


№ 3 Дәріс


Қышқылдар мен негіздердің теориялары. Бренстед-Лоуридің протолиттік теориясы. Еріткіштің нивелирлеу және дифференцирлеу әсері. Ерітінділердің рН есептеу.



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.*

Аррениус теориясының негізгі кемшілігі – диссоциациялану процесіне еріткішің әсерінің ескерілмеуі

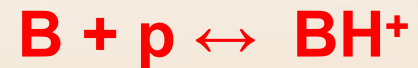
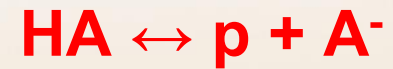


1916 жылы Льюис ұсынған теория бойынша: *қышқылдарға электрондар жұбын қосып алатын заттар, ал негіздерге – электрондар жұбын бере алатын заттар жатады деп айтылған.*

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:**

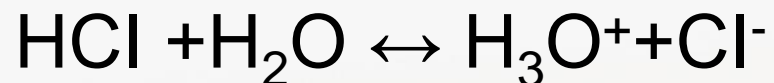


Қышқыл және түзілген негіз қосарласқан жұпты құрайды.

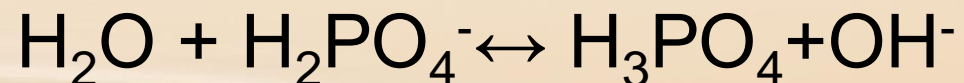
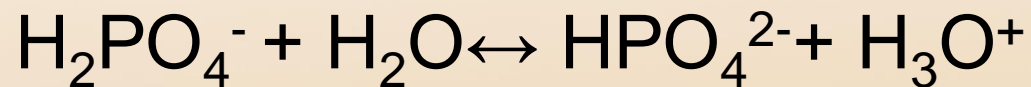

Протон алмасуымен сипатталатын реакцияларды **протолиттік реакциялар** деп, ал тепе-теңдікті – **протолиттік тепе–теңдік** деп атайды.



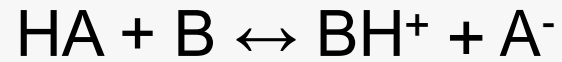
Реалды жағдайда қышқылды-негіздік реакция екі қосарласқан жұптың арасында жүреді. Жұптың біреуі протонды береді (донор), ал екіншісі оны қосып алады (акцептор)



Көптеген қосылыстар протонды бөліп та, қосып та ала алады. Мұндай қасиет **амфотерлік**, ал осындай қасиеті бар заттар - **амфолиттер** деп аталады.



Жалпы түрде жазатын болсақ



қыш.1 нег.2 қыш.2 нег.1

Протолиттік теорияның маңызды жетістігіне еріткіштің қышқылды-негіздік тепе-теңдікке тигізетін әсерін ескеруі жатады.

Қышқылдық – негіздік қасиеттері бар еріткіштер амфипротты еріткіштер деп аталады (су, спирттер, қышқылдар, аминдер және т.б.). Мысалы, су протолизі:



Протонның бірдей бөлшектердің арасында бірінен біріне ауысуын **автопротолиздену**, не қышқылды – негіздік диспропорциялану процесі деп атайды.

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

$$a_{H_3O} \cdot a_{OH^-} = K \cdot a_{H_2O}^2 = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

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

Судың протолиздену реакциясында бірдей мөлшерде H_3O^+ және OH^- иондары түзіледі, сондықтан орта бейтарап (қышқыл да емес, негіз да емес)

$$a_{H_3O^+} = a_{OH^-} = \sqrt{K_w}$$

$$-\lg K_w = pK_w$$

$$-\lg a_{H_3O^+} = pH$$

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

Сонда жоғардағы теңдеулерді келесі түрде жазуға болады:

$$\begin{aligned} \text{pH} + \text{pOH} &= \text{pK}_W = 14 \\ \text{pH} = \text{pOH} &= \frac{1}{2} \text{pK}_W = 7 \end{aligned}$$

Егер гидроксоний ионының активтігі гидроксил ионның активтігінен көп болса орта қышқылдық болады:

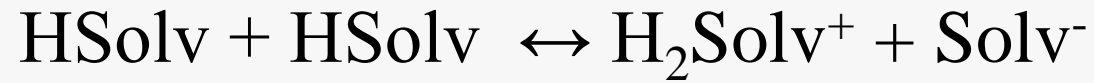
$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} > a_{\text{OH}^-}; \quad \text{pH} < \text{pOH}$$

Керісінше гидроксил ионның активтігі гидроксоний ионның активтігінен көп болса орта негіздік (сілтілік) болады :

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



Су емес еріткіштердегі протолиттік тепе-теңдік.



H_2Solv^+ - иондарын *лионий-иондары* (мысалы, гидроксоний, аммоний-иондары), Solv^- - иондары *лиат-иондары* деп аталады.

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

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


Автопротолиз көрсеткіші $\text{p}K_{\text{HSolv}} = -\text{lg}K_{\text{HSolv}}$

Кез келген еріткіште ең күшті қышқылдық қасиет көрсететін бөлшек (қышқыл) сол ерітіндіде түзілетін лионий-ионы, ал негіздік қасиет көрсететін (негіз) – лиат-ионы.

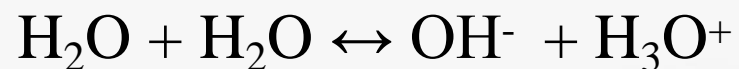


- **Еріткіштің нивелирлеу және дифференцирлеу әсері.**


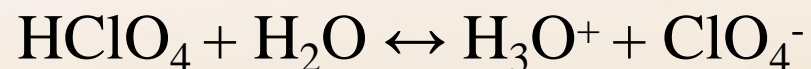
Қышқылдық-негіздік реакцияларда еріткіштің ролі аса маңызды және ол нивелирлеу және дифференцирлеу эффектілерімен анықталады. Амфипротты еріткіштерде қышқылдық константаның жоғары $K_a > 1$ және төменгі $K_a < 10^{-14}$ мәндері ортаның рН тәуелсіз. Негіздер үшін дәл осылай. Қосылыстардың *қышқылдық-негіздік қасиеттерінің қышқылдылыққа тәуелсіздігі еріткіштің нивелирлену эффектіні* көрсетеді. Келесі мысалдар арқылы, түсінуге болады.




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.



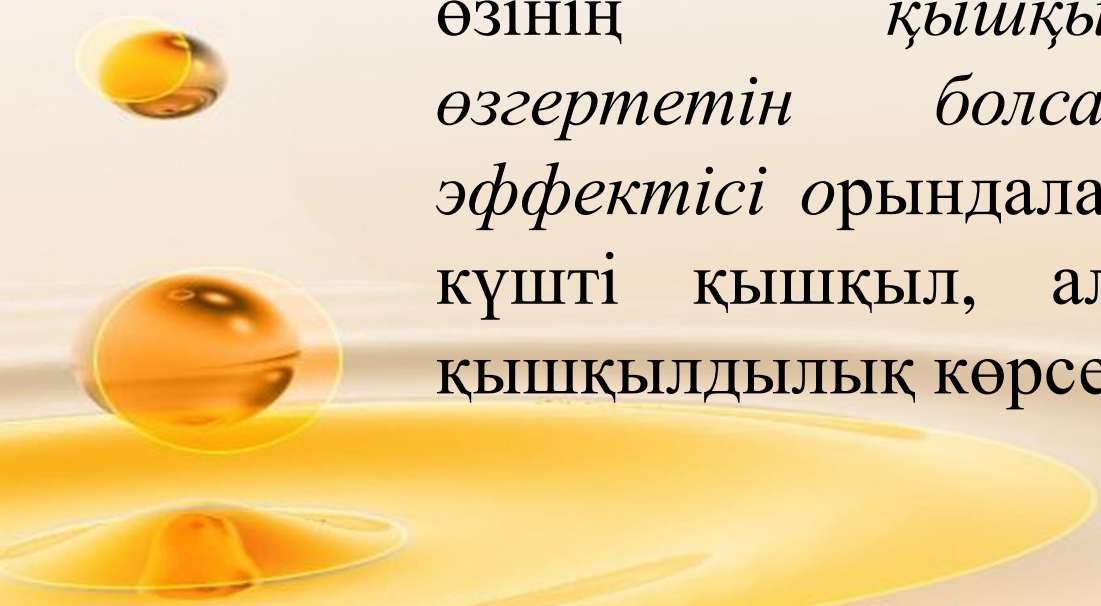
Күшті қышқыл суда ерігенде ол еріткіштің молекуласымен реакцияласу нәтижесінде толық гидроксоний ионына айналады:



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.

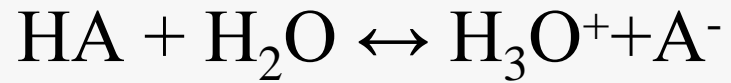


Ал егер, HCl , HClO_4 , H_2SO_4 т.б. сияқты толық ионизацияланатын күшті қышқылдардың судағы қышқылдығы бір-біріне тең, себебі олардың күші H_3O^+ – иондарының қышқылдық қасиетімен анықталады, яғни еріткіш нивелирлеу әсерін тигізіп тұр.



Ал егер еріткіш әсерінен қышқыл немесе негіз өзінің *қышқылдық-негіздік қасиеттерін өзгертетін болса, онда дифференцирлеу эффектісі* орындалады. Мысалы HCl , HNO_3 суда күшті қышқыл, ал сірке қышқылында әлсіз қышқылдылық көрсетеді.

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



$$K_a^o = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$



$$K_a^o = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

K_a – қышқылдық константа



$$K_b^o = \frac{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}$$



$$K_b^o = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}}$$

K_b – негіздік константа



Қосарласқан қышқылды – негіздік жұптың константалары өзара байланысқан:

$$K_a \cdot K_b = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \cdot \frac{a_{HA} \cdot a_{OH^-}}{a_{A^-}} = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$


$$K_A \cdot K_B = K_W = 10^{-14} \quad pK_A + pK_B = pK_W = 14.$$

Күшті протолиттер үшін $K_A > 1$; $K_B > 1$, сонда $pK_A < 0$; $pK_B < 0$.



Әлсіз притолиттер үшін $pK_A > 0$; $pK_B > 0$.



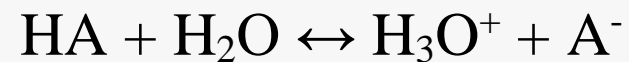


Осыдан келесі қорытынды шығады: қосарласқан қышқылды-негіздік жұпты құрайтын қышқыл неғұрлым күшті болса, оған сәйкес негіз соғұрлым әлсіз. Өте күшті қышқылдарға өте әлсіз негіздер сәйкес келеді, ал өте әлсіз қышқылдарға өте күшті негіздер сәйкес келеді.

Күшті қышқылдар мен негіздер ерітінділерінің рН-ын есептеу



Әлсіз қышқылдар мен негіздер ерітінділерінің рН-ын есептеу

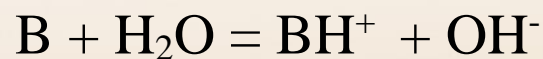


$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [\text{HA}] \approx C_{\text{HA}} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-].$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HA}}}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \lg C_{\text{HA}}$$

Сол сияқты әлсіз негіздер үшін де ұқсас жағдайларда



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

K_b – негіздік иондану константасы.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\frac{1}{2} \lg K_b - \frac{1}{2} \lg C_b = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg C_b$$

$$\text{ал } \text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg C_b$$

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. 2 Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 102б.
3. 3 Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.
4. 4 Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 208б
5. 5 Исмаилова А.Г. Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер. Алматы: Қазақ университеті, 2018. - 156б
6. 6 Под редакцией академика Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. М.: Академия. 2014. - 400б