

### 3 дәріс

**Талдаудағы протолиттік реакциялар. Қышқылдар мен негіздер туралы негізгі теориялар. Автопротолитиз константасы. Нивелирлеуіш және дифференцирлеуіш еріткіштер.**

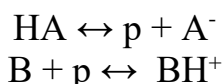
Қышқылдар мен негіздердің тепе-теңдіктерін толық түсіндіріп сипаттайтын жалпы теория жоқ. Қазіргі кезде қышқылдық-негіздік қасиеттер әртүрлі теориялық концепциялар көзқарасынан түсіндіріледі. Осы теориялық концепциялардың өздеріне тән кемшіліктері мен артықшылықтары бар.

Ең бірінші қышқылдар мен негіздердің қасиеттерін түсіндірген *классикалық электролиттік диссоциациялану теориясы*. Оны 1887 жылы Сванте Аррениус ұсынған. Бұл ұғым бойынша: қышқылдар диссоциацияланғанда сутек-иондары мен аниондарға ыдырайды, ал негіздер – гидроксид-иондары мен катиондарға ыдырайды.

1916 жылы Льюис ұсынған теория бойынша: қышқылдарға электрондар жұбын қосып алатын заттар, ал негіздерге – электрондар жұбын бере алатын заттар жатады деп айтылған.

1923 жылы Бренстед және Лоури қышқылдар мен негіздердің *протолиттік теориясын* ұсынды. Бұл теория барлық қосылыстардың (соның ішінде органикалық қосылыстардың да) қышқылдық-негіздік қасиеттерін түсіндіріп, осы қасиеттерге еріткіштердің әсерін бағалады.

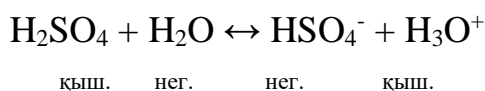
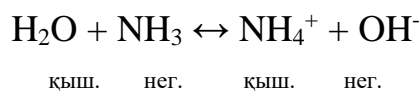
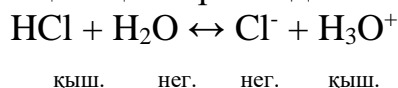
Протолиттік теория бойынша протонды бөліп шығаратын заттар қышқылдар қатарына жатады, ал протонды қосып алатын заттар – негіздерге жатады:

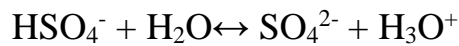


Қышқыл және түзілген негіз қосарласқан жұпты құрайды.

Көптеген қосылыстар протонды бөліп та, қосып та ала алады. Мысалы,  $\text{HS}^-$  сілтілік ортада қышқыл ролін атқарады, ал қышқыл ортада протонды қосып алып – негіздік қасиет көрсетеді. Мұндай қасиет *амфотерлік*, ал осындай қасиеті бар заттар - *амфолиттер* деп аталады.

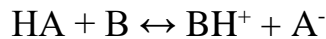
Протон алмасуымен сипатталатын реакцияларды *протолиттік реакциялар* деп, ал тепе-теңдікті – *протолиттік тепе-теңдік* деп атайды. Реалды жағдайларда протолиттік реакциялар екі қосарласқан жұптың арасында ғана орын алады: қышқыл протонды негіздің қатысуында ғана бере алады:





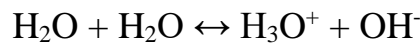
қыш.      нег.      нег.      қыш.

Жалпы түрде жазатын болсақ



қыш.1    нег.2    қыш.2    нег.1

Протолиттік ілімде *еріткіштің протолизі* маңызды орын алады. Қышқылдық – негіздік қасиеттері бар еріткіштер *амфипротты еріткіштер* деп аталады (су, спирттер, қышқылдар, аминдер және т.б.). Мысалы, су протолизі:

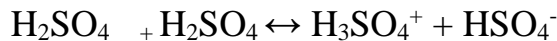


қыш.1    нег2      қыш.2    нег.1

спирт протолизі :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$

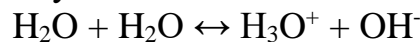
қыш.1      нег.2      қыш.2      нег.1

қышқыл протолизі:



қыш.1      нег.2      қыш.2      нег.1

Протонның бірдей бөлшектер арасында ауысуын *автопротолиз* деп атайды. Көптеген реакциялар су ортасында жүретін болғандықтан судың автопротолизі өте маңызды роль атқарады. Судың автопротолиздену тепе – теңдігіне массалар әрекеттесу заңын қолдансақ



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

Су өте аз ионданатындықтан, оның иондалмаған концентрациясын (активтігін) тұрақты және 1 литрде 55,5 моль деп (1000/18) есептесек, сонда

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K^o \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

мұнда  $K_w$  – судың автопротолиздену константасы, немесе судың иондық көбейтіндісі деп те аталады.

Судың протолиздену реакциясында бірдей мөлшерде  $\text{H}_3\text{O}^+$  және  $\text{OH}^-$  иондары түзіледі, сондықтан орта бейтарап (қышқыл да емес, негіз да емес)

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_w}$$

Тажрибеде бұл мәндердің теріс таңбамен алынған логарифмдерін пайдалануы ыңғайлы:

$$-\lg K_w = pK_w$$

$$-\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{pH}$$

$$-\lg a_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$$

Сонда жоғардағы теңдеулерді келесі түрде жазуға болады:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_W = 14$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_W = 7$$

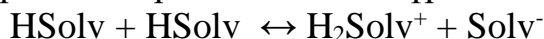
Гидроксоний иондарының активтігі гидроксил иондарының активтігінен көп болса – орта қышқылдық болады:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} > a_{\text{OH}^-}; \quad \text{pH} < \text{pOH}$$

Егер керісінше болса – орта негіздік.

### *Су емес еріткіштердегі протолиттік тепе-теңдік.*

Басқа да протонды еріткіштер су сияқты автопротолиз реакциясына қатысады, сонда еріткіштің бір молекуласы қышқыл қасиет көрсетеді, екіншісі – негіз қасиетін көрсетеді. Жалпы түрде кез келген еріткішті HSolv деп белгілесек, автопротолиз процесін келесі түрде жазып көрсетуге болады:



$\text{H}_2\text{Solv}^+$  - иондарын *лионий-иондары* (мысалы, гидроксоний, аммоний-иондары), ал  $\text{Solv}^-$  - иондары *лиат-иондары* деп аталады. Автопротолиз реакциясының константасы лионий- және лиат-иондарының активтіктерінің көбейтіндісіне тең:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{Solv}^+] \cdot [\text{Solv}^-]}{[\text{HSolv}] \cdot [\text{HSolv}]}$$

$$K_{\text{HSolv}} = a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} \cdot a_{\text{Solv}^-}$$

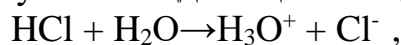
Автопротолиз константасы еріткіштің өте маңызды термодинамикалық сипаттамасы. Автопротолиз көрсеткіші  $\text{pK}_{\text{HSolv}} = -\lg K_{\text{HSolv}}$  тікелей еріткіштің қышқылдық шкаласының ұзындығын көрсетеді. Егер активтіктердің аралығын  $a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} = 1$  деп, ал  $a_{\text{Solv}^-} = K_{\text{HSolv}}$  дейін алсақ, pH мәндерінің аралығы нөлден  $\text{pK}_{\text{HSolv}}$  дейін өзгереді:

Еріткіш HSolv	Лионий $\text{H}_2\text{Solv}^+$	Лиат $\text{Solv}^-$	$K_{\text{HSolv}}$	pH шкаласы
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$	$10^{-14}$	0-14,0
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{SO}_4^+$	$\text{HSO}_4^-$	$10^{-3,6}$	0-3,6
$\text{HCOOH}$	$\text{HCOOH}_2^+$	$\text{HCOO}^-$	$10^{-6,7}$	0-6,7
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$10^{-14,4}$	0-14,4
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{O}^-$	$10^{-17,3}$	0-17,3
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_2^-$	$10^{-22}$	0-22

Бұдан келесі қорытынды жасауға болады: *кез келген еріткіште ең күшті қышқылдық қасиет көрсететін бөлшек (қышқыл) сол ерітіндіде түзілетін лионий-ионы, ал негіздік қасиет көрсететін (негіз) – лиат-ионы.*

### *Күшті және әлсіз протолитер*

Қышқылдар мен негіздер күшті және әлсіз протолиттер болып бөлінеді. Күшті протолиттер еріткішпен толық әрекеттеседі, ал әлсіз протолиттердің аз мөлшері әрекеттеседі де, едауір бөлігі өзгермеген түрде қалады. Мысалы, тұз қышқылының протолиздену тепе-теңдігі оң бағытқа ығысады

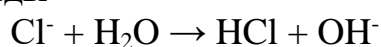


ал сірке қышқылының 1%-дай мөлшері ионданады.

Қышқылдар мен негіздердің күштерін сипаттау үшін протолиттік теорияда қышқылдық және негіздік константалар енгізілген

$$K_A^o = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{HCl}}}$$

Қосарласқан негіздің протолизденуінің тепе-теңдік константасы негіздік константасы болып табылады



$$K_B^o = \frac{a_{\text{HCl}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Cl}^-}} .$$

Қосарласқан қышқылды-негіздік жұптың константаларының көбейтіндісін активтіліктері арқылы өрнектесе

$$K_A^o \cdot K_B^o = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{HCl}}} \cdot \frac{a_{\text{HCl}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{Cl}^-}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_W$$

Қосарласқан қышқылды-негіздік жұптың константаларының көбейтіндісі еріткіштің автопротолиздену константасына тең болып шығады. Яғни су ерітіндісі үшін:

$$K_A \cdot K_B = K_W = 10^{-14} \quad \text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14.$$

Күшті протолиттер үшін  $K_A > 1$ ;  $K_B > 1$ , сонда  $\text{p}K_A < 0$ ;  $\text{p}K_B < 0$ .

Әлсіз протолиттер үшін  $\text{p}K_A > 0$ ;  $\text{p}K_B > 0$ .

Осыдан келесі қорытынды шығады: қосарласқан қышқылды-негіздік жұпты құрайтын қышқыл неғурлым күшті болса, оған сәйкес негіз соғурлым әлсіз. Өте күшті қышқылдарға өте әлсіз негіздер сәйкес келеді, ал өте әлсіз қышқылдарға өте күшті негіздер сәйкес келеді.

Сол себептен өте күшті және өте әлсіз қышқылдар ерітінділерінің рН мәндері  $\text{p}K_A$  (қышқылдық константаға) тәуелсіз, өйткені протолиздену тепе-теңдігі толық бір жаққа қарай ығысады. Күшті қышқылдар ерітіндісінде  $\text{H}_3\text{O}^+$  -иондары жоқ деп есептеуге болады, олардың орнына эквивалентті мөлшерде  $\text{H}_3\text{O}^+$  -иондары түзіледі. Негіздер үшін де сондай қорытынды жасауға болады. Еріткіштің бұндай әсері еріткіштің нивелирлеу эффектісі деп аталады.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  қышқылдарының күштері суда еріткенде теңеседі, себебі протолиз нәтижесінде барлығында түзілетін бір зат -  $\text{H}_3\text{O}^+$  -иондары. Күшті негіздердің де күштері ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ) теңеседі, себебі протолиздену тепе-теңдігі толық  $\text{OH}^-$ -иондары түзілетін бағытқа қарай ығысады. Ал су ерітіндісінде  $\text{H}_3\text{O}^+$  -иондары ең күшті қышқыл болып табылады (лионий),  $\text{OH}^-$ -иондары – ең күшті негіз (лиат).

Басқа да амфипротты еріткіштер үшін

$$K_A \cdot K_B = K_{\text{HSolv}}$$

Сондықтан күшті қышқылдар мен негіздер эквивалентті мөлшерде еріткіштерге сәйкес лионий  $\text{H}_2\text{Solv}^+$  және лиат-иондарына  $\text{Solv}^-$  айналады. Лионий иондары берілген еріткіште ең күшті қышқыл болып табылады, ал лиат-иондары - ең күшті негіз.

Егер басқа еріткіштің суға қарағанда акцепторлық қасиеті күштірек болса (мысалы  $\text{NH}_3$ ), онда қышқылдардың  $\text{pK}_a$  мәндері төмендейді, яғни қышқылдық қасиеттері артады. Ал егер еріткіштің протонды қосып алу қабілеті (акцепторлық) суға қарағанда әлсіздеу болса (мысалы сусыз  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), күшті қышқылдар әлсіз қышқылдарға айналады да олардың  $\text{pK}_b$  мәндері әртүрлі болып өзгереді. Негіздер үшін де сондай мысалдарды келтіруге болады. Еріткіштердің бұндай әсері дифференцирлеу эффектісі деп аталады.