



ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

**Дәріс тақырыбы: ТАЛДАУДАҒЫ ПРОТОЛИТТІК РЕАКЦИЯЛАР. ҚЫШҚЫЛДАР
МЕН НЕГІЗДЕР ТУРАЛЫ НЕГІЗГІ ТЕОРИЯЛАР. АВТОПРОТОЛИЗ
КОНСТАНТАСЫ.**

Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының докторы,
химия ғылымдарының кандидаты,
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры

1. Қышқылдар мен негіздердің протолиттік теориясы.

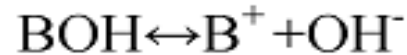
Автопротолиз

1887 жылы

Қышқылдар мен негіздердің классикалық ұғымы швед химигі Аррениус ұсынған электролиттік диссоциация теориясына негізделген. Бұл теория бойынша қышқылдар құрамында сутегі бар заттар, диссоциацияланғанда сутегі ионы мен аниондарға ыдырайды.



Ал негіздер құрамында гидроксил топшасы бар заттар, суда ерігенде гидроксил ионы мен катиондарға ыдырайды.



19 ғасырдағы

Аррениус теориясының негізгі кемшілігі – диссоциациялану процесіне еріткішің әсерінің ескерілмеуі. Бұл теория сусыз ертінділерге қолданылмайды.

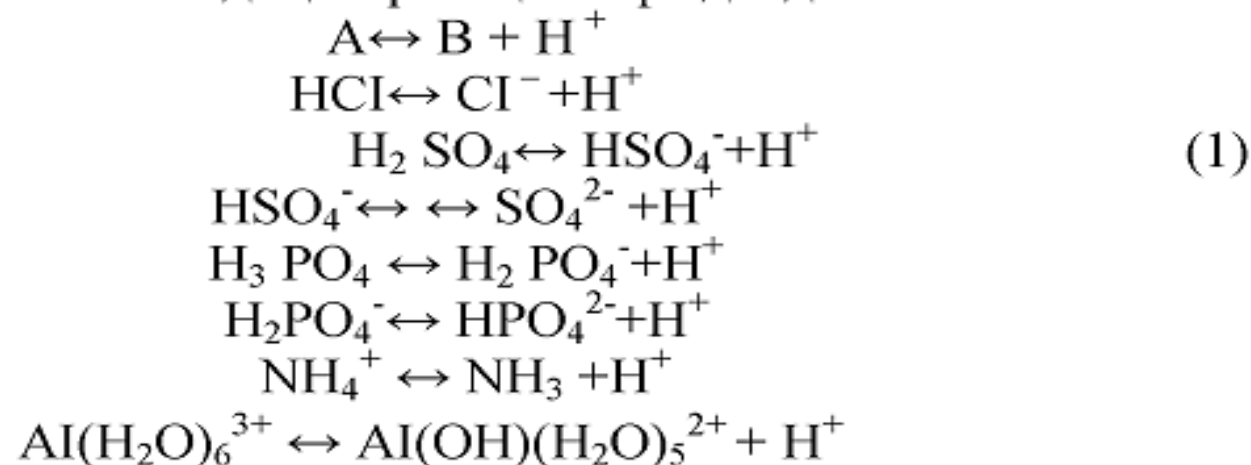
20 ғасырда

1923 жылы Бренстед және Лоури қышқылдар мен негіздердің протолиттік теориясын ұсынды. Бұл теория бойынша протонды бөліп шығаратын заттар қышқылдар қатарына жатады, протонды қосып алатын заттар – негіздер. Сонымен негіз мынадай реакцияға қатысады:

Қышқыл \leftrightarrow негіз + протон

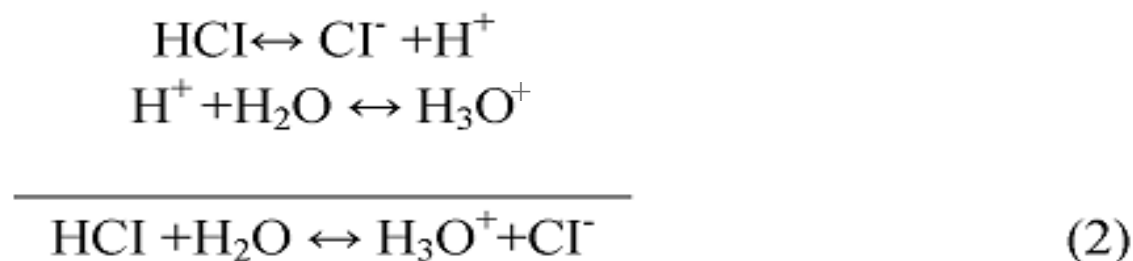


Әр қышқылға сәйкес негіз пайда болады. Бір протолиттік жүйеге сәйкес қышқыл мен негізді қосарласқан жұп дейді. Мысалы:



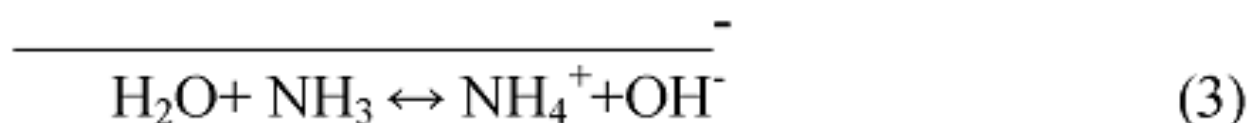
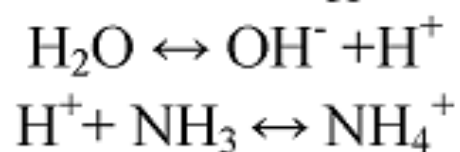
Қышқыл деген ұғым HCl , H_2SO_4 сияқты бейтарап молекулалардан басқа зарядталған HSO_4^- , NH_4^+ бөлшектерге де қатысты. Сондықтан қышқылдар бейтарап, анионды және катионды болып бөлінеді. Өзін қышқыл және негіз түрінде көрсететін бөлшектер де болады, олар – амфолиттер.

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:



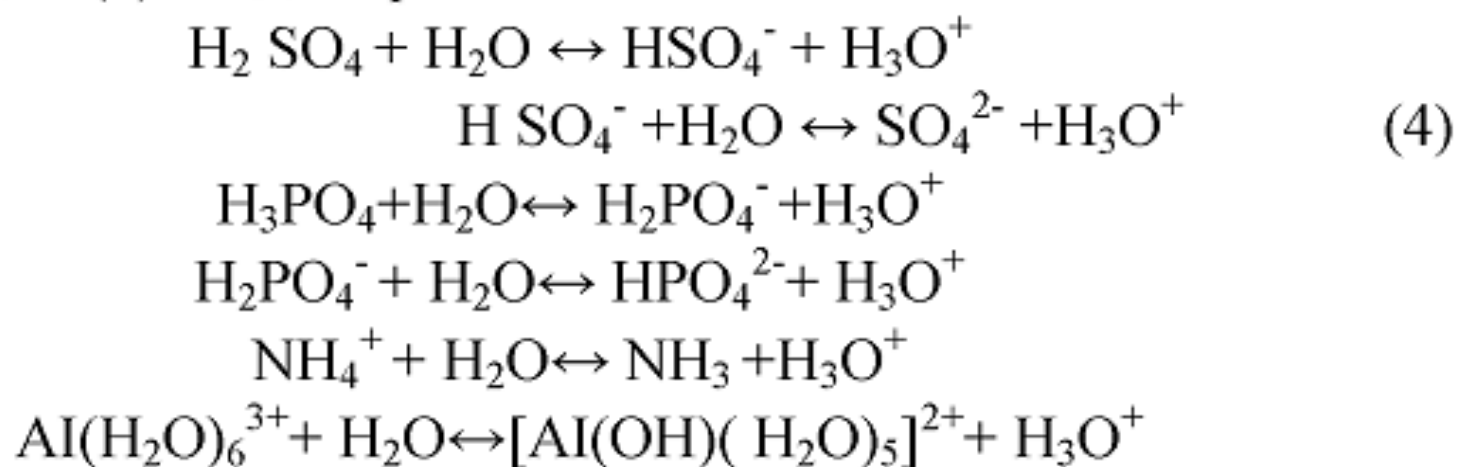
Бұл жағдайда HCl протонның доноры (қышқыл), ал H₂O протонның акцепторы (негіз).

Аммиактың судағы ертіндісінде жүретін реакция:

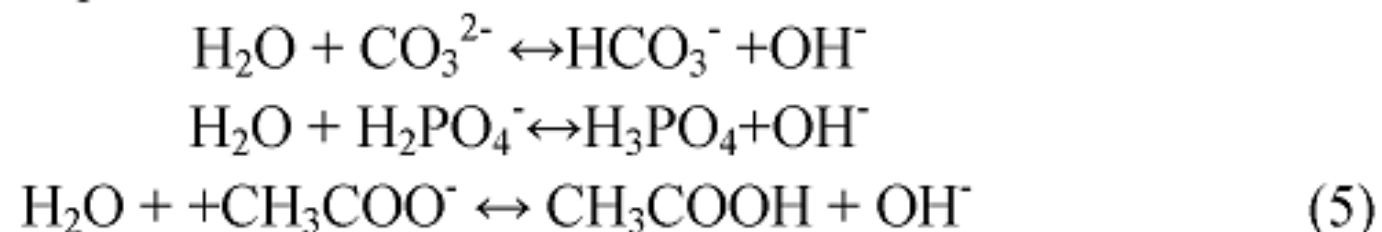


Бұл жағдайда протонның доноры су (қышқыл), ал оның акцепторы NH₃ (негіз).

Сол сияқты (1) теңдіктері:

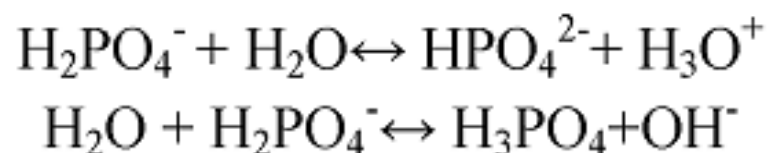


(2), (4) реакцияларда судың молекуласы протонның акцепторы ролін атқарып тұр, сондықтан ол негіздік қасиет көрсетеді. (3) және мына реакцияларда:



судың молекуласы протонның доноры болғандықтан қышқылдық қасиет көрсетіп тұр.

Келтірілген мысалдарда H_2PO_4^- қышқылдық және негіздік қасиет көрсетеді:



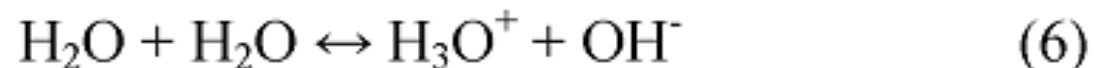
Мұндай заттар амфолиттер деп аталады.

Протолиттік теорияның маңызды жетістігіне еріткіштің қышқылды-негіздік тепе-теңдікке тигізетін әсерін ескеруі жатады. Жалпы түрде қышқыл мен негіздің диссоциациялануын былай жазуға болады:



Протонның бір заттан екінші затқа ауысуы газ түріндегі және қатты фазаларда да жүреді.

Қышқылдық та, негіздік те қасиет көрсететін еріткіштерді амфипротты, не амфипротонды еріткіштер дейді. Мысалы, таза суда мынадай протолиттік реакция жүреді:



Протонның бірдей бөлшектердің арасында бірінен біріне ауысуын автопротолиздену, не қышқылды – негіздік диспропорциялану процесі деп атайды. Таза суда H_3O^+ және OH^- иондарының концентрациялары бірдей. Судың концентрациясы тұрақты болғандықтан (3 моль/л) (6) реакциясының тепе – теңдік константасы:

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (7)$$

Бұл мәнді автопротолиздену константасы, не судың иондық көбейтіндісі (K_w) дейді. Автопротолиздену тепе-теңдігі солға қарай ығысқандықтан H_3O^+ , OH^- иондарының активтіктері аз. Сондықтан тәжірибеде бұл мәндердің теріс логарифмін пайдаланған ыңғайлы:

$$-\lg K_w = p K_w; \quad -\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{pH}; \quad -\lg a_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$$

$$1000/18,015 = 55,5 \text{ моль/л}$$

(7) теңдігі былай жазылады:

$$pK_w = pH + pOH \quad (8)$$

(6) автопротолиздену реакциясы жүргенде бірдей мөлшерде H_3O^+ және OH^- иондары пайда болады. Сондықтан ортаның бейтараптығы осы екі иондардың активтіктерінің теңдігімен анықталады:

$$a_{H_3O^+} = a_{OH^-}; \quad pH = pOH = \frac{1}{2} pK_w$$

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

$$a_{H_3O^+} > a_{OH^-}; \quad pH < pOH$$

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

$$a_{H_3O^+} < a_{OH^-}; \quad pH > pOH$$

K_w мәні температураға байланысты:

Температура, °C	0	25	50	80	100
p K_w	14,92	14,0	13,26	12,60	12,26

25 °C-та $K_w = 1,10^{-14}$

Таза суда және сұйытылған сулы ертінділерде активтікті концентрациямен ауыстыруға болады:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \text{ (моль}^2\text{/л}^2\text{)}$$

Қарапайым түрінде: $K_w = [H^+][OH^-]$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}; -\lg K_w = -\lg [H^+] + (-\lg [OH^-])$$

$pK_w = pH + pOH = 14$ – автопротолиз константасының көрсеткіші.

Амфипротты еріткіштерге (Hsolv) сәйкес автопротолиздану реакциясының жалпы түрі:



Автопротолиз реакциясында ерткіштің бір молекуласы қышқыл, екінші молекуласы негіз рөлін атқарады. Сондықтан H_{solv} -, Solv^- және H_{solv} -, H_2solv^+ әрқайсы қосарласқан қышқылды негіздік жұп құрайды. H_2solv^+ иондарын лионий иондары, ал Solv^- лиат иондары дейді. Автопротолиз константасы лионий және лиат иондарының активтіктерінің көбейтіндісіне тең:

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

Автопротолиз константасы ерткіштің өте маңызды термодинамикалық сипаттамасы. Автопротолиз көрсеткіші $\text{p}K_{\text{HSolv}} = -\lg K_{\text{HSolv}}$ тікелей ерткіштің қышқылдық шкаласының кеңдігін көрсетеді. Егер қышқылдық аралығын

$a_{\text{H}_2\text{Solv}^+} = 1$ -ден $a_{\text{Solv}^-} = 1$ дейін алсақ, pH мәндерінің аралығы 0-ден $\text{p}K_{\text{HSolv}}$ дейін болады, яғни бұл аралық суға 14,00 тең, метанолға 17,31 –ге тең, сірке қышқылына 12,22-ге тең, т.б. (таблица)

Амфипротонды еріткіштердің автопротолизі

Еріткіш HSolv	Лионий H_2Solv^+	Лиат Solv^-	K_{HSolv}	pH шкаласы	Бейтарап орта мәні $\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{HSolv}}$
H_2O	H_3O^+	OH^-	10^{-14}	0-14,0	7
H_2SO_4	H_3SO_4^+	HSO_4^-	$10^{-3,6}$	0-3,6	1,8
HCOOH	HCOOH^+_2	HCOO^-	$10^{-6,7}$	0-6,7	3,35
CH_3COOH	CH_3COOH	CH_3COO^-	$10^{-14,4}$	0-14,4	7,2
CH_3OH	CH_3OH^+_2	CH_3O^-	$10^{-17,3}$	0-17,3	8,65
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	10^{-19}	0-19,0	9,5
NH_3	NH_4^+	NH_2^-	10^{-22}	0-22	11,0
$\text{CH}_3\text{-CN}$	CH_3CNH^+	CH_3CN^-	$10^{-19,5}$	0-19,5	9,75

2. Қышқылдар мен негіздердің судағы ерітінділеріндегі тепе-теңдік

Қышқылдар мен негіздердің суда протолиздену дәрежесінде бір-бірінен айырмашылық болуы мүмкін. Күшті протолиттер еріткішпен түгел әрекеттеседі, әлсіз протолит жарым-жартылай әрекеттеседі де, алғашқы заттың едәуір бөлігі тепе-теңдік қоспасында өзгермеген түрде қалады. Мысалы, тұз қышқылының ертіндісінде:

HCl –дың бар молекулалары H_3O^+ және Cl^- иондарына диссоциацияланған.

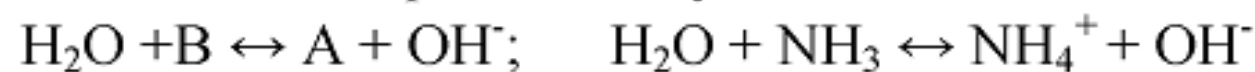
1 М сірке қышқылының ертіндісінде тек 1% – тей қышқыл ацетат-ионы мен гидроксоний – ионына ыдырайды. Қышқыл күшінің сандық өлшемі әрекеттесуші массалар заңын пайдаланып алынған тепе-теңдік константасы болады.



$$K_a^r = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}; \quad K_a^r = \frac{a_{CH_3COO^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}}$$

K_a – қышқылдық константа.

Осы сияқты негіздің протолизденуінен

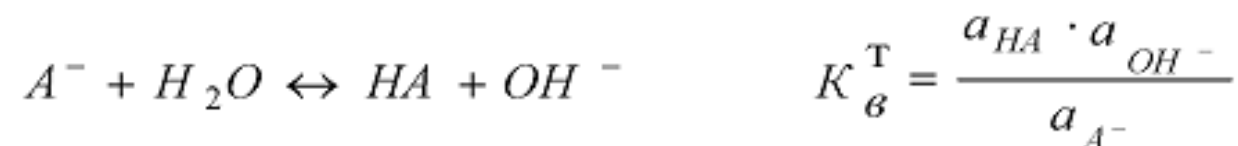
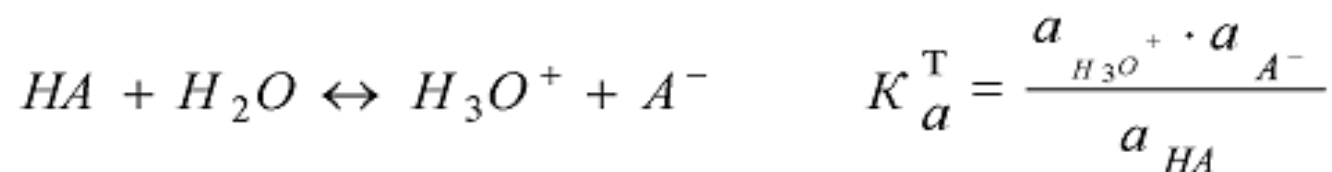


$$K_{\text{б}}^{\text{T}} = \frac{a_{\text{A}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{B}}}; \quad K_{\text{б}}^{\text{T}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}};$$

$K_{\text{б}}$ – негіздік константа.

Жиі $K_{\text{а}}$ мен $K_{\text{б}}$ орнына олардың теріс логарифміне сәйкес $\text{p}K_{\text{а}}$, $\text{p}K_{\text{б}}$ – қышқылдық және негіздік константаларының көрсеткіштері алынады

Қосарласқан қышқылды – негіздік жұптың константалары өзара байланысқан:

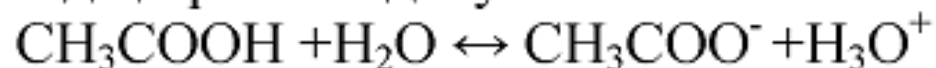


$$K_{\text{а}} \cdot K_{\text{б}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \cdot \frac{a_{\text{HA}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (9)$$

Белгілі ертіндіде қышқылдық константа мен қосарласқан негіздің негіздік константасының көбейтіндісі осы еріткіштің автопротолиздену константасына тең:

$$K_a \cdot K_b = K_W ; pK_a + pK_b = pK_W = 14 \quad (10)$$

(9), (10) теңдіктерін пайдаланып қышқылдық не негіздік константасы мәнінен алғашқы затпен қосарласқан қышқылдың не негіздің протолиздену константасын табуға болады. Мысалы:



$$K_a^0 = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 1,74 \cdot 10^{-5} ; pK_a = pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$$

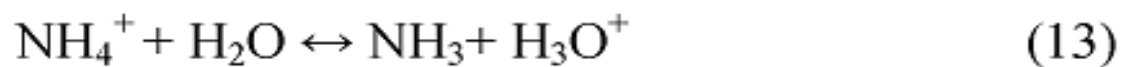


$$pK_W = pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} + pK_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 14$$

$$pK_b = pK_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = pK_W - pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 14 - 4,76 = 9,24,$$



$$K_b^r = \frac{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} = 1,8 \cdot 10^{-5} ; pK_b = pK_{\text{NH}_3} = 4,60$$



$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{a_{\text{NH}_3} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\begin{aligned} pK_{\text{NH}_4^+} + pK_{\text{NH}_3} &= pK_w, \quad pK_a = pK_{\text{NH}_4^+} = \\ &= pK_w - pK_{\text{NH}_3} = 14 - 4,6 = 9,4. \end{aligned}$$

Ескеретін бір жәй, судағы ерітіндіде қышқылдық және негіздік константалардың сандық мәні классикалық теория бойынша қышқыл мен негіздің диссоциациялану константаларына сәйкес. Мысалы, сірке қышқылына:

$$K_a = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}; \quad K_{\text{дисс}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Бұл байланыс классикалық теорияға негізделіп жасалынған анықтама кестелерін пайдалануға мүмкіншілік береді.

(11), (12) реакциялары классикалық теория бойынша гидролиздену, яғни еріген заттың сумен алмасып ыдырау реакциясына жатады. Протолиттік теориясы шеңберінде бұл жағдайда иондық түріндегі негіз (CH_3COO^-) бен қышқылдың (NH_4^+) протолиті жүреді.



СҰРАҚТАР ???