СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ SATBAYEV UNIVERSITY

Қышқыл-негіздік реакциялар және титриметрия

Дәріс оқытушысы:
PhD, қауымд. профессор
Оңалбек Дамира Дүйсембекқызы
damira.onalbek@gmail.com

1. Кіріспе

Химия ғылымының маңызды бөлімдерінің бірі – **қышқыл-негіздік реакциялар**. Бұл реакциялар табиғатта да, өндірісте де, тірі ағзаларда да кең таралған. Олардың мәнін түсіну ерте дәуірден бастау алып, әр кезеңде ғалымдар әртүрлі теориялар ұсынған.

Қышқылдар мен негіздердің қасиеттерін зерттеу — тек теориялық тұрғыдан ғана емес, сонымен қатар **практикалық маңызға** ие. Мысалы:

- **Фармацевтикада** – дәрілік препараттардың сапасын бақылауда,
- **Азық-түлік өндірісінде** – қышқылдылық деңгейін анықтауда,
- **Медицинада** – қанның қышқыл-негіздік тепе-теңдігін анықтауда,
- **Экологияда** – су және топырақтың құрамын талдауда қолданылады.

Қышқыл-негіздік реакциялар аналитикалық химияда ерекше орын алады, себебі олар:

- Жылдам жүреді;
- Әдетте қайтымсыз немесе толық қайтымды реакциялар болып келеді;
- Реакция өнімдерін оңай бақылауға болады (тұз және су түзіледі).

Осы қасиеттеріне байланысты бұл реакциялар сандық химиялық талдаудың ең дәл әдістерінің бірі — **титриметрияның** негізін құрайды.

Титриметрия – белгілі концентрациясы бар ерітіндімен (титрантпен) талданатын затты реакцияға түсіріп, оның мөлшерін дәл анықтайтын әдіс. Сондықтан, қышқыл-негіздік реакциялар теорияларын, олардың заңдылықтарын және титриметриядағы қолданылуын білу болашақ фармацевт, химик-технолог, эколог және биолог мамандар үшін өте маңызды.

Титриметриялық талдау

Титриметриялық талдау – аналитикалық химиядағы ең кең тараған **сандық талдау әдістерінің** бірі. Бұл әдіс белгілі концентрациясы бар ерітіндімен (титрантпен) зерттелетін заттың ерітіндісін реакцияға түсіріп, оның мөлшерін дәл анықтауға негізделген.

Негізгі ерекшеліктері:

- Жоғары дәлдікті қамтамасыз етеді (қателік әдетте 0,1–0,2 %).
- Әдіс қарапайым, арнайы қымбат жабдықты қажет етпейді.
- Реакциялардың жүруі толық және жылдам болуы тиіс.

Титриметриялық талдау

Концентрациясы өте дәл анықталатын ерітінділерді **титрленген (қалыпты) ерітінділер, жұмыс ерітіндісі немесе титранттар** деп аталады.

Ерітіндінің бір куб сантиметріндегі (бір миллилитріндегі) еріген зат массасын **титр** дейді.

Еріген зат массасы (m,г) және өлшеуіш колбаға көлемі (V) бойынша ерітінді титрін Т есептейді:

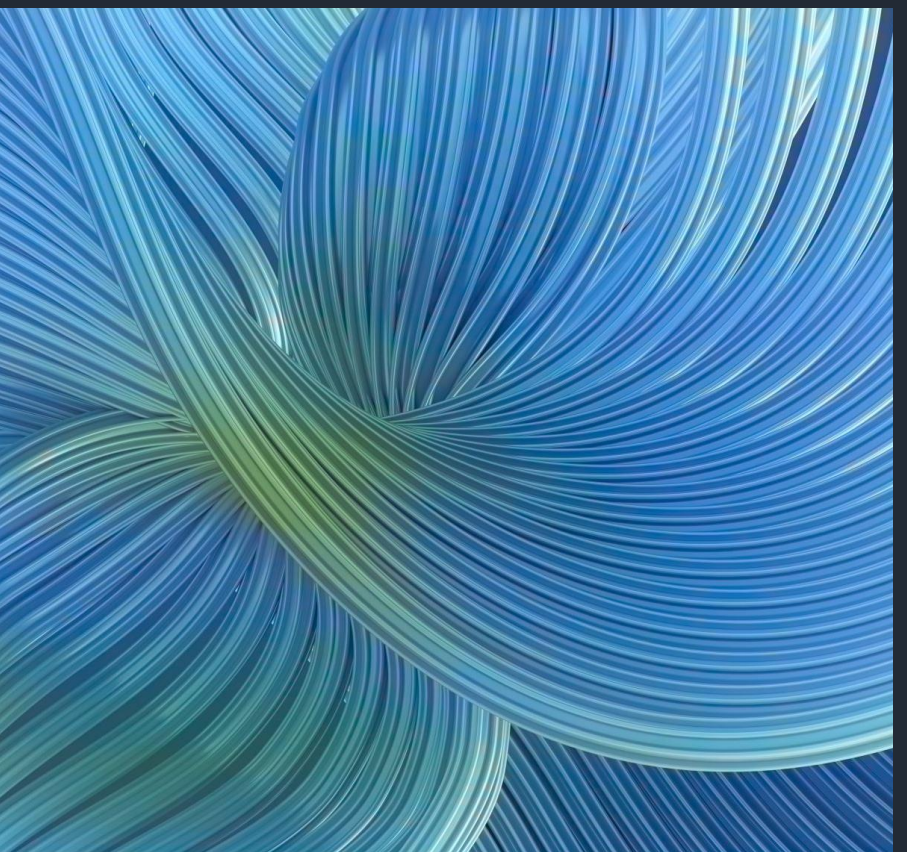
$$T = m / V$$

Титрі бойынша ерітінді нормальдылығын табу үшін титрді 1000-ға көбейтіп, эквивалентке (Э) бөледі:

$$N = \frac{T*1000}{Э}$$

Заттың дәл өлшенген мөлшерінен ерітілген титрленген ерітіндіні **стандартты** (даярлаған) дейді.
Титриметрияда реакция **эквиваленттік нүктеге** жеткенде аяқталады.
•**Эквиваленттік нүкте** – реагенттер эквивалентті мөлшерде әрекеттескен сәт.
•**Аяқталу нүктесі** – индикатор арқылы немесе аспаптық әдіспен анықталатын сәт.

Титриметриядағы стандартты ерітінділер



Бірінші ретті стандарттар (первичные стандарты): химиялық құрамы тұрақты, құрамында қоспасы жоқ, суда оңай еритін заттар. Мысалы: Na_2CO_3, $K_2Cr_2O_7$, оксалат қышқылы.

Екінші ретті стандарттар: құрамында қоспалары болуы мүмкін, сондықтан концентрациясы бірінші ретті стандартпен салыстыру арқылы анықталады.

Титриметрия

Титрлеудің тәсілі бойынша титрлеу тура, кері және жанама (немесе орын басатын) деп бөлінеді.

- **Тура титрлеу** кезінде анықтайтын компоненттің ерітіндісін тікелей стандартты ерітіндімен титрлейді.

Егер тура реакция қандай болса да бір себептен мүмкіндігі болмаса немесе қиындық келтірсе, онда кері немесе жанама жолмен титрлейді. Тура титрлеу үшін сәйкес индикатор іріктеп алуға болмаған жағдайда кері әдіспен титрлейді.

- **Кері титрлеу** барысында екі титрант қолданады. Мұндай жағдайда зерттелетін ерітіндіге эквиваленттік мөлшерімен әрекеттесетін нақты өлшенген қосалқы титранттың артық мөлшерін қосады. Реакция аяқталған соң заттың артық мөлшерін екінші титранттың ерітіндісімен титрлейді.

- **Жанама** немесе **орын басу титрлеу** барасында зерттелетін ерітіндіге қосалқы реагент қосады, нәтижесінде анықталатын компоненткеэквиваленттік мөлшердегі түзілген жана қосылысты стандартты титранттпен титрлейді.

Титриметриялық талдау жүретін реакциялар түріне қарай төрт негізгі санатқа бөлінеді.

1. Бейтараптану немесе қышқыл-негіздік титрлеулер протон мен гидроксид ионының әрекеттесуі нәтижесінде су молекуласының түзілуін қамтиды.

Ацидиметрияда негізгі аналит күшті қышқылдың стандартты ерітіндісімен титрленеді.

Керісінше, алкалиметрияда қышқылдық аналит күшті негіздің стандартты ерітіндісімен титрленеді.

2. Тотығу-тотықсыздану титрлеулерінде титрант пен аналиттің тотығу дәрежелері өзгеріп, электрондар тотықсыздандырғыштан тотықтырғышқа беріледі.

3. Комплексонометриялық титрлеуде титрлеуші лиганд металл ионы-аналитпен әрекеттесіп, металл–лиганд комплексін түзеді.

Соңында, тұнбалық титрлеулерде аналит пен титрант әрекеттесіп, тұнба түзеді.

- https://app.jove.com/ru/embed/player?id=14540&access=2813647023&language=ru&t=1&s=1&fpv=1

Титриметрияның негізгі түрлері

Титриметриялық әдістер реакцияның табиғатына байланысты бірнеше топқа бөлінеді:

1 Қышқыл-негіздік титрлеу (бейтараптау әдісі)

•Негізгі реакция: қышқыл мен негіздің бейтараптануы.

$$NaOH + HCI = NaCI + H_2O$$

$$OH^- + H^+ = H_2O$$

Бұл әдіс арқылы ерітіндідегі қышқыл мен негіз мөлшерін ғана емес, суда ерігенде гидролизге ұшырайтын тұздар мөлшерін де анықтауға болады.

Қышқыл-негіздік титрлеу әдістері

•**Ацидиметрия** – қышқылдардың мөлшерін негізбен титрлеу.
•Мысалы:
$H_2SO_4+2NaOH \rightarrow Na_2SO_4+2H_2O$
Алкалиметрия – негіздердің мөлшерін қышқылмен титрлеу.
•Мысалы:
$NaOH+HCl \rightarrow NaCl+H_2O$

Қышқылдық-негіздік титрлеудің екі түрі болады: ацидиметрия және алкалиметрия.

- **Ацидиметрия -** титрлеу кезінде титрант ретінде қышқыл ерітінділері пайдаланылып, негіздердің не тұздардың мөлшерін анықтайды.
- **Алкалиметрия -** титрлеу кезінде титрант ретінде сілті ерітінділері пайдаланылып, қышқылдардың не тұздардың мөлшерін анықтайды.

Көрсеткіштер: фенолфталеин, метил оранж, лакмус.

Қолданылуы: қышқылдар, негіздер, тұздардың сапалық және сандық талдауында

Қышқыл-негіздік реакциялар және титриметрия тарихы

1. Алғашқы түсініктер (XVII–XVIII ғғ.)

•Ежелгі заманнан бастап адамдар қышқыл мен негізді тәжірибелік тұрғыда қолданған. Мысалы, сірке қышқылы тағамда, күл (сілті) жуу құралдары ретінде пайдаланылған.

•XVII ғасырда **Роберт Бойль (1627–1691)** алғаш рет қышқылдардың ортақ қасиеттерін анықтап, оларды "қышқыл дәмі бар, индикаторларды қызылға бояйды" деп сипаттады. Негіздер – "ащы дәмді, сырғанақ сезім береді" деп жазылды.

•XVIII ғасырда **Лавуазье (1743–1794)** қышқылдардың құрамында оттек бар деп қате болжам жасады.

Лавуазье теориясы (1777 ж.)

Негізі:

•Қышқылдардың құрамында міндетті түрде **оттегі атомы болады** деп қарастырды.

•Оттегі қышқылдық қасиет береді деп ойлады.

Формула мысалдары:

•HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 → қышқыл

•CaO → негіздік оксид (сілті түзеді).

Қолдану аясы:

•Тарихи мәнге ие, бірақ қазіргі кезде ғылыми талдауда қолданылмайды.

•Кейбір оксидтердің (SO_2, CO_2) қышқылдық қасиетін түсіндіруге қолданылады.

Қышқыл-негіздік реакциялар және титриметрия тарихы

XIX ғасыр – классикалық теориялардың қалыптасуы

•**Хемфри Дэви (1778–1829)** – барлық қышқылдарда міндетті түрде оттек болмайтынын (HCl мысалында) көрсетті.

•**Аррениус теориясы (1884)** – қышқыл дегеніміз – сулы ерітіндіде сутек иондарын (H^+), негіз дегеніміз – гидроксид иондарын (OH^-) бөлетін зат. Бұл теория титриметрияның алғашқы ғылыми негізін жасады.

Формула мысалдары:

•$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

•$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

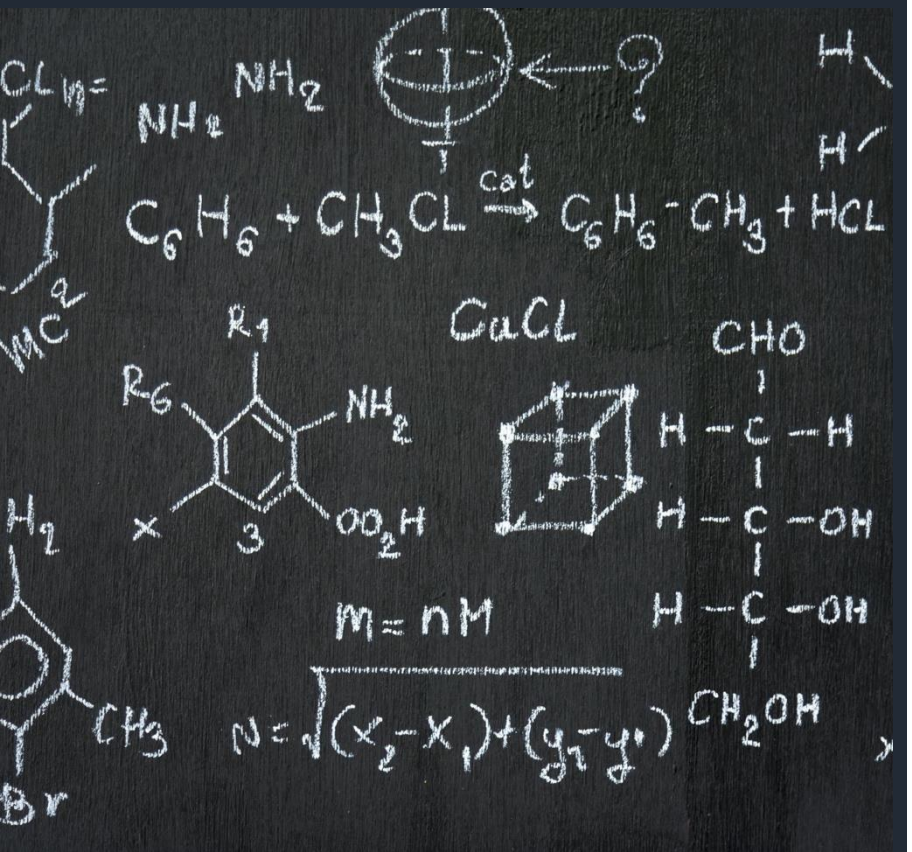
•$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

Қолдану аясы:

•**Сулы ерітінділердегі** қышқыл-негіз реакцияларын сипаттауда.

•Титриметриядағы **қышқыл-негіздік титрлеу** кезінде кең қолданылады.

3. XX ғасыр – кеңейтілген түсініктер титриметрия тарихы



Бренстед–Лоури теориясы (1923 ж.)
Негізі:
•**Қышқыл** – протон беруші (донор).
•**Негіз** – протон қабылдаушы (акцептор).
•Қышқыл мен негіз әрқашан **сопряжённые пары** түзеді.
Формула мысалдары:
1.$HCl+H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- HCl – қышқыл (H^+ береді),
- H_2O – негіз (H^+ қабылдайды).

2.$NH_3+H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$.
- NH_3 – негіз (H^+ қабылдайды),
- H_2O – қышқыл (H^+ береді).

Қолдану аясы:
- Биохимияда (ақуыз, нуклеин қышқылдарының протондануы).
- Фармацевтикада дәрілердің протондану тепе-теңдігін есептеуде.

Льюис теориясы (1923 ж.)
Негізі:
•**Қышқыл** – электрон жұбын қабылдайтын зат.
•**Негіз** – электрон жұбын беретін зат.
•Протон алмасудан бөлек, **координациялық байланыстарды** да түсіндіреді.
Формула мысалдары:
1.$BF_3 + :NH_3 \rightarrow F_3B \leftarrow NH_3$
- BF_3 – Льюис қышқылы (электрон жұбын қабылдайды),
- NH_3 – Льюис негізі (электрон жұбын береді).

2.$Ag^+ + :Cl^- \rightarrow [AgCl]$.
Қолдану аясы:
•**Комплекс түзуші реакциялар** (координациялық химия).
•**Гетерогенді және гомогенді катализ** процестерін сипаттау.
•**Органикалық химияда** (электрофильді және нуклеофильді реакциялар).

Қышқыл-негіздік реакциялар теориясы

А. Лавуазье бойынша:	А. Аррениус бойынша:	Бренстед-Лоури бойынша:	Льюис бойынша:
• қышқылдар – құрамында оттегі бар заттар.	• Қышқыл – суда H^+ (протон) бөлетін зат. • Негіз – суда OH^- бөлетін зат.	• Қышқыл – протон беруші (донор). • Негіз – протон қабылдаушы (акцептор).	• Қышқыл – электрон жұбын қабылдаушы. • Негіз – электрон жұбын беруші.

Қышқылдық-негіздік титрлеу кезіндегі маңызды ұғымдар

- Стандартты заттар: концентрацияны дәл анықтау үшін пайдаланылатын арнайы заттар.
- Анықталатын заттар: күшті және әлсіз қышқылдар; күшті және әлсіз негіздер; гидролизденетін тұздар.
- Қышқылдық-негіздік титірлеудің түрлері:
  - күшті қышқылды күшті негізбен титрлеу немесе керсінше;
  - әлсіз қышқылды күшті негізбен титрлеу;
  - әлсіз негізді күшті қышқылмен титрлеу.
- Титрлеу қисығы: құтыдағы ерітінді ортасының pH көрсеткіші мен қосылған титрант көлемінің арасындағы байланыс қисығы. Титрлеу қисығы эквиваленттілік, бейтараптық, титрлеу секірісі, бейтараптық сызығымен сипатталады.

Қышқыл-негіздік титрлеу қисығы

Титрлеу қисығы – бұл титрант қосылған сайын ерітіндінің **pH мәнінің өзгеруін** көрсететін график. Ол қышқылдың және негіздің күшіне, бастапқы концентрацияға байланысты әртүрлі пішінге ие болады.
Титрлеу қисығын құрастыру үшін:
•**x осі (абсцисса)** – қосылған титрант көлемі (мл),
•**y осі (ордината)** – ерітіндінің pH мәні алынады.
1. Титрлеу қисығының негізгі бөліктері:
1.Бастапқы аймақ – ерітіндідегі бастапқы pH (қышқыл немесе негіздің концентрациясына байланысты).
- •Күшті қышқыл → pH шамасы 1–2 аралығында.
- •Әлсіз қышқыл → pH 3–6 аралығында.

2.Буферлік жүйе – әлсіз қышқыл мен оның тұзы (немесе әлсіз негіз және оның тұзы) қоспасы пайда болып, pH салыстырмалы баяу өзгереді.
3.Эквиваленттік нүкте – титрант мөлшері талданатын заттың эквивалентіне тең болған нүкте. Мұнда:
- •Күшті қышқыл + күшті негіз → $pH \approx 7$
- •Күшті қышқыл + әлсіз негіз → $pH < 7$
- •Әлсіз қышқыл + күшті негіз → $pH > 7$

4. Артық титрант – титранттың артық мөлшерінен pH күрт өзгеріп, оның қасиетіне сәйкес тұрақтанады.

Әртүрлі титрлеу қисықтары

а) Күшті қышқыл – күшті негіз

Мысалы: HCl + NaOH

•pH бастапқыда өте төмен (≈1).

•Эквиваленттік нүктеде pH = 7.

•pH өзгерісі өте күрт (S-тәрізді қисық).

б) Әлсіз қышқыл – күшті негіз

Мысалы: CH_3COOH + NaOH

•Бастапқы pH күшті қышқылға қарағанда жоғары (≈3–4).

•Буферлік аймақ айқын көрінеді.

•Эквиваленттік нүктеде pH > 7 (≈8–9).

в) Күшті қышқыл – әлсіз негіз

Мысалы: HCl + NH_3

•Бастапқы pH ≈1.

•Эквиваленттік нүктеде pH < 7 (≈5–6).

г) Әлсіз қышқыл – әлсіз негіз

Мысалы: CH_3COOH + NH_3

•pH өзгерісі баяу жүреді.

•Эквиваленттік нүктені анықтау қиын.

•Тек **потенциометриялық әдіс** қолданылады.

pH қисығы

күшті қышқыл (HCl) v. күшті негіз (NaOH)



0.1M NaOH артық мөлшерінде қисық деңгейі pH 13 тоқтады (күшті сілті)

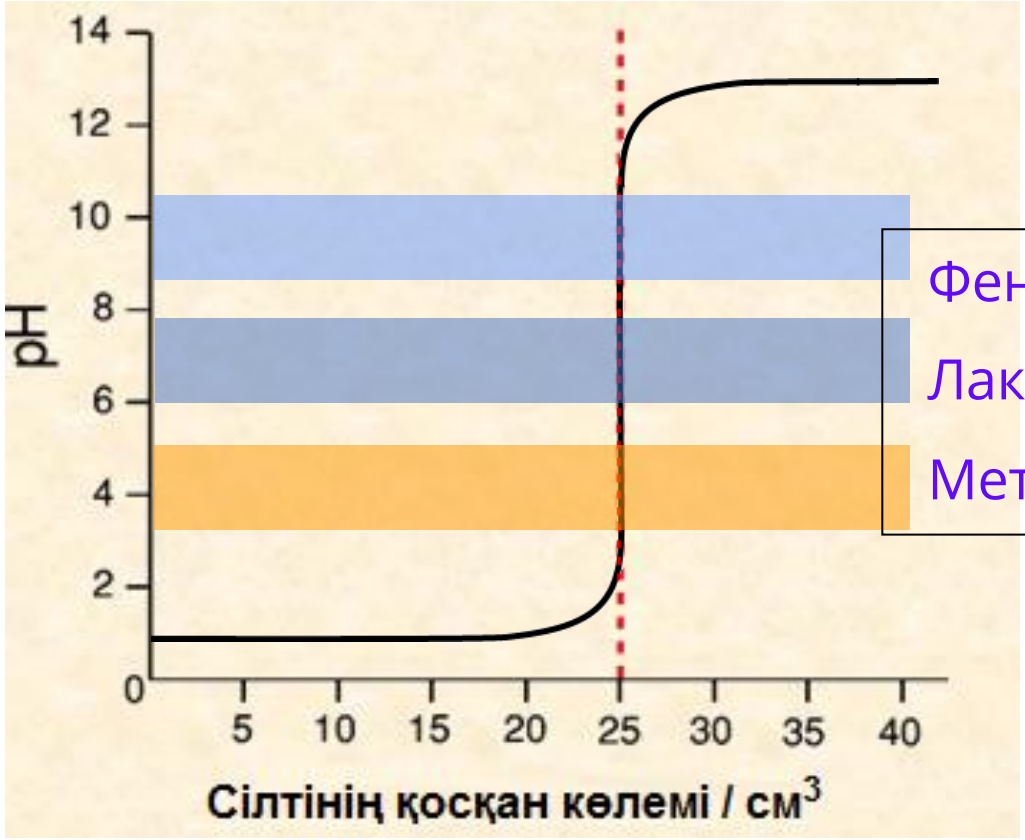
NaOH жартыдан төмен тамшысын қосқанда pH жоғарыға күрт өзгеруде

Алғашқы 20 cm^3 - дейін pH өте аз мөлшерде өзгерген.

0.1M HC*l* pH 1 басталады (бір негізді күшті қышқыл)

pH қисығы

күшті қышқыл (HCl) v. күшті негіз (NaOH)



Алынған индикаторлардың кез келгені қолайлы болады себебі тік бөлігінде барлығы өзгереді.

pH қисығы

күшті қышқыл (HCl) v. әлсіз негіз (NH_3)



0.1M NH_3 артық мөлшерінде қисық деңгейі pH 10 тоқтады (әлсіз негіз)

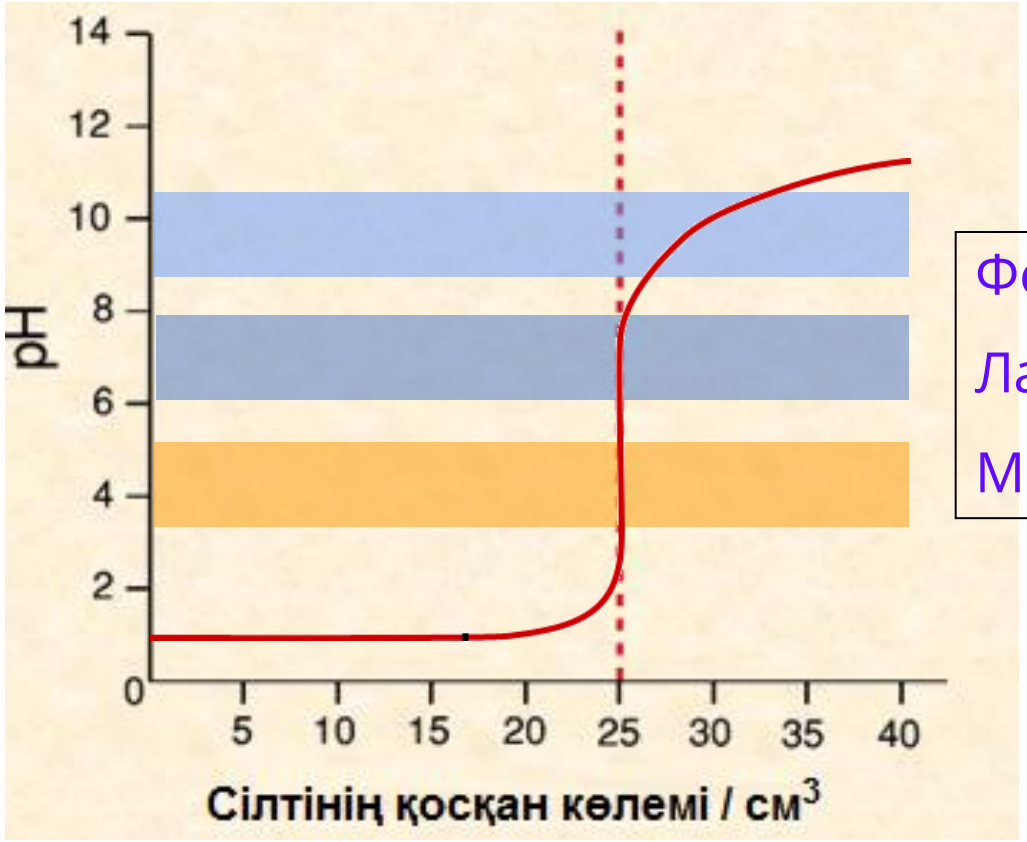
Алғашқы 20 cm^3 - дейін pH өте аз мөлшерде өзгерген.

NaOH жартыдан төмен тамшысын қосқанда pH жоғарыға күрт өзгеруде

0.1M HC*l* pH 1 басталады (бір негізді күшті қышқыл)

pH қисығы

күшті қышқыл (HCl) v. әлсіз негіз(NH_3)



Фенолфталеин

Лакмус

Метилоранж

Тек метилоранж сәйкес келеді – тек сол ғана тік бөлігінде толық өзгереді.

pH қисығы

әлсіз қышқыл (CH_3COOH) v. күшті негіз ($NaOH$)



pH тұрақты өзгереді

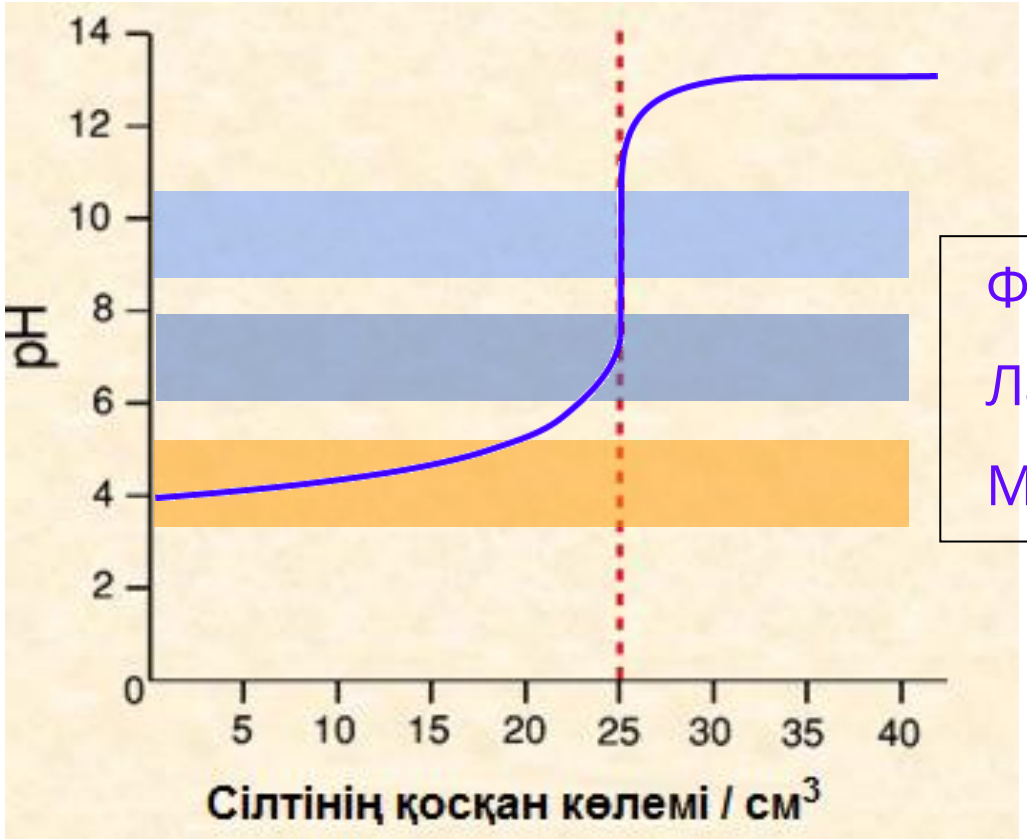
0.1М $NaOH$ артық мөлшерінде қисық деңгейі pH 13 тоқтады (күшті сілті)

$NaOH$ жартыдан төмен тамшысын қосқанда pH жоғарыға күрт өзгеруде

0.1М CH_3COOH pH 4 бас-талады (бір негізді әлсіз қышқыл)

pH қисығы

әлсіз қышқыл (CH_3COOH) v. күшті негіз ($NaOH$)



Фенолфталеин

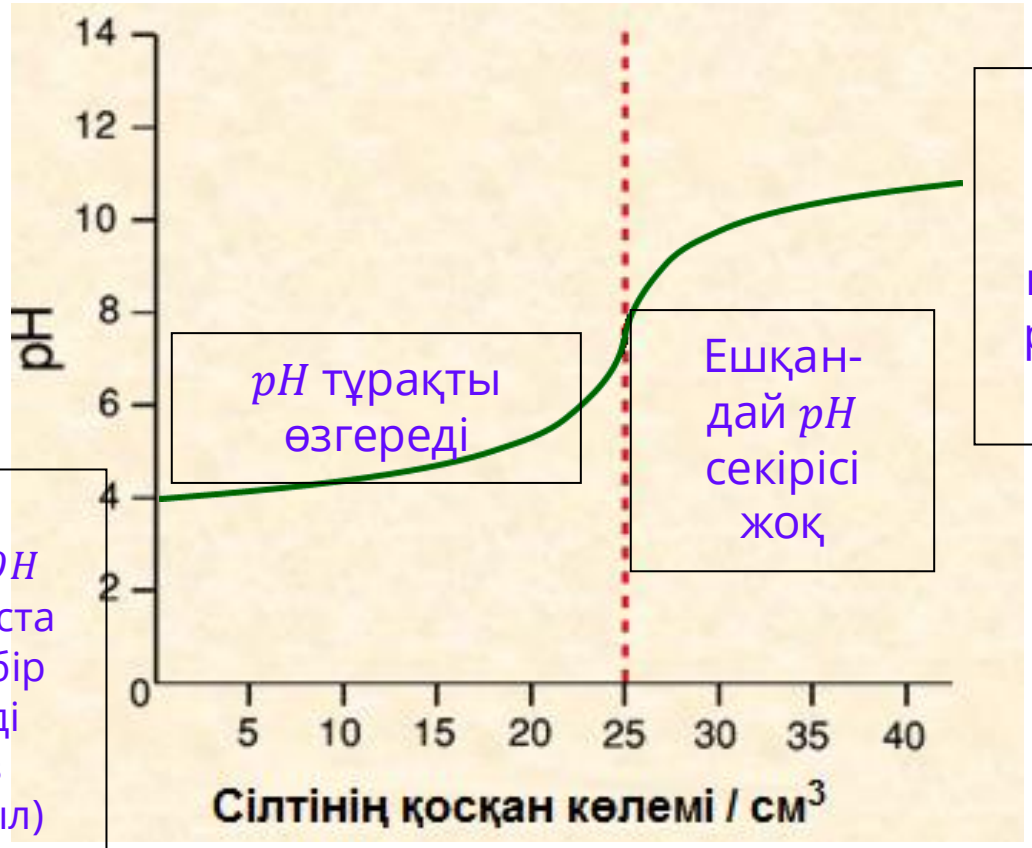
Лакмус

Метилоранж

Тек фенолфталеин сәйкес келеді – тек сол ғана тік бөлігінде толық өзгереді.

pH қисығы

әлсіз қышқыл (CH_3COOH) v. әлсіз негіз (NH_3)



0.1M CH_3COOH pH 4 басталады (бір негізді әлсіз қышқыл)

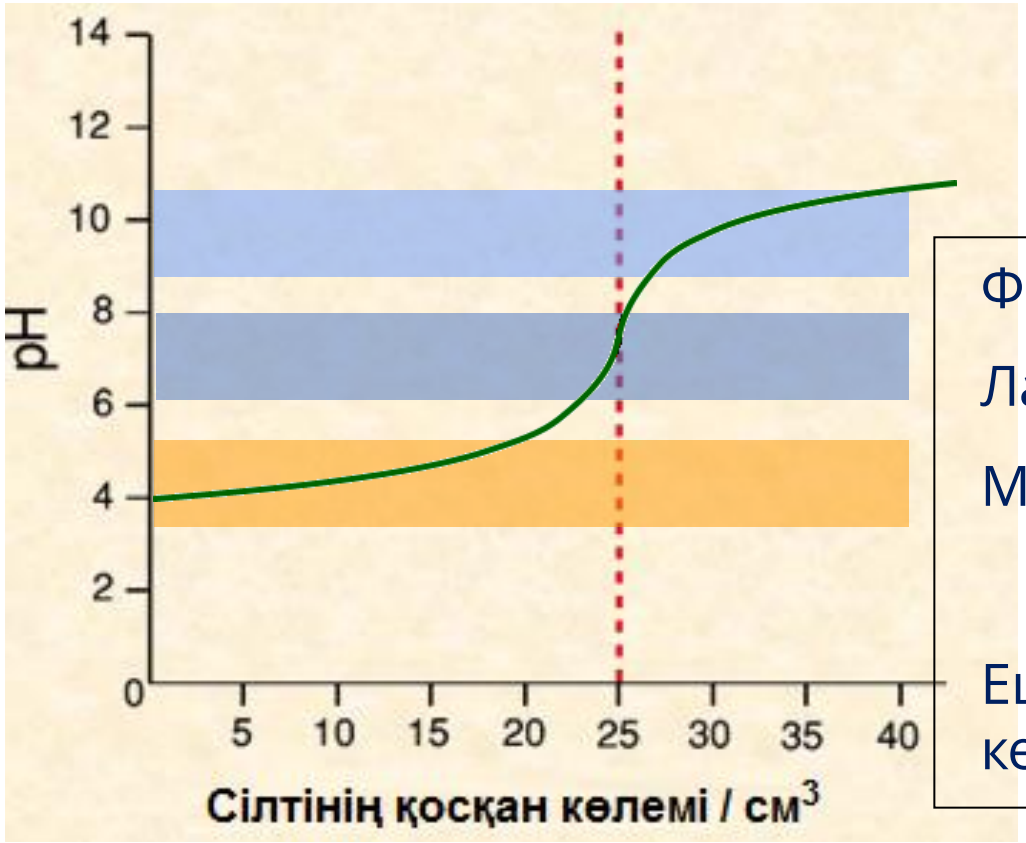
pH тұрақты өзгереді

Ешқандай pH секірісі жоқ

0.1M NH_3 артық мөлшерінде қисық деңгейі pH 10 тоқтады (әлсіз негіз)

pH қисығы

әлсіз қышқыл (CH_3COOH) v. әлсіз негіз (NH_3)



Фенолфталеин

Лакмус

Метилоранж

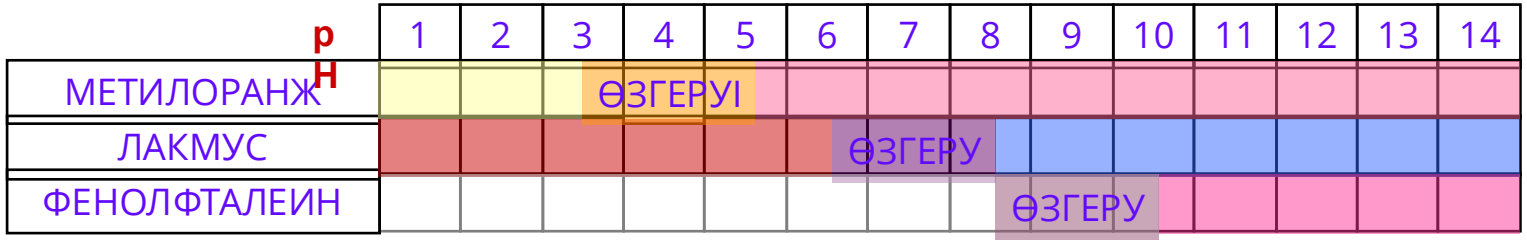
Ешбірі сай келмейді.

Сай келетін индикатор жоқ - тік бөлігінде бірде-бір өзгеріс жоқ.

Соңғы нүктені pH метрді пайдалана отырып қисық сызу арқылы анықтауға болады.

Индикаторларды таңдау ережесі

- Индикаторлардың түс өзгеру аралығы титрлеу секірісі болатын шекарамен немесе оған ішінара сәйкес келуі тиіс.
- Индикаторлардың титрлеу көрсеткішінің мәні эквиваленттік нүктеге мүмкіндігінше жақын және титрлеу секірісі шегінде болу керек.



Индикатор түсі кез келген ерітіндінің pH–ның өзгерісіне байланысты өзгермейді, тек индикатордың өзгеру интервалында ғана түсін өзгертеді, яғни мынадай формуланы қолданады pH = pK±1

Мысалы: фенолфталеиннің $K_{дисс.} = 10^{-9}$ яғни pK = 9 оның түсі pH = 8-10 арасында өзгереді.

Индикатор таңдау

Индикаторды таңдау үшін оның **түстерінің ауысу аймағы** эквиваленттік нүктеге барынша жақын болуы керек:

Күшті қышқыл – күшті негіз → фенолфталеин (pH 8,2–10), метилоранж (pH 3,1–4,4), бромтимол көгі (pH 6,0–7,6).

Әлсіз қышқыл – күшті негіз → фенолфталеин қолайлы (pH 8,2–10).

Күшті қышқыл – әлсіз негіз → метилоранж қолайлы (pH 3,1–4,4).

Тәжірибелік жүргізу кезеңдері

1.Талданатын ерітіндіні (қышқыл немесе негіз) дайындау.

2.Титрантты таңдау: белгілі концентрациялы стандартты ерітінді.

- Қышқылды анықтауға → NaOH стандартты ерітіндісі.
- Негізді анықтауға → HCl стандартты ерітіндісі.

3.Индикатор қосу.

4.Титрлеу: бюреткадан титрантты біртіндеп қосып, түсінің өзгеруін бақылау.

5.Эквиваленттік нүктені белгілеу.

6.Есептеу: формула бойынша концентрацияны анықтау.

Артықшылықтары мен кемшіліктері

Артықшылықтары:	Жоғары дәлдік (қателік <0,2%). Жылдам әрі қарапайым. Қымбат жабдықты қажет етпейді.
Кемшіліктері:	Индикатор таңдау қиын болуы мүмкін. Тек айқын қышқыл-негіздік реакцияларға ғана қолданылады. Ерітінділердің тұрақтылығына тәуелді.

Диссоциация туралы жалпы түсінік

Электр тоғын өткізетін заттар электролиттер, ал өткізбейтін
заттар бейэлектролиттер болады. Электролит ерітінділеріндегі кездесетін ауытқуларды швед химигі С. Аррениус ұсынған электорлиттік диссосация теориясы түсіндірді. Бұл теорияның негізі мынада:

1.Электролиттік диссоциация - электролиттердің суда ерігенде оң және теріс зарядталған иондарға ыдырауы.

2.Электр тоғының әсерінен теріс полюсқа оң зарядталған иондар жылжиды (катиондар), ал оң полюсқа теріс зарядталған иондар жылжиды(аниондар).

3.Диссоциация – қайтымды процесс. Молекулалардың иондарға ыдырау процесімен қатар иондардың молекулалар процесі жүреді.(ассоциация). Диссоциация теңдеуін құрғанда тепе-теңдік белгісін қояды (=). Мысалы КА затының диссоциациясын былай жазуға болады:

$$КА = К^{+} + А^{-}$$



Электролиттік диссоциация теориясы

Электролиттердің еру немесе балқу процессі электр тогын өткізе алатын зарядталған бөлшектер түзе жүретін процесс. Электролиттік диссоциация ерітіндідегі электролиттер полярлы еріткіштердің әсерінен иондарға ыдырауы. Иондар атомдардан ерекшеленеді.Ерітіндіде иондар ретсіз қозғалады. Тұрақты электр тогы әсерінен электролит ерітіндісіндегі иондар бағытталып қозғалады: катиондар катодқа, аниондар анодқа тартылады.

С. А. Аррениус (1859- 1927)

$$\alpha = \frac{n}{N} \qquad \alpha\% = \frac{n}{N} \cdot 100\%$$

Электролиттік диссоциация дәрежесі (α) иондарға ыдыраған молекулалардың электролит молекулаларының жалпы санының қатынасына тең шама. Мұнда n – иондарға ыдыраған молекулалардың саны. N_0 -жалпы молекулалардың саны.

Күшті электролиттерге α › 0,3 (немесе 30%) жоғары, ал әлсіз электролиттер үшін α ≤ 0,03(немесе 3%), орташа электролиттер олардың диссоциациялану дәрежелері 3% пен 30%аралығында болады. Электролиттік диссоциациялану дәрежесі концентрацияға тәуелді, концентрация төмендеген сайын α жоғарлайды.



Вильгельм Оствальд

Оствальдтың сұйылту заңы

Электролиттік диссоциация дәрежесі мен диссоциация тұрақтысының өзара байланысы сандық түрде Оствальдтың сұйылту заңы деп аталатын теңдеуімен беріледі:

$$K = \alpha^2 C / 1 - \alpha$$

Әлсіз электролиттер үшін α шамасын ескермеуге болады, онда 1-α =1 деп алса, теңдеу мына түрде жазылады:

$$К_Д = \alpha^2 \cdot C$$

Қышқылдар мен негіздер ерітінділерінің pH-ын есептеу

Күшті қышқыл ерітіндісі

$$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$$

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

Күшті негіз ерітіндісі

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

$[OH^-] = c_B$ ..... $pOH = pc_B$. $[H^+] = K_w/[OH^-]$ ..... $pH = pK_w - pc_B$.

Мыс.: 0.1 M NaOH, $[OH^-] = C(NaOH) = 0.1M$.

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

Әлсіз қышқыл ерітіндісі (h < 5%):

$$\begin{cases} HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^- \\ K^a_{HA} = [H_3O^+]\,[A^-] / [HA] \end{cases}$$

$$\begin{cases} [H_3O^+] \sim [A^-]; \\ C_{HA} = [A^-] + [HA] \end{cases} \qquad [HA] = C_{HA} - [H_3O^+] = C_{HA}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}}, \qquad [H^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} \quad \text{және} \quad pH = \tfrac{1}{2}(pK_a + pc_{HA}).$$

Мыс.: 0.1 M CH_3COOH (HAc), $h = \sqrt{\frac{1.8\cdot10^{-5}}{0.1}}\cdot100 = 1.32\%.$

$[H^+] = \sqrt{1.8\cdot10^{-5}\cdot0.1} = 1.33\cdot10^{-3}\,M.$

$pH = 2.88.$

Диссоциалану дәрежесі (h)

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

<u>*Әлсіз*</u> қышқыл ерітіндісі (h > 5%):

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

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

***Мыс.*: 0.1 М H_3PO_4,** $h = \sqrt{\frac{7 \cdot 10^{-3}}{0.1}} \cdot 100 = 27\% \rangle\rangle 5\%.$

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

$$pH = 1.63.$$

Буферлік жүйелер мен ерітінділер туралы түсініктер, олардың құрамы және жіктелуі

Сұйылтқанда немесе қышқыл не сілті қосқанда pH–ы өзгермейтін ертінділер ***буферлік жүйелер*** деп аталады. Буферлік жүйенің құрамында протонның доноры және протонның акцепторы болады. Құрамына байланысты буферлік жүйелер **қышқылдық**, **негіздік** және **амфолиттік** болып бөлінеді.

Қышқылдық буферлік жүйе донор болып есептелетін әлсіз қышқылдан және акцептордың ролін атқаратын анионы бар осы қышқылдың тұзынан тұрады. Мысалы, ацетатты, бикарбонатты буферлік жүйелер.

Буферлі ерітінділер

$CH_3COOH + CH_3COONa$ **(pH=3.75 - 4.75)**

$HAc+H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Ac^-$ (1); $Ac^- + H_2O \leftrightarrow HAc + OH^-$ (2)

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

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

$NH_4Cl + NH_3$ **(pH=8.25 - 9.25)**

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- (1)$$
$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+ (2) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}.$$

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

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

Буферлі сыйымдылық

$$\pi = -dc_{HA}/dpH \qquad \pi = dc_{A}/dpH$$

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

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

$$C_{буф} = [HA] + [A]$$

Буферлер құрамына қарай з ке бөлінеді



Буферлік жүйелердің pH–ына әсер ететін факторлар

- Буферлік ертінділердің pH–ы Гендерсон–Гассельбах теңдеуі бойынша анықталады.

- ***<u>Қышқылдық буферлік</u>*** ертінділердің pH–ы мына теңдеумен есептеледі:

$$pH = pK_{қыш} + \lg\frac{(тұз)}{(қышқыл)}$$

немесе

$$pH = pK_{қыш} - \lg\frac{(қышқыл)}{(тұз)}$$

<u>Негіздік буферлік</u> ерітінділер үшін мына теңдеу қолданылады:

$$pH = 14 - pK_{нег-з} + \lg\frac{(негіз)}{(тұз)}$$

Буферлік ерітінділердің әсер ету механизмінің жалпы қағидалары

Күшті қышқыл немесе сілті қосқанда буферлік жүйелердегі сутегі иондары концентрациясының өзгермеуі олардың негізгі қасиеті болып табылады. Күшті қышқыл қосқанда сутегі иондары буферлік жүйедегі протонның акцепторымен әрекеттеседі, соның нәтижесінде сутегі иондарының концентрациясы өзгермейді. Сілті қосқанда гидроксид–иондар буферлік жүйедегі протонның донорымен әрекеттеседі, сол себепті pH өзгермейді. Мысалы: ***Негіздік буферлік*** жүйеде бұл процесс былай жүреді:

$$\frac{NH_4OH}{NH_4Cl} + HCl$$

NH4OH + HCl = NH4Cl + H2O

NH4OH + H+ + Cl– = NH4+ + Cl– + H2O

NH4OH + H+ = NH4+ + H2O

$$\frac{NH_4OH}{NH_4Cl} + NaOH$$

NH4Cl + NaOH = NH4OH + NaCl

NH4+ + Cl– + Na+ + OH– = NH4OH + Na+ + Cl–

NH4+ + OH– = NH4OH

Қышқылдық буферлік жүйелердегі қорғаныс процесін былай көрсетуге болады, мысалы :

$$\frac{CH_3COOH}{CH_3COONa} + HCl$$

CH3COONa + HCl = CH3COOH + NaCl
CH3COO– + Na+ + H+ + Cl– = CH3COOH + Na+ + Cl–
CH3COO– + H+ = CH3COOH

Буферлік жүйе күшті қышқылды әлсіз қышқылға айналдырады, сол себепті pH онша өзгермейді.

$$\frac{CH_3COOH}{CH_3COONa} + NaOH$$

CH3COOH + NaOH = CH3COONa + H2O
CH3COOH + Na+ + OH– = CH3COO– + Na+ + H2O
CH3COOH + OH– = CH3COO– + H2O

Буферлік жүйе OH– ионды суға айналдырады, сол себепті pH өзгермейді. Осылайша, кез келген буферлік жуйеге күшті қышқыл қосқанда буферлік ерітіндідегі протонның акцепторы, ал сілті қосқанда протонның доноры буферлік жүйені қорғайды.

Қышқыл–негіздік титриметрияның фармацевтикадағы қолданылуы

1. Дәрілік заттарды сандық анықтау

- Көптеген дәрілік заттар қышқылдық немесе негіздік қасиетке ие, сондықтан оларды қышқыл–негіздік титрлеумен анықтау өте қолайлы.

Мысалы:

- **Әлсіз негіздер**: алкалоидтар (морфин, хинин, кофеин) – қышқылдармен титрленеді.
- **Әлсіз қышқылдар**: салицил қышқылы, аскорбин қышқылы (С дәрумені) – негіздермен титрленеді.
- **Күшті қышқылдар мен негіздер**: HCl, NaOH ерітінділерінің титрі дәл анықталып, олар басқа талдауларда стандарт ерітінді ретінде қолданылады.

2. Дәрілік препараттарды стандарттау

•Фармакопеялық талдауларда (Еуропалық, АҚШ, ҚР Мемлекеттік фармакопеясы) көптеген дәрілердің сапасы **титриметриялық әдіспен** бағаланады.

Мысалы:

- **•Аскорбин қышқылы таблеткалары** – натрий гидроксидімен титрлеу.
- **•Новокаин (прокаин гидрохлориді)** – натрий гидроксидімен титрлеу арқылы мөлшерленеді.
- **•Кальций карбонаты** – тұз қышқылымен титрлеу арқылы анықталады.

3. Фармацевтикалық субстанциялардың тазалығын тексеру

•Титриметрия тек негізгі затты ғана емес, сонымен қатар қоспаларды, қышқылдық/сілтілік қоспаларды да анықтауға мүмкіндік береді.

Мысалы:

- •Натрий бикарбонаты ($NaHCO_3$) үлгісіндегі көмірқышқыл тұздарының қоспасын қышқылмен титрлеу арқылы бөлек есептеуге болады.
- •Әлсіз негіздер құрамында артық қышқыл қалдықтарының бар-жоғын титрлеу арқылы анықтайды.

4. Дәрілік түрлерді талдау

•**Ерітінділер** (суспензия, сироп, инъекцияға арналған ерітінділер): титрлеу арқылы дәрілік заттың нақты концентрациясы тексеріледі.

•**Таблеткалар**: ұнтақталып, белгілі еріткіште ерітіліп, кейін титрленеді.

•**Майлар мен кремдер**: құрамындағы бос қышқылдар немесе негіздер анықталады.

5. Фармацевтикадағы буферлік жүйелерді зерттеу

•Қышқыл–негіздік титрлеу арқылы дәрілік препараттардың буферлік қасиеттері тексеріледі.

•Буферлік ерітінділер – дәрілердің тұрақтылығын сақтау үшін маңызды (мысалы, инъекцияға арналған ерітінділерде pH тұрақтылығы қажет).

6. Ерітінділердің pH-ын бақылау

•Көптеген дәрілік заттардың фармакологиялық белсенділігі pH-қа тәуелді.

•Титриметриялық әдістер ерітіндідегі бос қышқылдар мен негіздердің нақты мөлшерін анықтап, pH-ты есептеуге мүмкіндік береді.

Назарларыңызға рахмет!