

Дәрістер 2-3

Қышқылды-негіздік тепе-теңдік

Қышқылдар мен негіздер теориялары

❖ Теория Аррениуса (1887 г.)

❖ **Теория сольвосистем**
(Кэди и Франклин) (1896 г.)

❖ **Электронная теория Льюиса** (1923 г.)

❖ **Теория Усановича** (1939 г.)

Бренстед-Лоуридің протолиттік теориясы. Қышқылдық және негіздік константалар, арасындағы байланыс



<u>Аррениус теориясы</u>	<u>Бренстед-Лоури теориясы</u>								
<p>Қышқыл дегеніміз – протон бөліп алатын заттар. Негіз дегеніміз – протон қосып алатын заттар. <u>Аррениус теориясы, оның кемшіліктері:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Еріткіш пен еріген заттың әрекеттесуі ескерілмеген. 2) Сусыз еріткіштер Аррениус теориясында ескерілмеген. 3) Қышқылдар мен негіздердің басқа бейорганикалық еріткіштерде әсері туралы ешнәрсе айтылмаған. 4) Органикалық қосылыстардың қышқылдық және негіздік қасиетін түсіндірмейді. 5) Аррениус теория бойынша қышқылдар мен негіздер – бейтарап молекулалар. 6) Органикалық және бейорганикалық қосылыстар – тек ғана қышқыл немесе негіз болуы мүмкін. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) еріткіш табиғатына қатыссыз қышқылдардың (негіздердің) еріткішпен әрекеттесуін ескереді. 2) қышқылдар тек молекулалар емес, иондар-катиондар мен аниондар да бола алады. 3) Ілеспелі (қосарланған) қышқылдық – негіздік жұп деген түсінікті енгізуі болып табылады. <table style="margin-left: auto; margin-right: auto; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">Қышқылдық</td> <td style="text-align: center;">Ілескен негіз</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">CH_3COOH</td> <td style="text-align: center;">CH_3COO^-</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Негіз</td> <td style="text-align: center;">Ілескен қышқыл</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$</td> <td style="text-align: center;">$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$</td> </tr> </table> 	Қышқылдық	Ілескен негіз	CH_3COOH	CH_3COO^-	Негіз	Ілескен қышқыл	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Қышқылдық	Ілескен негіз								
CH_3COOH	CH_3COO^-								
Негіз	Ілескен қышқыл								
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$								

Брѐнстед – Лоуридің қышқылды-негіздік (протолиттік) теориясы (1923 г.)

Қышқылдар және негіздер: :

молекулалар: $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$

катиондар: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \leftrightarrow \text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$

$[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

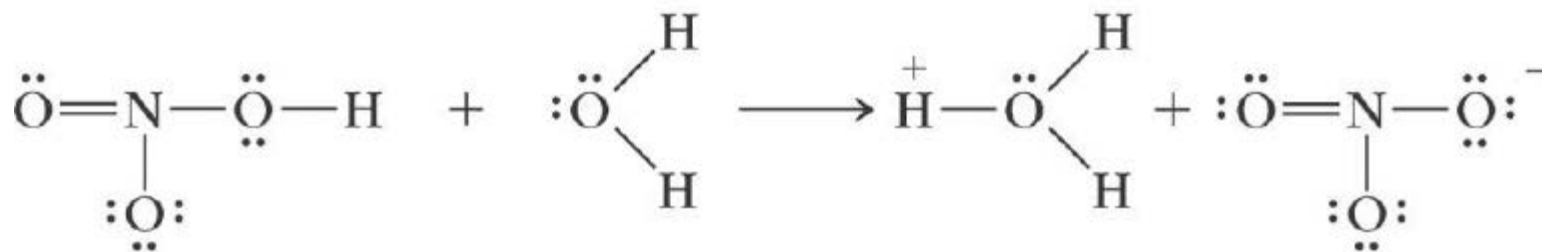
аниондар: $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$



Қышкыл:
H⁺ доноры

Негіз:
H⁺ акцепторы





**Донор H⁺
(кышкыл)**

**Акцептор H⁺
(негіз)**

**Жаңа
кышкыл**

**Жаңа
негіз**

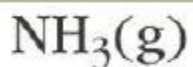


© 2005 Brooks/Cole - Thomson

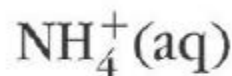
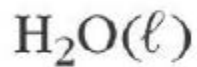


Негіз:
Негіз: H^+
акцептор H^+

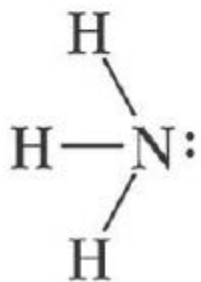
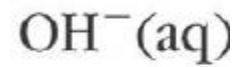
Қышқыл:
 H^+ доноры



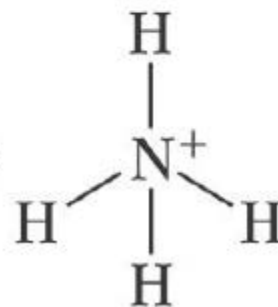
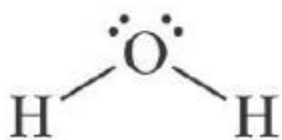
+



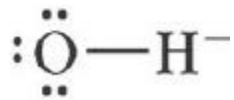
+



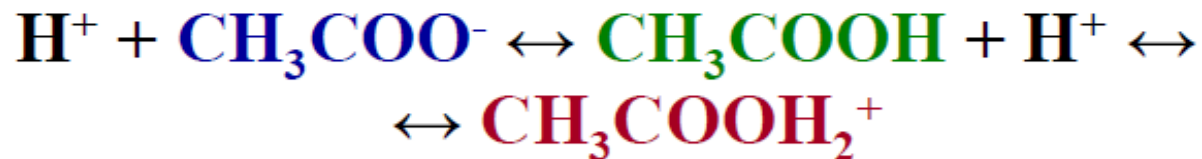
+



+

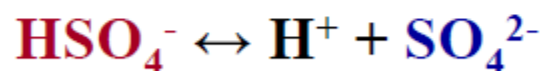
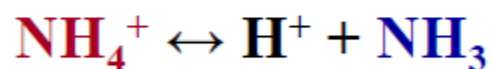
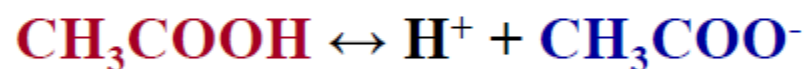
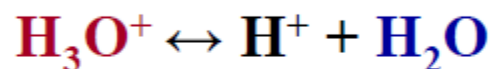


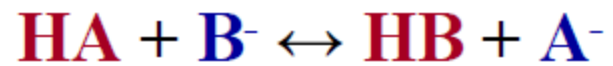
Амфолиттер (амфипротты қосылыстар)





HA/A⁻ - қосарланған қышқылды-негіздік жұп:

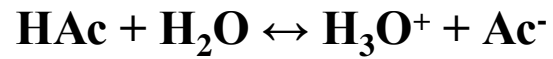




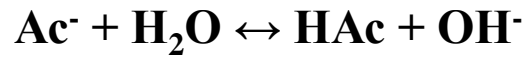
Қыш.₁ Нег.₂ Қыш.₂ Нег.₁

HA/A и **HB/B**

Еріткіштер қасиеттері



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

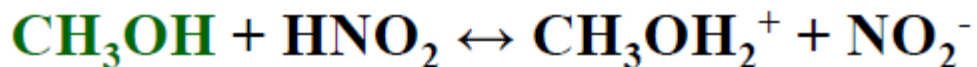
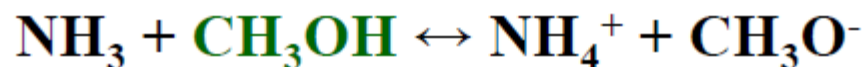


$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

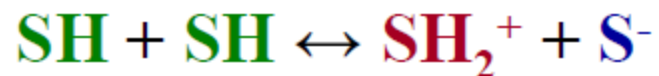
$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \cdot \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Еріткіштердің қышқылды-негіздік қасиеттері бойынша жіктелуі

- ✓ Апротонды
- ✓ Протофильді
- ✓ Амфипротты



Автопротолиз



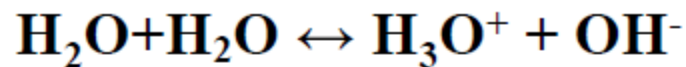
Автопротолиз константасы

$$K^T = \alpha_{\text{SH}_2^+} \cdot \alpha_{\text{S}^-} / \alpha_{\text{SH}}^2$$

$$K_{\text{SH}}^T = \alpha_{\text{SH}_2^+} \cdot \alpha_{\text{S}^-}$$

**Кейбір еріткіштердің автопротолиздену
константалары ($t=25^{\circ}\text{C}$)**

Зат	K_{SH}	Зат	K_{SH}
H_2SO_4 (б/в)	$1 \cdot 10^{-4}$	CH_3OH	$2 \cdot 10^{-17}$
HCOOH	$6 \cdot 10^{-7}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$8 \cdot 10^{-20}$
H_2O	$1 \cdot 10^{-14}$	NH_3 (ж)	$1 \cdot 10^{-22}$
CH_3COOH	$4 \cdot 10^{-15}$	N_2H_4	$2 \cdot 10^{-25}$



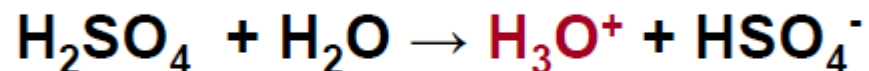
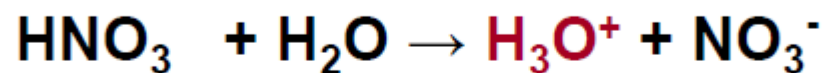
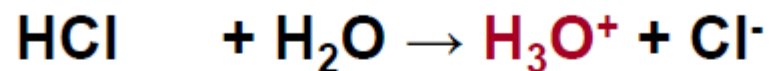
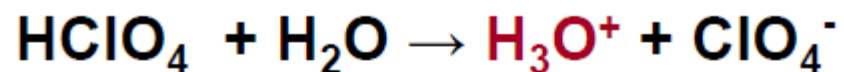
$$K_T = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

$$K_{SH} = K_W = K_T \cdot [H_2O] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.55 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\mathbf{K_W = 0,13 \cdot 10^{-14} \quad (t = 0^{\circ}C)}$$

$$\mathbf{1,0 \cdot 10^{-14} \quad (t = 25^{\circ}C)}$$

$$\mathbf{48 \cdot 10^{-14} \quad (t = 100^{\circ}C)}$$



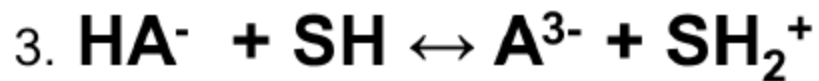
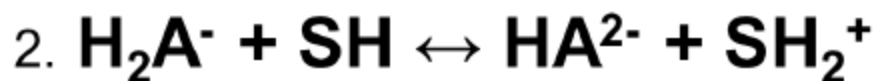
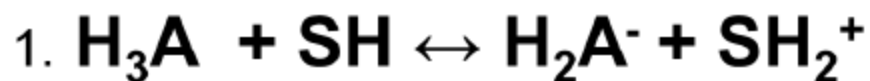
$$K_{\text{HA,SH}}^a = K_{\text{HA}}^a \cdot K_{\text{HS}}^b$$

Қышқылдардың CH_3COOH -та (мұзды)
диссоциациялану константалары

<i>Қышқыл</i>	<i>K_a</i>
HClO_4	$1,6 \cdot 10^{-6}$
H_2SO_4	$6,0 \cdot 10^{-9}$
HCl	$1,4 \cdot 10^{-9}$
HNO_3	$4,2 \cdot 10^{-10}$

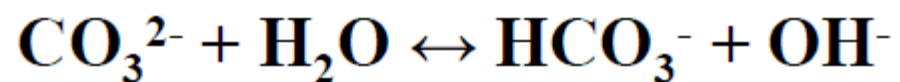
Протолиттік теорияның жеке жағдайлары

❖ диссоциация



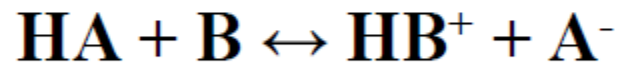
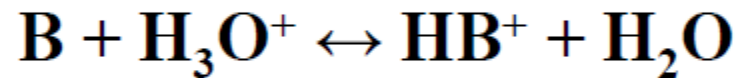
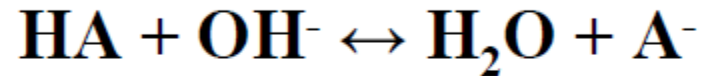
$$K_{a_1} > K_{a_2} > K_{a_3}$$

❖ гидролиз



$$K^b = [\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] / [\text{CO}_3^{2-}]$$

❖ бейтараптану:



Сёренсен (1909 г.)

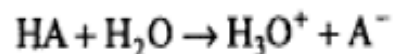
$$\mathbf{pH = - \lg[H^+]}$$

$$-\lg a_{\text{H}^+} = -\lg[H^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+} = \mathbf{pH}$$

pH мәнін есептеу

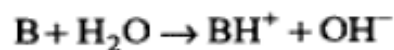
Қышқылдар мен негіздер ерітінділерінің рН-ын есептеу

Күшті қышқыл ерітіндісі



$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} \quad \text{және} \quad \text{pH} = \text{p}c_{\text{HA}}, \quad \text{Мыс.: } 0.1 \text{ M HCl}, \quad [\text{H}^+] = C(\text{HCl}) = 0.1 \text{ M}, \quad \text{pH} = -\lg 10^{-1} = 1.00.$$

Күшті негіз ерітіндісі

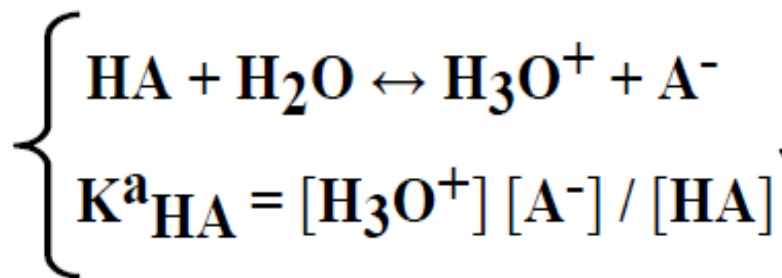


$$[\text{OH}^-] = c_{\text{B}} \quad \text{.....} \quad \text{pOH} = \text{p}c_{\text{B}}, \quad [\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] \quad \text{.....} \quad \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}c_{\text{B}}.$$

$$\text{Мыс.: } 0.1 \text{ M NaOH}, \quad [\text{OH}^-] = C(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ M}.$$

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-1} = 1.00, \quad \text{pH} = 14 - 1 = 13.00.$$

Әлсіз қышқыл ерітіндісі ($h < 5\%$):



$$[\text{H}_3\text{O}^+] \sim [\text{A}^-];$$

$$C_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

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

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}}},$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}} \quad \text{және} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C_{\text{HA}}).$$

Мыс.: 0.1 M CH_3COOH (HAc), $h = \sqrt{\frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{0.1}} \cdot 100 = 1.32\%$.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

$$\text{pH} = 2.88.$$

Диссоциалану дәрежесі (h)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{HA}}}{C_{\text{HA}}}} \times 100\%$$

Әлсіз қышқыл ерітіндісі (h > 5%):

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}, \quad [\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a c = 0.$$

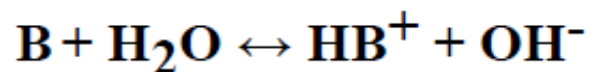
$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{\text{HA}}}}{2}.$$

Мыс.: 0.1 M H₃PO₄, $h = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{-3}}{0.1}} \cdot 100 = 27\% \gg 5\%.$

$$[\text{H}^+] = \frac{-7 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(-7 \cdot 10^{-3})^2 + 4 \cdot 7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1}}{2} = 2.33 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

$pH = 1.63.$

Әлсіз негіз ерітіндісі ($h < 5\%$):



$$[OH^-] = \sqrt{K_b c_B} \quad [H^+] = K_w / \sqrt{K_b c_B} \quad \text{және} \quad pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b + pc_B).$$



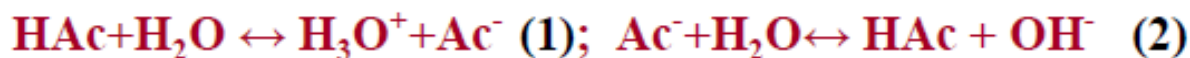
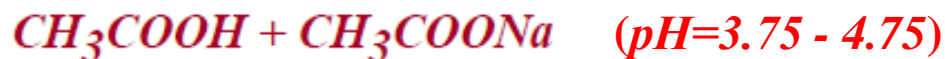
$$[OH^-] = \sqrt{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1} = 1.33 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

$$pOH = 2.88; \quad pH = 14 - 2.88 = 11.12.$$

$h > 5\%$

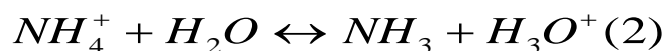
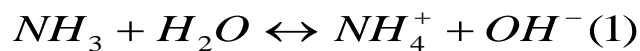
$$[H^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_B}}.$$

Буферлі ерітінділер



$$K_a = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HA]}, \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{[HAc]}{[Ac^-]} \cong K_a \cdot \frac{C_{HAc}}{C_{NaAc}} = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.1}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-5} M. \quad pH = 4.75.$$

HA / A^- (кыш.буфер) $pH = pK_a - \lg \frac{C_{HA}}{C_{A^-}}$



$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \cong K_b \cdot \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 1.8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0.1}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-5} M. \quad pOH = 4.75. \quad pH = 9.25.$$

B / BH^+ (нег.буфер) $pH = pK_w - pK_b + \lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$

Буферлі сымдылық

$$\pi = -dc_{\text{HA}}/dpH$$

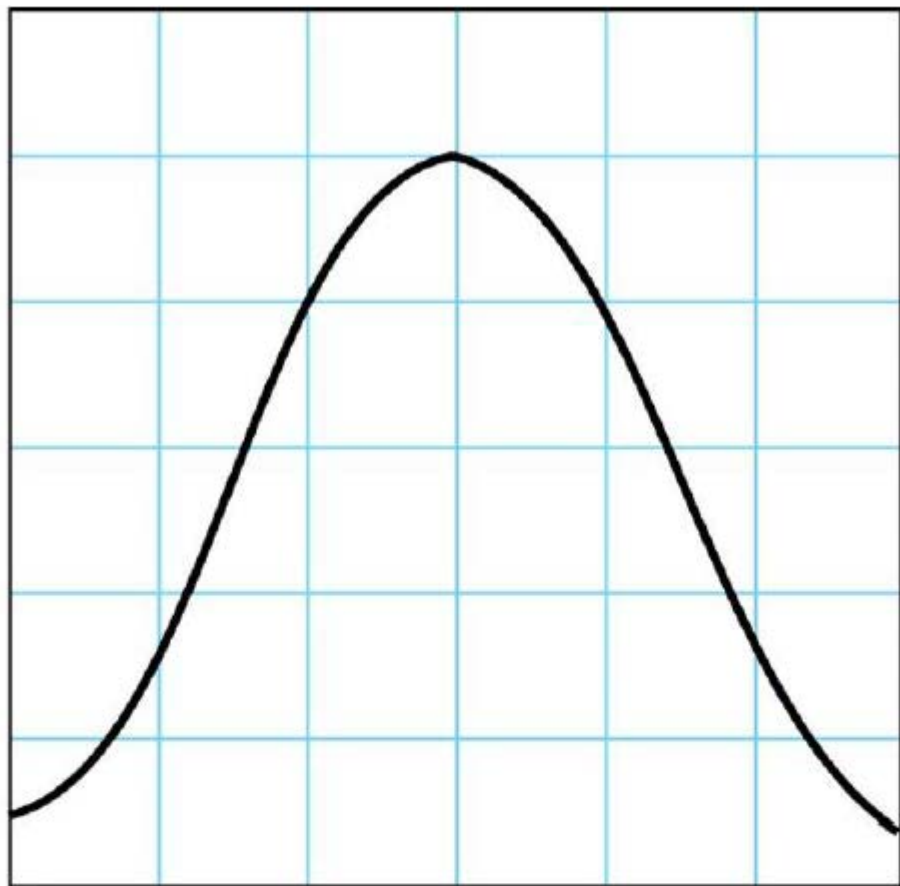
$$\pi = dc_{\text{A}}/dpH$$

$$\pi = 2,3 C_{\text{HA}} C_{\text{A}} / (C_{\text{HA}} + C_{\text{A}})$$

$$\pi = 2,3 [\text{H}^+] K^a C_{\text{буф}} / (K^a + [\text{H}^+])^2$$

$$C_{\text{буф}} = [\text{HA}] + [\text{A}]$$

Буферлі сымдылык

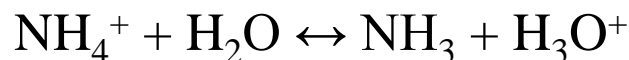


-1.2 -0.8 -0.4 0 0.4 0.8 1.2

$$\log \frac{c_{\text{NaA}}}{c_{\text{HA}}}$$

Тұздар ерітінділері рН-ын есептеу

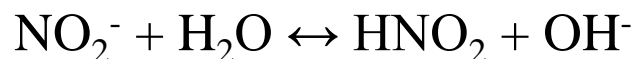
- **Мыс.: 0.1 М NH₄Cl**



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)}.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{NH}_4^+]} \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.1} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M.} \quad \text{pH}=5.15.$$

- **2. Мыс.: 0.1 М NaNO₂**



$$K_b(\text{NO}_2^-) = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{NaNO}_2}} = \frac{K_w}{K_a(\text{HNO}_2)}.$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{NO}_2^-) \cdot [\text{NO}_2^-]} \cong \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_{\text{NaNO}_2}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-4}} \cdot 0.1} = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1.4 \cdot 10^{-6}} = 7 \cdot 10^{-9} \text{ M.} \quad \text{pH}=8.15.$$

Амфотерлі тұздар ерітінділері рН-ын есептеу



$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}].$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-]$$

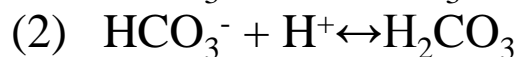
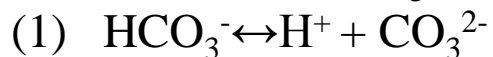
$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a,2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a,1}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2(K_{a,1} + [\text{HA}^-]) = K_{a,1}(K_{a,2}[\text{HA}^-] + K_w).$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}(K_{a,2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}$$

Мыс.: 0.1 M NaHCO₃



$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{K_{a(2)}} - \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{K_{a(3)}}$$

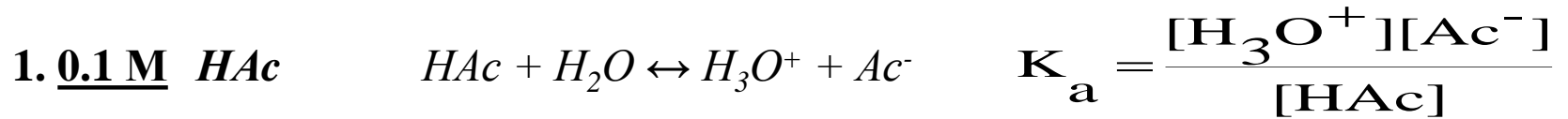
$$K_{a(2)} \quad K_{a(3)}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{K_{a(1)} + [\text{HCO}_3^-]}} = \sqrt{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}} =$$

$$= \sqrt{5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ M.}$$

$$\text{pH} = 8.34.$$

Әлсіз электролит ерітінділері құрамының рН-қа тәуелділігі

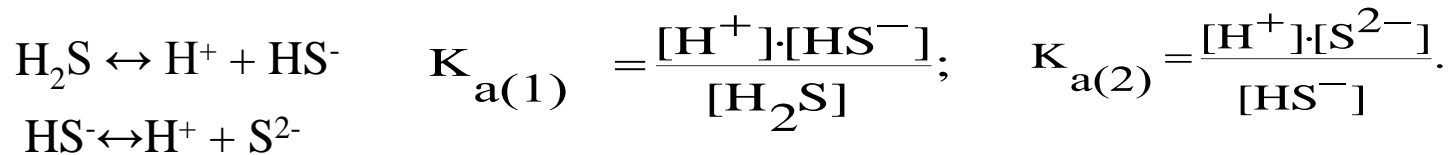


Матер.баланс: $C_{ж(Ac)} = [Ac^-] + [HAc]$

$$\frac{C_{Ac}}{[Ac^-]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_a^{HAc}}$$

$$[HAc] = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{K_a}$$

2. 0.1 M H₂S



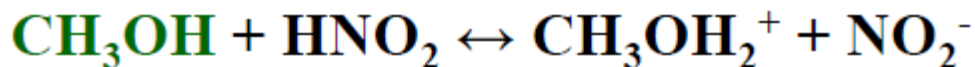
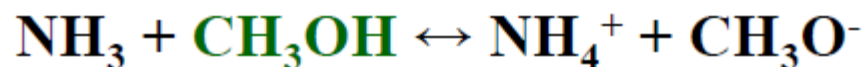
Матер.баланс: $C_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$; $\frac{C_S}{[S^{2-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a(2)}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}}$



$$\frac{C_{PO_4^{3-}}}{[PO_4^{3-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_3} + \frac{[H^+]^2}{K_2 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}$$

Еріткіштердің қышқылды-негіздік қасиеттері бойынша жіктелуі

- ✓ Апротонды
- ✓ Протофильді
- ✓ Амфипротты



Кейбір еріткіштерінің автопротолизі және рН шкаласы

Еріткіш	pK_s	рН шкаласы
Су	14,0	0 - 14,0
Күкірт қышқылы (сусыз)	5,0	0 - 5,0
Құмырсқа қышқылы (сусыз)	6,0	0 - 6,0
Сірке қышқылы (сусыз)	14,4	0 - 14,4
Этил спирті	18,5	0 - 18,5
Ацетон	21,1	0 - 21,1
Диметилформаид	18,0	0 - 18

Еріткіштің нивелирлеуші (бірдейлеуші) және дифференцирлеуші (саралаушы) әсерлері

