

Дәріс 4

Буферлі ерітінділерінің рН-ын есептеу. Көпнегізді қышқылдар мен негіздердің рН-ын есептеу

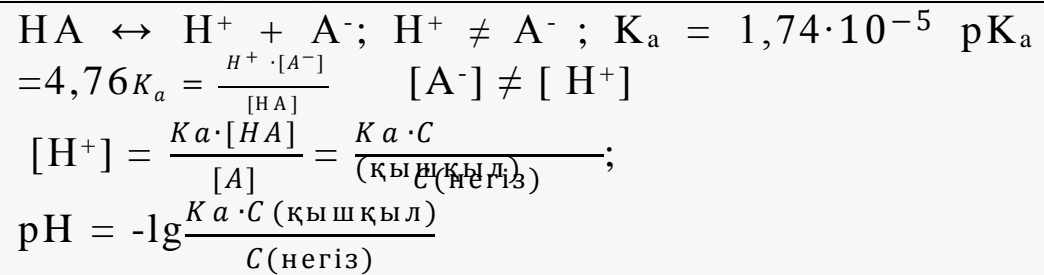
Буферлі ерітінділер

Көптеген реакцияларды керек бағытта жүргізу үшін белгілі орта керек, яғни ерітіндінің рН-ы өзгерсе, реакция бағыты да өзгеріп, басқа өнімдер пайда болуы мүмкін. Сондықтан реакцияны тек керек бағытта жүргізу үшін белгілі рН жасау керек. Белгілі рН ұстау үшін ерітіндіге буфер ерітінділерін қосу керек. **Буфер ерітінділер дегеніміз – тұрақты H^+ концентрациясы бар ерітінділер, оның концентрациясы заттың аз мөлшерін құйғаннан, не сұйытылғаннан, не концентрленгеннен өзгермейді.** Буфер ерітінділері жүйелердің рН-ын бір қалыпта ұстап тұру үшін қолданылады және ерітінділер ретінде қосарланған қышқыл (HAn) мен негіздер (An^-) пайдаланылады. Буфер ерітінділерінің рН-ы осы қосарланған қышқыл мен негіздің табиғаты мен концентрациясына тәуелді болады.

Буфер ерітінділер	
қышқылдық	негіздік
$CH_3COOH-CH_3COONa$ $HCOOH-HCOONa$	NH_4OH-NH_4Cl $NaOH-NaAc$
Кез-келген буфер ерітіндісінде мына тепе-теңдіктер орын алады	
$HAn + H_2O = H_3O^+ + An^-$ $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [An^-]}{[HAn]}$	$An^- + H_2O = HAn^- + OH^-$ $K_b = \frac{[HAn^-] \cdot [OH^-]}{[An^-]}$
Буфер ерітіндісінің рН-ын есептеу үшін осы теңдіктерді пайдалану арқылы $[H_3O^+]$ және $[OH^-]$ иондарын табуға болады	
$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[HAn]}{[An^-]}$	$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[An^-]}{[HAn]}$
Гендерсон-Гассельбах теңдеуі $pH = pK_a - \lg \frac{C_{қышқыл}}{C_{негіз}}$	$pOH = -\lg \frac{K_b \cdot C(негіз)}{C(қышқыл)}$

Буферлі ерітінділердің рН-ын анықтау

Әлсіз қышқыл мен оның
негізінен түзілген
буферлі жүйе
НА/А⁻
CH₃COOH/CH₃COO⁻



Гендерсон- Гассельбах теңдеуі

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C(\text{қышқыл})}{C(\text{негіз})};$$

Мысал. 0,01М CH₃COOH және 0,1М CH₃COONa тұратын 1 л буферлі жүйенің рН-ын анықтаңыз. $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$

Шешуі:

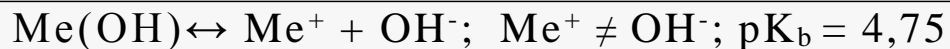
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \frac{K_a \cdot C(\text{қышқыл})}{C(\text{негіз})} = -\lg 1,74 \cdot 10^{-6} = 5,76$$

немесе

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{C(\text{қышқыл})}{C(\text{негіз})} = 4,76 - \lg \frac{0,01}{0,1} = 4,76 + 1 = 5,76$$

Әлсіз негіз бен оның қышқылынан түзілген буферлі жүйе
MeOH/Me⁺

NH₃ / NH₄⁺



$$[\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot [\text{MeOH}]}{[\text{Me}]} = \frac{K_b \cdot C(\text{негіз})}{C(\text{қышқыл})}$$

$$\text{pOH} = -\lg \frac{K_b \cdot C(\text{негіз})}{C(\text{қышқыл})}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg C(\text{негіз}) + \lg C(\text{қышқыл})$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 - K_b + \lg C(\text{негіз}) - \lg C(\text{қышқыл});$$

Мысал. 0,01М NH₄OH және 0,02 М NH₄Cl тұратын 1 л буферлі жүйенің pH-ын анықтаңыз. K_b = 1,76·10⁻⁵

$$\text{Шешуі: } [\text{OH}^-] = \frac{K_b \cdot C(\text{негіз})}{C(\text{қышқыл})} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01\text{М}}{0,02\text{М}} =$$

$$8,7 \cdot 10^{-6}; \text{pOH} = -\lg 8,7 \cdot 10^{-6} = 5,06.$$

немесе

$$\text{pOH} = -\lg \frac{K_b \cdot C(\text{негіз})}{C(\text{қышқыл})} = -\lg 8,7 \cdot 10^{-6} = 5,06$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg C_{\text{H}} + \lg C_{\text{K}} = 4,75 + 2 - 1,69 = 5,06$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,06 = 8,94$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg C_{\text{H}} - \lg C_{\text{K}} = 14 - 4,75 - 2 + 1,69 = 8,94$$

Буферлі сыйымдылық

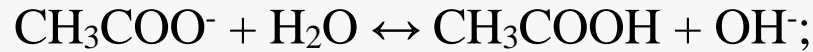
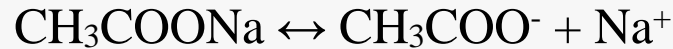
Буферлік ерітіндінің рН өзгеруіне қарсы тұру қабілеті әлсіз қышқыл мен қосарланған негіз концентрацияларының қатынасына және олардың ерітіндідегі жалпы концентрациясы байланысты, ол буферлік сыйымдылық арқылы сипатталады.

- Буфер сыйымдылығы (β немесе π) - ерітіндідегі күшті негіз немесе күшті қышқыл концентрациясының қатынасының шексіз аз өсу нәтижесінде рН өзгеруі.

$$\beta = 2.3 \cdot \frac{C_{HA}C_{A^-}}{C_{HA} + C_{A^-}}$$

Тұз ерітінділерінің рН-ын анықтау

Әлсіз қышқыл күшті негізден түзілген тұз



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C} \quad K_a \cdot K_b = K_w \quad K_b = \frac{K_w}{K_a};$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w \cdot C}{K_a}$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg \frac{K_w \cdot C}{K_a};$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH};$$

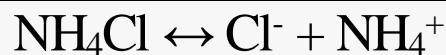
Мысал. 0,01М CH_3COONa ерітіндісінің рН-ын анықтаңыз. $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$

$$\text{Шешуі: } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 0,57 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pOH} = -\lg \frac{K_w \cdot C}{K_a} = -\lg \sqrt{0,57 \cdot 10^{-9} \cdot 0,01} = 5,62$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,62 = 8,38$$

Әлсіз негіз қышқыл
күшті қышқылдан
түзілген тұз



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C}; \quad K_a \cdot K_b = K_w \quad K_a = \frac{K_w}{K_b};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C}$$

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C};$$

Мысал. 0,3 М NH_4Cl ерітіндісінің pH-ын
анықтаңыз. $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$

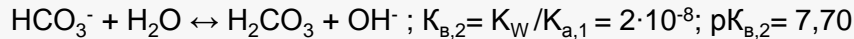
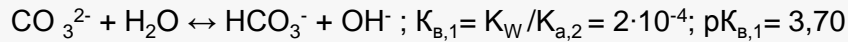
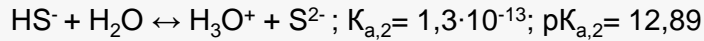
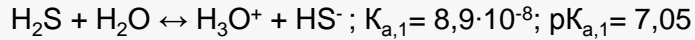
$$\text{Шешуі: } K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 0,57 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\lg \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C} = -\lg \sqrt{0,57 \cdot 10^{-9} \cdot 0,3} = 4,89$$



Көп негізді қышқылдар мен негіздердің ерітінділері

Көп негізді протолиттердің протолизі сатылай жүреді, мысалы:



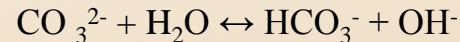
Егер K_1 мен K_2 мәндерінде 1000 еседен артық айырмашылық болса ($K_{a,1}/K_{a,2} > 1000$, не $K_{b,1}/K_{b,2} > 1000$) онда протолиз негізінде бірінші саты бойынша жүреді, келесі реакциялардың жүру дәрежесі өте төмен. Сондықтан келтірілген мысалдарда ерітіндінің рН бірнегіздік әлсіз қышқылдар мен әлсіз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

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



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

Na_2CO_3 ерітіндісіндегі рН анықтайтын реакция:



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

0,1 М Na_2CO_3 ерітіндісін алсақ:

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