

Гомогенді жүйедегі химиялық тепе-теңдік

Химиялық талдаудың теориясы (ілімі) химиялық тепе-теңдіктің заңдарына негізделген, себебі талдауда қолданылатын реакциялар қайтымды болады. Химиялық реакцияны толық түсіну үшін оның стехиометрисын, термодинамикасын және кинетикасын білу қажет. Тепе-теңдіктің заңдарын қарастырғанда *идеалды және реалды жүйелерді* бөліп алады.

Идеалды жүйеде иондармен молекулалар басқа төңірегіндегі бар иондармен молекулалардың әсерін көрмиді және өзінің химиялық табиғатын көрсетеді. Бұл реагенттердің концентрациялары өте ах жүйелер, ал ерітінділерде – шексіз сұйылтылған ерітінділер. Бірақ тәжірибеде идеалды ерітінділер кездеспейді.

Реалды ерітінділерде иондар мен молекулалар төңірегіндегі бар иондардан және молекулалардан байланысты, сондықтан олардың қасиеті идеалды ерітінділерден айырмашылығы бар.

Реалды жүйелерде әрекеттесетін бөлшектерге иондар мен молекулалардың әсер етуіне байланысты реакцияласатын заттардың концентрацияларынан олардың шындық химиялық активтігі төмен болады.

Реалды жүйелердегі реакцияласатын бөлшектердің идеалды жүйедегі бөлшектерден айырмашылығының бір себебі – электростатикалық ион-ион, ион-диполь, диполь-диполь әрекеттесулері.

Иондардың өзара әсерлесу күші олардың химиялық әрекеттесу қабілеттігін азайтады. Сондықтан иондардың эффектілі концентрациясын ескеру үшін **активтік концентрация** (активтік α) деген ұғым енгізіледі:

$$\alpha = f \cdot c$$

f – активтік коэффициент, иондардың бір-біріне әсері мен бөлшектердің химиялық реакцияға қабілеттігінің арасындағы байланысты көрсетеді.

Идеалды жүйелерде $f \rightarrow 1$, $\alpha \approx c$. Реалды жүйелерде активтік коэффициенттің бірден айырмашылығы болғандықтан алғашқы концентрацияға тең емес ($\alpha \neq c$).

Ерітіндінің иондық күші

Иондардың өзара әсері электростатикалық күшпен анықталатын электролиттердің ерітінділерінде жүйенің идеалдық жағдайынан ауытқуында иондардың жалпы концентрациясымен қатар олардың зарядының да үлесі бар. Концентрация мен зарядтың әсері ерітінділердің иондық күшімен сипатталады:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_i z_i^2) = \frac{1}{2} \sum_1^i c_i z_i^2$$

Мұнда C_i мен Z_i – белгілі i -ионының концентрациясы мен заряды.

Мысалы, құрамында 0,1М HCl және BaCl₂ бар ерітіндінің иондық күші:

4

$$\mu = \frac{1}{2}(C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2 + C_{Ba^{2+}} \cdot Z_{Ba^{2+}}^2) = \frac{1}{2}(0.1 \cdot 1^2 + 0.3 \cdot 1^2 + 0.1 \cdot 2^2) = 0.4$$

Ерітіндінің иондық күші мен активтік коэффициенттің арасындағы жалпы математикалық байланысты 1923 ж. **Дебай мен Хюккель** тапты:

$$-\lg f_i = AZ_i^2 \sqrt{\mu}$$

A- еріткіштің диэлектрикалық тұрақтылығы (D) мен абсолюттік температурадаға (T) байланысты мән. 25⁰C –да сұйытылған судағы ерітінді үшін A=0,5. Сонда:

$$-\lg f_i = 0,5Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

Бұл теңдеу өте сұйылтылған ерітінділер үшін қолданылады - $\mu \leq 0,01$

Ерітіндінің иондық күшіне (концентрациясына) қарай бұл байланыс әртүрлі теңдіктермен белгіленеді:

Егер $\mu < 10^{-1}$, $C < 0.1M$

$$\lg f = -\frac{0,512Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}},$$

Егер $\mu < 1$, $C > 0.1M$

$$\lg f = -\frac{0,512Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + 0,1 \cdot Z^2 \cdot \mu,$$

Тәжірибеде иондық күші бірдей сұйытылған ерітінділерде бірдей зарядты иондардың активтік коэффициенттері жуық мәнмен бір-біріне тең (3.1 кесте).

3.1-кесте.

Ерітіндінің әртүрлі иондық күшіне сәйкес орташа активтік коэффициенттің мәні (Дебай-Хюккель теңдігін пайдаланып есептелінген)

Ионның заряды	Иондық күш, μ					
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
1	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,70
2	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
3	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
4	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003

5

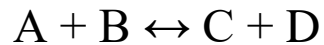
1. Рассчитайте активности ионов K^+ и SO_4^{2-} в 0,0170 М растворе сульфата калия. *Ответ:* $a_{K^+} = 0,0272$ М; $a_{SO_4^{2-}} = 0,0075$ М.

2. Рассчитайте активности ионов Mg^{2+} и Cl^- в 0,0330 М растворе хлорида магния. *Ответ:* $a_{Mg^{2+}} = 0,0149$ М; $a_{Cl^-} = 0,0502$ М.

3. Рассчитайте активности ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,0047 М растворе сульфата алюминия, содержащем 0,01 М H_2SO_4 . *Ответ:* $a_{Al^{3+}} = 0,0017$ М; $a_{SO_4^{2-}} = 0,0087$ М.

4. Рассчитайте активности ионов Ca^{2+} , Cl^- и H_3O^+ в 0,0130 М растворе хлорида кальция, содержащем 0,01 М HCl . *Ответ:* $a_{Ca^{2+}} = 0,0062$ М; $a_{Cl^-} = 0,0288$ М; $a_{H_3O^+} = 0,0086$ М.

Аналитикалық химияда пайдаланылатын реакциялардың көпшілігі қайтымды, яғни реакция бір уақытта қарама-қарсы, тікелей және кері, бағытта жүреді:



Массалар әрекеттесу заңы бойынша химиялық реакцияның жылдамдығы реакцияға қатысатын заттардың концентрациясының көбейтіндісіне пропорционалды. Массалар әрекеттесу заңы тұрғысында тікелей реакцияның жылдамдығы v_T :

$$v_T = k_T [A] \cdot [B]$$

Квадратты жақшамен заттың молярлы (моль/дм³) сәйкес концентрациясы белгіленеді. k_T – дегеніміз пропорционалды коэффициент, ол реакция жылдамдығының константасы деп аталады.

Кері реакцияның жылдамдығы v_K :

$$v_K = k_K [C] \cdot [D]$$

Химиялық тепе-теңдік орын алғанда:

$$v_T = v_K$$

$$k_T [A] \cdot [B] = k_K [C] \cdot [D]$$

Енді концентрациялардың мәндерін теңдіктің бір жағына, тұрақты мәндер k_T , k_K – екінші жағына шығарсақ:

$$[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] = k_T / k_K$$

Екі константалардың қатынасы k_T / k_K тұрақты мән болғандықтан, оны K деп белгілесек ($k_T / k_K = K$): $[C] \cdot [D] / [A] \cdot [B] = K$

Егер қайтымды реакцияның теңдігін жалпы түрде жазсақ $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, тепе-теңдік орнағанда:

$$[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K$$

Химиялық тепе-теңдік орнағанда реакцияның нәтижесінде пайда болған заттардың концентрацияларының көбейтіндісінің реакцияға қатысқан заттардың концентрацияларының көбейтіндісіне қатынасы тұрақты сан, ол тепе-теңдік константасы деп аталады (K). Концентрациялар реакцияның стехиометриялық коэффициенттеріне сәйкес дәрежелерде алынады.

K – реакцияның концентрациялық тепе-теңдік константасы – K_k . Тепе-теңдік константасының мәні температура мен қысымға тәуелді, ал реакцияға қатысатын заттардың концентрацияларына байланысты емес.

Тепе-теңдік константасы k_T/k_K қатынасына тең болғандықтан, ол тұрақты жағдайда тікелей реакцияның жылдамдығы кері реакцияның жылдамдығынан қанша рет басым екенін көрсетеді. K -нің сандық мәнінен реакцияның жүру бағытын анықтауға болады.

Егер тепе-теңдік константасы K өте үлкен болса ($K > 1$), онда реакция аяғына шейін жүреді, кері реакция жүрмейді десе де болады. Яғни бұл жағдайда тепе-теңдік оң жаққа ығысқан.

K -ның мәні өте аз болғанда ($K < 1$) кері реакцияның жүруі басым болады да, тепе-теңдік солға ығысады.

Тепе-теңдік константасы бірдің шамасында боланда ($K = 1$) реакция қайтымды деп есептеледі.

Анализ жүргізгенде химиялық реакцияның аяғына дейін жүргені қажет. Тепе-теңдік константасын және тепе-теңдікті ығыстыру мүмкіншіліктерін пайдаланып реакцияны қажетті жаққа ығыстырып жүргізуге болады. Ол үшін реакцияласатын заттың біреуін артық мөлшерде құяды, не реакцияның нәтижесінде пайда болған бір затты реакцияласу қабілеттігі жоқ түрге ауыстырады.

Жалпы алғанда $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ реакциясы үш константамен сипатталады. Термодинамикалық не шындық тепе-теңдік константасы K_T ерітіндінің иондық күшіне және бөгде реакциялардың жүруіне

байланысты емес:
$$K^T = \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}$$
 Бұл константа тек температура мен қысымға байланысты.

Ал концентрациялық константа K^C температура мен қысымнан басқа ерітінділердің иондық күшіне де тәелді. K^C және K^T константалары бір-бірімен былай байланысқан:

$$K^T = K^C \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

$$K^T = f(p, T), K^T \neq f(\mu, C)$$

$$K^C = f(T, p, \mu), K^C \neq f(C)$$

Идеалды ерітінділер үшін: $K_T \approx K_C$

Шартты тепе-теңдік константасы қысымға, температураға, ерітіндінің иондық күшіне және реакцияласатын бөлшектердің бөгде химиялық өзгеріске түсуіне байланысты.

Реалды ерітінділерде, негізгі химиялық реакциямен қатар бөгде иондрдың қатысуымен аз диссоцияланатын немесе аз еритін қосылыстар түзілетін бөгде реакциялар жүру мүмкін. Мұндай жағдайда тепе-теңдікті сипаттау үшін шартты константа қолданылады:

$$K^{\text{ш}} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$$

$$K^{\text{ш}} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d \cdot \alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot \alpha_C^c \cdot \alpha_D^d} = K^k \cdot \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}$$

α – қосымша реакцияның коэффициенті, ол реакцияға қатысатын иондардың бос үлесін көрсетеді:

Шартты тепе-теңдік константасы қысымға, температураға, ерітіндінің иондық күшіне және реакцияласатын бөлшектердің бөгде химиялық өзгеріске түсуіне байланысты.

Үш константалардың жалпы бір-бірімен байланысы:

$$K_T = K^k \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} = K^{\text{ш}} \cdot \frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d \cdot f_C^c \cdot f_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b}$$

1. Тепе-теңдікке қатысы бар реакцияның теңдігін жазу.
2. Әр химиялық реакцияға сәйкес тепе-теңдік константаларының теңдігін жазу. Жалғастырып анықтамаларды пайдаланып константалардың мәнін табу.
3. Заттың әр түрінің тепе-теңдік коцентрацияларының өзара және оның ерітіндідегі жалпы коцентрациясын байланыстыратын жүйенің материалды балансына сәйкес теңдігін жазу.

Мысалы, күміс нитратымен аммиактың судағы ерітіндісін алса, Ag^+ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ иондары түрінде жүруі мүмкін. Құрамында күміс бар бөлшектердің жалпы коцентрациясы:

$$C_{\text{ж}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Электрбейтараптық теңдігін жазу. Кез-келген ерітіндіде катиондар мен аниондардың жалпы коцентрациялары ерітіндіде электрбейтараптық сақтау үшін бір-біріне тең болу керек.

Мысалы, NaCl -дың судағы ерітіндісінде Na^+ және H_3O^+ катиондары, Cl^- және OH^- аниондары жүреді. Ерітіндінің электрбейтараптық жағдайы:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

MgCl_2 ерітіндісі үшін электрбейтараптық теңдігі былай жазылады: $2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$

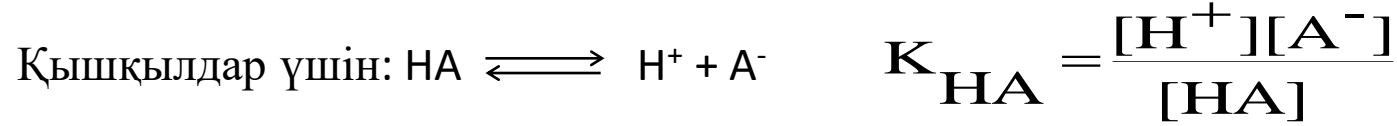
Магний ионының алдындағы коэффициент 2 сол ионның екі зарядты екенін ескеруге жазылған, себебі хлорид ионының коцентрациясы магний ионының екі еселенген коцентрациясына сәйкес. ($[\text{Cl}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}]$). Осы сияқты үш зарядталған иондардың коцентарциясын үшке көбейту керек. Құрамында $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgCl_2 бар ерітінділердің электрбейтараптық теңдігі:

$$[\text{Al}^{3+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

Қышқылдар мен негіздердің протолиттік теориясы. Автопротолиз

Бренстед-Лоуридің протолиттік теориясы.

Қышқылдық және негіздік константалар, арасындағы байланыс

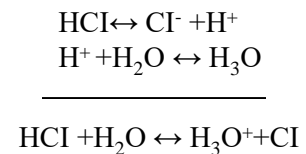


<u>Аррениус теориясы</u>	<u>Бренстед-Лоури теориясы</u>
<u>Қышқыл – суда диссоциалнғанда сутек ион бөлетін зат</u>	Қышқыл дегеніміз – протон бөліп алатын заттар.
<u>Негіз – суда диссоцияланғанда гидроксид-ион бөлетін зат.</u>	Негіз дегеніміз – протон қосып алатын заттар.
<u>Аррениус теориясы, оның кемшіліктері:</u>	1) еріткіш табиғатына қарамай, қышқылдардың (негіздердің) еріткішпен әрекеттесуін ескереді.
1) Еріткішпен еріген заттың әрекеттесуі ескерілмеген.	2) қышқылдарға тек молекулалар емес, иондар-катиондар мен аниондар да бола алады.
2) Сусыз еріткіштер Аррениус теориясында ескерілмеген.	3) Ілеспелі (қосарланған) қышқылдық – негіздік жұп деген түсінікті енгізуі болып табылады.
3) Қышқылдар мен негіздердің басқа бейорганикалық еріткіштерде әсері туралы ешнәрсе айтылмаған.	Қышқылдық
4) Органикалық қосылыстардың қышқылдық және негіздік қасиетін түсіндірмейді.	Ілескен негіз
5) Аррениус теория бойынша қышқылдар мен негіздер – нейтралды молекулалар.	CH ₃ COOH
6) Органикалық және бейорганикалық қосылыстар – тек ғана қышқыл немесе негіз болуы мүмкін.	Негіз
	Ілескен қышқыл
	C ₂ H ₅ O ⁻
	C ₂ H ₅ OH

х.ғ.к. Аргимбаева А.М.

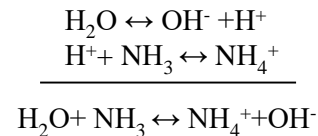
Қышқыл деген ұғым HCl , H_2SO_4 сияқты бейтарап молекулалардан басқа зарядталған HSO_4^- , NH_4^+ бөлшектерге де қатысты. Сондықтан қышқылдар бейтарап, анионды және катионды болып бөлінеді. Өзін қышқыл және негіз түрінде көрсететін бөлшектер де болады, олар – амфолиттер.

Реалды жағдайда қышқылды-негіздік реакция екі қосарласқан жұптың арасында жүреді. Жұптың біреуі протонды береді (донор), ал екіншісі оны қосып алады (акцептор). Хлорлы сутегінің судағы ертіндісінде:



Бұл жағдайда HCl протонның доноры (қышқыл), ал H_2O протонның акцепторы (негіз).

Аммиактың судағы ертіндісінде жүретін реакция:



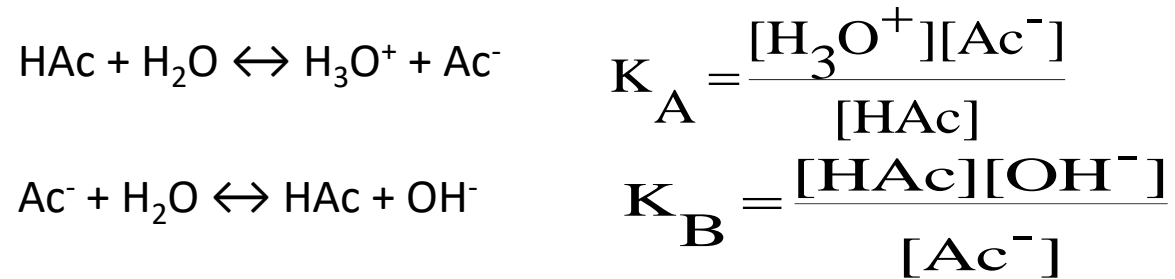
Бұл жағдайда протонның доноры су (қышқыл), ал оның акцепторы NH_3 (негіз).

Мысалы H_2PO_4^- қышқылдық және негіздік қасиет көрсетеді:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \end{array}$$

Мұндай заттар амфолиттер деп аталады.

Қышқылдық протон беру, ал негіздің оларды қабылдау қабілетін қышқылдықтың сандық константасымен K_A және негіздік константасымен K_B бағалау керек.



Су автопротолизінің константасы үшін теңдеу шығарамыз.

$$K_A \cdot K_B = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \cdot \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_W$$

$$K_W = 10^{-14}$$

$$pK_w = pH + pOH$$

2 еріткішті салыстырамыз:

Су	$K_s = 10^{-14}$	0 – 14	Бейорганикалық эмбебап еріткіш	$pH_{б.н} = 7$	Қышқылдық қасиет = негіздік қасиет
Этил спирті	$K_s = 10^{-19}$	0 - 19	Органикалық эмбебап еріткіш	$pH_{б.н} = 9,5$	Негіздік қасиет > қышқылдық қасиет

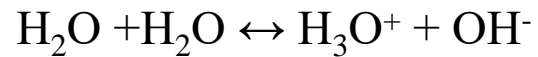
Кейбір еріткіштерінің
автопротолизі және рН шкаласы

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

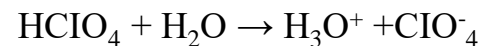
Қышқылдар мен негіздер еріткіштің табиғатына байланысты әртүрлі қасиет көрсету мүмкін,
яғни қышқыл мен негіздің күші $=f(\text{еріткіш})$



Амфипротты судың молекуласы бір мезгілде әлсіз қышқыл және әлсіз негіз қасиетін көрсетеді. Су протолизденгенде қатарласқан күшті қышқыл – сольватталған протон H_3O^+ және қатарласқан күшті негіз-гидроксид OH^- пайда болады.



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. H_3O^+ – сулы ертіндідегі ең күшті қышқыл. Сол сияқты күшті негіз суда ерігенде негіздің күші гидроксил ионының күшіне сәйкес болады. Судағы ертіндідегі ең күшті негіз OH^- -иондары.

Осыған сәйкес HCl , HClO_4 , H_2SO_4 т.б. сияқты толық ионизацияланатын күшті қышқылдардың судағы қышқылдығы бір-біріне тең, себебі олардың күші H_3O^+ – иондарының қышқылдық қасиетімен анықталады. Мұндай әсерді еріткіштің нивелирлеу (тегістеу) әсері дейді.

Еріткіштер қарама-қарсы, яғни дифференциялаушы әсер етуі мүмкін, яғни қышқыл мен негіздердің күштерінде елеулі айырмашылық түзеді.

Мысалы, HCl , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 қышқылдардың сулы ертіндісінде күштері бірдей, ал HAc (сусыз) ертіндісінде келесі мәндермен сипатталады:

HClO_4	HBr	H_2SO_4	HCl	HNO_3
5,8	6,4	8,2	8,9	9,4

НAc – суға қарағанда ең күшті протон доноры болып табылады. Яғни неғұрлым еріткіштің қышқылдық қасиеті жоғары болса, соғұрлым ондағы қышқылдар әлсіз және оларға байланысты еріткіштердің дифференциялаушы әсері күшті.

Қышқылдар, негіздер, амфолиттердің рН-ын есептеу

Күшті қышқылдардың (негіздердің):

0,1 М HCl (0,1 М NaOH):

$$[H^+] = C_{HCl} = 10^{-1} \quad pH = 1$$

$$[OH^-] = C_{NaOH} = 10^{-1} \quad pOH = 1 \quad pH = 13$$

Мысал 1. 0.001 М тұз қышқыл ерітіндісінің рН-ын есептеңіз.

Мысал 2. 0,001 М натрий гидроксид ерітіндісінің рН-ын есептеңіз.

Егер ерітіндіде протондардың басқа пайда болатын көздері болмаса немесе оларды ескермеуге болса онда мұндай есептеулерді жүргізуге болады. Концентрлі қышқыл ерітінділерінде ($C \geq 1 \cdot 10^{-5} M$) судың диссоциация кезінде түзілетін протондарды ескермеуге болады, ал концентрлі емес ерітінділерде судың диссоциациясын ескеру қажет. Рн-ты есептегенде еріткіштің диссоциациясын электрбейтарап теңдеу арқылы ескереді.

Расчет pH растворов слабых кислот. Если степень диссоциации кислоты мала ($h < 5\%$), то можно полагать, что равновесная концентрация недиссоциированной кислоты равна ее общей концентрации. Тогда

$$K_{\text{HA}}^a = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HA}}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}^a c_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{HA}}^a + \text{p}c_{\text{HA}}) \quad (2-4)$$

Если $h > 5\%$, необходимо учитывать, что $[\text{HA}] \neq c_{\text{HA}}$ и поэтому

ПРИМЕР 6. Рассчитайте pH 0.10 М раствора уксусной кислоты.

Решение. Поскольку в 0.10 М растворе уксусной кислоты степень диссоциации CH_3COOH $h < 5\%$ (табличные данные), то в хорошем приближении

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.10 \text{ М}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} =$$

$$= \sqrt{1.75 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pH} = 2.88$$

Расчет рН растворов слабых оснований. Если степень диссоциации основания в растворе менее 5%, можно считать, что равновесная концентрация недиссоциированного основания равна общей концентрации. Поэтому

$$[B^-] = \sqrt{K_B^b c_B}, \quad [H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_B^b c_B}} \quad (2-7)$$

$$pH = pK_w - \frac{pK_B^b}{2} - \frac{pc_B}{2}$$

ПРИМЕР 9. Рассчитайте рН 0.1 М раствора аммиака.

Решение. Степень диссоциации аммиака в $1.0 \cdot 10^{-1}$ М водном растворе меньше 5% (по табличным данным $h = 1.3\%$). Следовательно,

$$[NH_3] \cong c_{NH_3} = 1.0 \cdot 10^{-1} \text{ М}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_{NH_3}^b c_{NH_3}}} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{1.76 \cdot 10^{-5} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}}} = 7.52 \cdot 10^{-12} \text{ М}$$

$$pH = 11.12$$

ПРИМЕР 10. Рассчитайте pH 0.10 М раствора ацетата натрия.

Решение. Константы основности ацетат-иона



в справочных таблицах нет, рассчитаем ее по уравнению (2-1)

$$K_{\text{CH}_3\text{COO}}^b = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.71 \cdot 10^{-10}$$

Величина константы диссоциации указывает на то, что ацетат-ион — очень слабое основание. В таких случаях, строго говоря, следует учитывать диссоциацию воды. Но поскольку по условию задачи концентрация раствора достаточно велика, диссоциацией воды можно пренебречь и для расчета использовать формулу (2-7):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}}^b \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}}}} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5.71 \cdot 10^{-10} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}}} = 1.32 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{pH} &= 8.83 \end{aligned}$$

Расчет pH растворов солей

ПРИМЕР 10. Рассчитайте pH 0.10 М раствора ацетата натрия.

Решение. Константы основности ацетат-иона



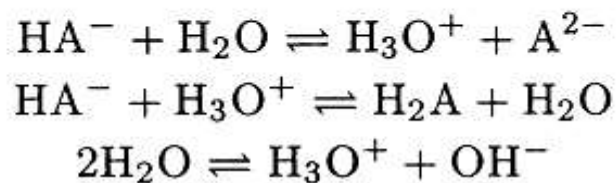
в справочных таблицах нет, рассчитаем ее по уравнению (2-1)

$$K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^b = \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^a} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.75 \cdot 10^{-5}} = 5.71 \cdot 10^{-10}$$

Величина константы диссоциации указывает на то, что ацетат-ион — очень слабое основание. В таких случаях, строго говоря, следует учитывать диссоциацию воды. Но поскольку по условию задачи концентрация раствора достаточно велика, диссоциацией воды можно пренебречь и для расчета использовать формулу (2-7):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{\sqrt{K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^b \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}} = \\ &= \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5.71 \cdot 10^{-10} \cdot 1.0 \cdot 10^{-1}}} = 1.32 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{pH} &= 8.83 \end{aligned}$$

Расчет рН растворов амфолитов. В водном растворе амфолита HA^- устанавливаются равновесия:



Как видно, $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{A}^{2-}]$, поскольку часть ионов водорода связана в H_2A . Поэтому (с учетом диссоциации воды)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-]$$

Подстановка $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{A}^{2-}]$ и $[\text{OH}^-]$, выраженных через $K_{\text{H}_2\text{A}}^a$, $K_{\text{HA}^-}^a$ и K_w дает:

$$[\text{H}^+] + \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a} = \frac{K_{\text{HA}^-}^a[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

После преобразования получаем

$$[\text{H}^+]^2(K_{\text{H}_2\text{A}}^a + [\text{HA}^-]) = K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a[\text{HA}^-] + K_w)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a + [\text{HA}^-]}} \quad (2-9)$$

Применительно к конкретным случаям формулу (2-9) можно упростить.

1. Если $K_{\text{H}_2\text{A}}^a$ и $K_{\text{HA}^-}^a$ не слишком близки, то можно полагать, что $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$ и $[\text{HA}^-] = c_{\text{HA}^-}$. Тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-} + K_w)}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a + c_{\text{HA}^-}}} \quad (2-10)$$

2. Если $c_{\text{HA}^-} \gg K_{\text{H}_2\text{A}}^a$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a(K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-} + K_w)}{c_{\text{HA}^-}}} \quad (2-11)$$

3. Если $K_{\text{HA}^-}^a \gg K_w$, т. е. можно пренебречь $[\text{OH}^-]$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-}}{K_{\text{H}_2\text{A}}^a + c_{\text{HA}^-}}} \quad (2-12)$$

4. Если $c_{\text{HA}^-} \gg K_{\text{H}_2\text{A}}^a$ и $K_{\text{HA}^-}^a c_{\text{HA}^-} \gg K_w$, то

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{A}}^a K_{\text{HA}^-}^a} \quad (2-13)$$

ПРИМЕР 14. Рассчитайте рН 0.10 М раствора гидрокарбоната натрия.

Решение. В справочных таблицах находим

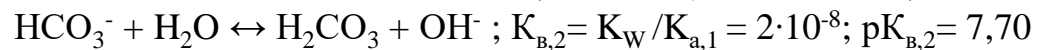
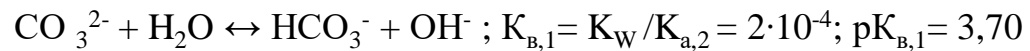
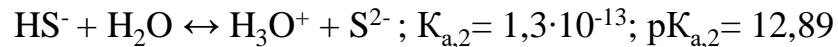
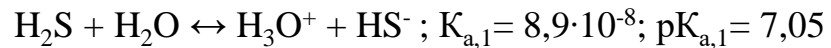
$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a = 4.5 \cdot 10^{-7}; \quad K_{\text{HCO}_3^-}^a = 5.0 \cdot 10^{-11}$$

Поскольку $c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a$ и $K_{\text{HCO}_3^-}^a c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_w$, то концентрацию ионов водорода в 0.10 М растворе гидрокарбоната натрия находим по формуле (2-13):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a K_{\text{HCO}_3^-}^a} = \\ &= \sqrt{4.5 \cdot 10^{-7} \cdot 5.0 \cdot 10^{-11}} = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{ М} \\ \text{рН} &= 8.32 \end{aligned}$$

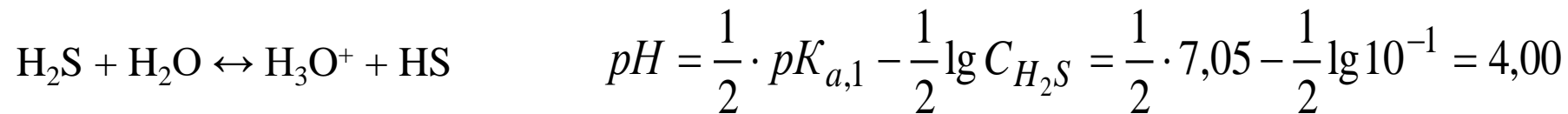
Көп негізді қышқылдар мен негіздердің ерітінділері

Көп негізді протолиттердің протолизі сатылай жүреді, мысалы:

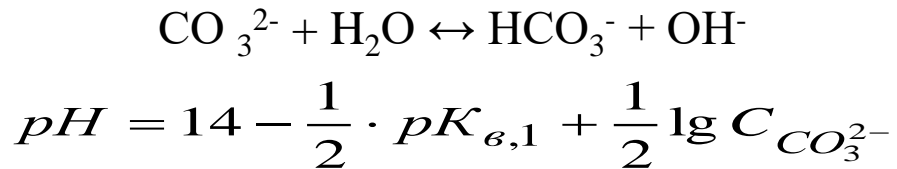


Егер K_1 мен K_2 мәндерінде 1000 еседен артық айырмашылық болса ($K_{a,1}/K_{a,2} > 1000$, не $K_{b,1}/K_{b,2} > 1000$) онда протолиз негізінде бірінші саты бойынша жүреді, келесі реакциялардың жүру дәрежесі өте төмен. Сондықтан келтірілген мысалдарда ерітіндінің рН біртегіздік әлсіз қышқылдар мен әлсіз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

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



Na_2CO_3 ерітіндісіндегі рН анықтайтын реакция:



0,1 М Na_2CO_3 ерітіндісін алсақ:

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