациясы азаяды ( $C_{A^-} - [H_3O^+]$ ). Бұл мәндерді (23) теңдікке қойсақ:

$$pH = pK_a - \frac{C_{HA} + [H_3O^+]}{C_{A^-} - [H_3O^+]}$$

Керісінше, күшті негіз күйсәк  $HA$  концентрациясы азайып,  $A^-$  концентрациясы артады: ( $C_{HA} - [OH^-]$ ); ( $C_{A^-} + [OH^-]$ ).

$$pH = pK_a - \frac{C_{HA} - [OH^-]}{C_{A^-} + [OH^-]}$$

Мысалы, құрамында  $0,1M CH_3COOH$  және  $0,1M CH_3COONa$  бар буферлі ерітіндінің  $pH$  осы ерітіндіге  $0,01M HCl$ ,  $0,01M NaOH$  қосса былай өзгереді ( $K_{a,CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ;  $pK_a = 4,76$ ):

$$1) pH = pK_a - \lg \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76 .$$

2) 0,01M HCl қосқаннан кейін:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{(0,1 + 0,01)}{(0,1 - 0,01)} = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,67 .$$

Егер 0,01 M HCl- ды таза суға қосса ерітіндінің рН 7-ден 2-ге дейін өзгерер еді, ал буферлі қоспаның рН 0,09-ға ғана өзгереді.

1) 0,01M NaOH қосқанда:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{(0,1 - 0,01)}{(0,1 + 0,01)} = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,85$$

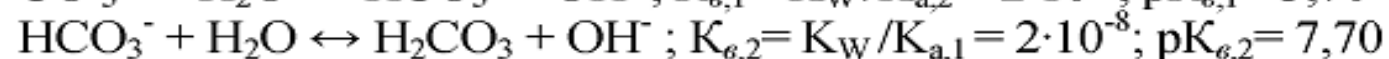
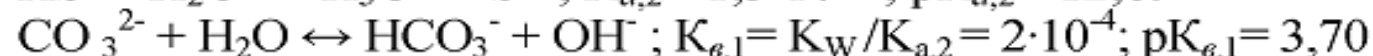
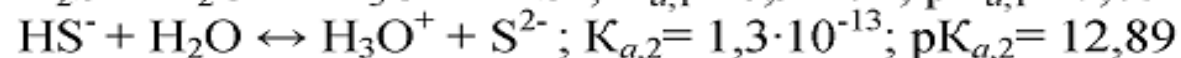
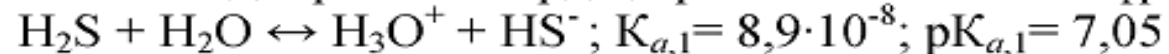
Буферлі қоспа аналитикалық химияда кең қолданылады. Буферлі қоспа буферлік сыйымдылық  $\pi$  деген мәнмен сипатталады, бұл 1 л ерітіндінің рН-ын бір бірлікке өзгертуге жеткілікті қышқыл мен сілтінің мөлшері (моль):

$$\pi = \pm(\Delta C / \Delta pH)$$

Ең жоғарғы буферлік сыйымдылық бар ерітінді: бұл компоненттерінің қатынасы 1:1 тең ерітінді.

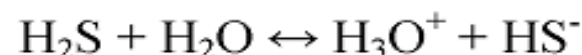
## 2.4. Көп негізді қышқылдар мен негіздердің ерітінділері

Көп негізді протолиттердің протолизі сатылап жүреді, мысалы:



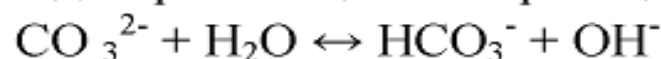
Егер  $K_1$  мен  $K_2$  мәндерінде 1000 еседен артық айырмашылық болса ( $K_{a,1}/K_{a,2} > 1000$ , не ( $K_{e,1}/K_{e,2} > 1000$ ), онда протолиз негізінде бірінші саты бойынша жүреді, келесі реакциялардың жүру дәрежесі өте төмен. Сондықтан келтірілген мысалдарда ерітіндінің рН (19) және (2.20) теңдіктерімен есептеледі.

Бөлме температурасында қаныққан ерітіндіде  $C_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-1}$  моль/л. Ерітіндінің рН анықтайтын теңдік:



$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_{a,1} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} \cdot 7,05 - \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 4,00$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  ерітіндісіндегі рН анықтайтын реакция:



$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot pK_{e,1} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{CO}_3^{2-}}$$

0,1 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ерітіндісін алсақ:

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 3,7 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,60$$





**СҰРАҚТАР ???**