

Различные теории кислот и оснований

Знание, информация, власть, слова...
Невидимые, они летели по воздуху...

Терри Пратчетт

Различные теории кислот и оснований

- **Кислоты и основания.** Термины «кислоты» и «основания» вполне сформировались в 17 в. Их содержание неоднократно пересматривалось и дополнялось. Этот процесс происходил и происходит в острых столкновениях представителей разных взглядов на природу кислот и оснований.
- **Развитие взглядов на кислоты и основания**
- А. Лавуазье (1778) объяснял свойства кислот наличием в них кислорода («кислородная теория» кислот). Однако скоро выяснилось, что очень многие кислородсодержащие вещества (оксиды металлов, соли и др.) не обладают кислотными свойствами, а ряд типичных кислот, например соляная, не содержат кислорода (Г. Дэви и Ж. Гей-Люссак 1810, 1814).
- И. Берцелиус (1802–19) устранил первое из этих противоречий, приписав оксидам знак электрического заряда. Электроотрицательные (по Берцелиусу) оксиды неметаллов образуют кислоты, электроположительные оксиды металлов – основания.
- В 1814 Г. Дэви высказал мнение, что атом водорода – необходимая составная часть кислот.
- Ю. Либих (1833) уточнил эту «водородную теорию» кислот, показав, что кислотные свойства обусловлены не любым атомом водорода, а лишь тем, который способен замещаться металлом.

Различные теории кислот и оснований

- **Теории кислот и оснований** – совокупность фундаментальных физико-химических представлений, описывающих природу и свойства кислот и оснований. Все они вводят определения кислот и оснований – двух классов веществ, реагирующих между собой. Задача теории – предсказание продуктов реакции между кислотой и основанием и возможности её протекания, для чего используются количественные характеристики силы кислоты и основания. Различия между теориями лежат в определениях кислот и оснований, характеристики их силы и, как следствие – в правилах предсказания продуктов реакции между ними. Все они имеют свою область применимости, каковые области частично пересекаются.
- Кислотно-основные взаимодействия чрезвычайно распространены в природе и находят широкое применение в научной и производственной практике. Теоретические представления о кислотах и основаниях имеют важное значение в формировании всех концептуальных систем химии и оказывают разностороннее влияние на развитие многих теоретических концепций во всех основных химических дисциплинах.
- На основе современной теории кислот и оснований разработаны такие разделы химических наук, как химия водных и неводных растворов электролитов, рН-метрия в неводных средах, гомо- и гетерогенный кислотно-основной катализ, теория функций кислотности и многие другие.

Различные теории кислот и оснований

- **Теория электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887)**
- 1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы – положительные и отрицательные. Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома – это простые ионы (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т.д.) – или из нескольких атомов – это сложные ионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.).
- 2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные – к аноду. Поэтому первые называются катионами, вторые – анионами. Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.
- 3. Диссоциация – обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости.

Различные теории кислот и оснований

- После появления теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887) сформировалась **ионная** теория кислот и оснований.
- Согласно этой теории, кислота – водородсодержащее соединения, при электролитической диссоциации которого в воде образуются ионы водорода и анионы, а основание – соединение, диссоциирующее с отщеплением ионов OH^- и катионов. В дальнейшем появились различные варианты обобщения ионной теории кислот и оснований применительно к неводным растворителям. Эти варианты не противоречат, а дополняют друг друга, большинство их используется и разрабатывается в настоящее время.
- **Определения.** Кислоты – это вещества, образующие в водном растворе гидратированные катионы водорода H^+ (ионы гидроксония) и анионы кислотного остатка.
- Основания – вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов металла или аммония и гидроксид-анионов OH^- .
- Соли – вещества, диссоциирующие с образованием катиона металла или аммония и аниона кислотного остатка.
- **Продукты реакции.** В реакции кислоты с основанием (реакция нейтрализации) образуется соль и воды.

Различные теории кислот и оснований

- **Примеры.** Кислота – HCl (кислотный остаток Cl⁻): $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
- Основание – NaOH: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- Реакция нейтрализации (соль – NaCl): $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- **Критерии протекания реакции.** Сильные кислоты реагируют с сильными основаниями. Чем слабее кислота, тем более сильное основание нужно для реакции.
- **Количественные характеристики.** Сила кислоты и основания характеризуются их константами диссоциации K_a и K_b .
- Для кислоты HA
- $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
- Для основания BOH
- $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$
- $K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$
- Чтобы прошла реакция между кислотой и основанием, произведение их констант диссоциации должно быть больше, чем 10^{-14} (ионное произведение воды).

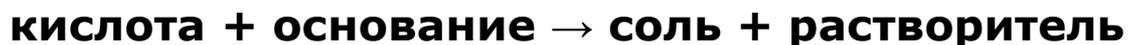
Различные теории кислот и оснований

- **Область применимости.** Она вполне удовлетворительно описывает реакции достаточно сильных кислот и оснований друг с другом и свойства их водных растворов. На основе представлений о степени и константе диссоциации было закреплено деление электролитов на сильные и слабые, введено понятие водородного показателя, распространение которого на щелочные среды требует, однако, дополнительных допущений (введения ионного произведения воды).
- Теорию можно применять для описания гидролиза солей и реакции кислот и оснований с солями, однако при этом требуется весьма громоздкий аппарат – протонная теория гораздо удобнее.
- Применимость теории Аррениуса-Оствальда ограничивается водными растворами. Кроме того, она не позволяет объяснить наличие основных свойств аммиака, фосфина и других соединений, не содержащих гидроксогрупп.

Различные теории кислот и оснований

- **Сольвентная теория (теория сольвосистем) (1924)**

- Э. Франклином в 1924 г. создана **сольвентная** теория. По этой теории, кислоты и основания – вещества, при растворении которых увеличивается концентрация соответствующих катионов и анионов, образующихся при диссоциации растворителя. В этом случае кислотно-основное взаимодействие выражается схемой:



- Сольвентная теория способствовала исследованию кислот и оснований в неводных растворах.
- Теория сольвосистем – расширение теории Аррениуса-Оствальда на другие ионные (в частности, протонные растворители). Предложена американскими химиками Г. Кэди, Э. Франклин и Ч. Краусом.
- **Определения.** Ионный растворитель – растворитель, самодиссоциирующий на катион и анион. Катион при этом называется ионом лиония, а анион – ионом лиата. Протонный растворитель – растворитель, способный к автопротолизу, то есть передаче иона H^+ от одной молекулы к другой:
- $2\text{HL} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+ + \text{L}^-$
- Это растворители, содержащие достаточно полярную связь с участием водорода и неподеленную электронную пару на каком-либо другом неметалле (чаще всего, азоте, кислороде или фторе).

Различные теории кислот и оснований

- **Сольвентная теория (теория сольвосистем) (1924)**
- *Примечание: в данном определении «защита» протонная теория, ибо автопротолиз есть кислотно-основная реакция по Брёнстеду-Лоури. В нём также «защита» теория Льюиса, поскольку именно она объясняет причины образования ионов лиония.*
- Ион H_2L^+ при этом называется ионом лиония, а L^- – ионом лиата.
- Кислоты – это вещества, образующие в данном растворителе ион лиония.
- Основания – вещества, образующие в данном растворителе ион лиата.
- Соли – вещества, диссоциирующие в данном растворителе с образованием катиона и аниона, не являющихся лионием и лиатом.
- **Продукты реакции.** В реакции кислоты с основанием (реакция нейтрализации) образуется соль и растворитель.

Различные теории кислот и оснований

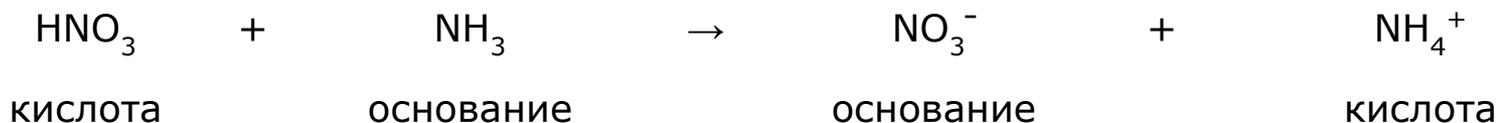
Растворитель	Самодиссоциация	Лионий	Лиаг	Константа самодиссоциации	Кислота	Основание	Реакция нейтрализации
H ₂ O	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	H ₃ O ⁺	OH ⁻	$2 \cdot 10^{-16}$ (25° C)	HCl	NaOH	$\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
NH ₃	$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	$\sim 10^{-34}$ (-33° C)	HCl NH ₄ Cl	KNH ₂	$\text{KNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{NH}_3$ $\text{KNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{KCl} + 2\text{NH}_3$
HF	$2\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$	H ₂ F ⁺	F ⁻	$\sim 10^{-12}$	HCl	NaF NaOH (даёт NaF)	$\text{HCl} + \text{NaF} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HF}$
KCl	$\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	K ⁺	Cl ⁻	Велика	KOH	HCl	$\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Различные теории кислот и оснований

- **Количественные характеристики и критерии протекания реакции.** Силы кислот и оснований характеризуются их константой диссоциации. Константы диссоциации зависят от растворителя. Протонные растворители с высокими константами автодиссоциации («кислотные растворители», например HF) дифференцируют кислоты (в них кислоты становятся слабыми и различающимися по силе), но нивелируют основания (все основания становятся сильными, превращаясь в ион лиата). Протонные растворители с низкими константами автодиссоциации («основные растворители», например NH_3) дифференцируют основания, но нивелируют кислоты (которые становятся сильными, превращаясь в лионий).
- Реакция идёт от сильных кислот к слабым.
- **Область применимости.** Позволяет предсказывать кислотно-основные реакции в любых растворителях. Управление кислотно-основными процессами при помощи растворителя. Расширяет на неводные растворы понятие водородного показателя (pH) как концентрацию ионов лиония. Описывает основные свойства веществ, не содержащих групп OH.
- Однако для многих задач теория слишком громоздкая.
- **Специфические черты** Некоторые кислотно-основные реакции в этой теории могут встать «с ног на голову», например, в расплавленном KCl:
- $\text{KOH (кислота)} + \text{HCl (основание)} = \text{KCl (растворитель)} + \text{H}_2\text{O (соль)}$

Различные теории кислот и оснований

- **Протолитическая (протонная) теория Й.Брёнстеда и Т.Лоури (1923)**
- Была предложена в 1923 году независимо друг от друга датским учёным Й. Брёнстедом и английским учёным Т. Лоури. В ней понятие о кислотах и основаниях было объединено в единое целое, проявляющееся в кислотно-основном взаимодействии (А – кислота, В – основание):
- $A \rightarrow B + H^+$ (**кислота** \rightarrow **основание** + H^+)
- По Брёнстеду, кислота – донор протона, а основание – акцептор его. По этой теории, кислота и основание составляют сопряженную пару и связаны уравнением:

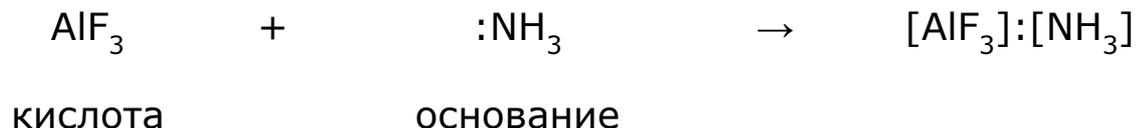


Различные теории кислот и оснований

- Например, вода при взаимодействии с протоном $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ является основанием, а реагируя с аммиаком $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ – является кислотой.
- Согласно этой теории кислотами являются молекулы или ионы, способные быть в данной реакции донорами протонов, а основаниями являются молекулы или ионы, присоединяющие протоны (акцепторы). Кислоты и основания получили общее название протолитов.
- Сущностью кислотно-основного взаимодействия является передача протона от кислоты к основанию. При этом кислота, передав протон основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, образуя протонированную частицу, становится кислотой. Таким образом, в любом кислотно-основном взаимодействии участвуют две пары кислот и оснований, названные Брэнстедом **сопряженными**: $\text{A}_1 + \text{B}_2 \rightarrow \text{A}_2 + \text{B}_1$
- Одно и то же вещество в зависимости от условий взаимодействия может быть как кислотой, так и основанием (амфотерность). Например, вода при взаимодействии с сильными кислотами выступает в роли основания: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$, а реагируя с аммиаком – в роли кислоты: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Различные теории кислот и оснований

- **Электронная теория Г.Льюиса (1923)**
- По Льюису, кислота – вещество, которое может использовать неподеленную электронную пару электронов атома другой молекулы для образования устойчивой электронной группировки одного из своих атомов, основание – вещество, обладающее неподеленной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной группировки другого атома. Часто такой группировкой является октет электронов.
- *Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные принять одну или несколько пар электронов, называют кислотами Льюиса.*



Различные теории кислот и оснований

- **Кислота Льюиса** – молекула или ион, имеющие вакантные электронные орбитали, вследствие чего они способны принимать электронные пары. Это, например, ионы водорода – протоны, ионы металлов (Ag^+ , Fe^{3+}), оксиды некоторых неметаллов (например, SO_3 , SiO_2), ряд солей (AlCl_3), а также такие вещества как BF_3 , Al_2O_3 . Кислоты Льюиса, не содержащие ионов водорода, называются апротонными. Протонные кислоты рассматриваются как частный случай класса кислот.
- *Катионы, анионы или нейтральные молекулы, способные отдавать электронные пары, называют основаниями Льюиса.* Например, основания Льюиса – все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены.
- **Основание Льюиса** – это молекула или ион, способные быть донором электронных пар: все анионы, аммиак и амины, вода, спирты, галогены.

Различные теории кислот и оснований

- В случае взаимодействия нейтральных молекул продукт реакции [напр., $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$] часто называют аддуктом.
- Понятие основания в теориях Льюиса и Брэнстеда совпадают, однако понятие кислоты в первой теории охватывает кроме протона также электроноакцепторные вещества, в обратимых реакциях которых с основаниями не участвует водород, например BF_3 , SO_3 , Ag^+ . К кислотам Льюиса относится протон, как частица, легко присоединяющая пару электронов. Протонные кислоты рассматриваются в теории Льюиса как продукты нейтрализации протона основаниями (напр., соляная кислота – продукт нейтрализации H^+ основанием Cl^-).
- Определение Г. Льюиса охватывает все кислотно-основные процессы, рассмотренные ранее предложенными теориями.

Различные теории кислот и оснований

- **Общая теория М.И. Усановича (1939–53)**

- Теория, предложенная М.И. Усановичем (1939–53), объединяет электронную и протонную теории. По этой теории, кислота – вещество, способное отдавать катионы или присоединять анионы; основание – вещество, способное отщеплять анионы или присоединять катионы, например:
 - $\text{Fe}(\text{CN})_3$ (к-та) + 3KCN (основание) $\rightarrow \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - CH_3I (к-та) + $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (основание) $\rightarrow (\text{CH}_3)_4\text{NI}$
- Для всех обсуждаемых теорий характерно, что в них определения кислоты и оснований зависят от определения понятия кислотно-основного процесса, в котором реагирующие между собой Кислоты и основания являются таковыми лишь по отношению друг к другу. Единой теории кислотно-основного взаимодействия и, следовательно, понятий кислоты и основания пока нет. В настоящее время наиболее широко используются две теории кислоты и оснований: электронная и протонная.
- В основе теории лежит представление о том, что всякое кислотно-основное взаимодействие – это реакция солеобразования. Согласно этой теории *«кислота – это частица, которая может отщеплять катионы, включая протон, или присоединять анионы, включая электрон. Основание – частица, которая может присоединять протон и другие катионы или отдавать электрон и другие анионы»* (формулировка 1964 г.).

Различные теории кислот и оснований

- **Общая теория М.И. Усановича (1939–53)**
- В отличие от Льюиса Усанович в основе понятий «кислота» и «основание» использует знак заряда частицы, а не строение электронной оболочки.
- По Усановичу, в реакции гидролиза $\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ вода, отдавая анион OH^- , является основанием, а триоксид серы, присоединяя этот анион – кислотой.
- Аналогично в реакции: $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl} \rightarrow \text{K}_2[\text{SnCl}_6]$ тетрахлорид олова, присоединяющий анионы хлора, выступает в роли кислоты.
- Таким образом, данная формулировка кислот и оснований позволяет отнести к кислотно-основным взаимодействиям и все окислительно-восстановительные реакции.
- Теория Усановича фактически отменяет один из основополагающих принципов классической химии – представления о классах кислот и оснований: *«кислоты и основания – это не классы соединений; кислотность и основность – это функции вещества. Будет ли вещество кислотой или основанием, зависит от партнера».*
- К недостаткам теории Усановича относят её слишком общий характер и недостаточно чёткую определённость формулировки понятий «кислота» и «основание». К недостаткам относят также то обстоятельство, что она не описывает неионогенные кислотно-основные превращения. Наконец, она не позволяет делать количественные предсказания.

Различные теории кислот и оснований

- **Сопоставление определений кислот и оснований**

Класс веществ	Определение кислот и оснований		
	по Аррениусу	по Бренстеду-Лоури	по Льюису
Кислоты	Отдают H^+	Отдают H^+	Принимают электронные пары
Основания	Отдают OH^-	Принимают H^+	Отдают электронные пары

Различные теории кислот и оснований

- **Суперкислота** (или **сверхкислота**) – вещество или смесь веществ, параметр кислотности которых превышает кислотность 100%-ой серной кислоты. В данном случае параметр кислотности принимается как способность кислоты протонировать произвольное основание и фактически совпадает с функцией кислотности. Для 100% серной кислоты параметр кислотности составляет $H_0 = -12,2$. Наличие воды снижает кислотность сверхкислот, так как в присутствии воды сила кислоты ограничивается кислотностью иона гидроксония H_3O^+ .
- **Протонные суперкислоты**
- К простым суперкислотам относят трифторметансульфоновую (CF_3SO_3H), хлорную, хлорсульфоновую, пентафторэтансульфоновую, фторсульфоновую (FSO_3H) кислоты. Во многих случаях суперкислота является не одиночным соединением, а смесью соединений, совмещаемых для достижения высокой кислотности.

Различные теории кислот и оснований

- **Карборановая кислота** – самая сильная кислота (суперкислота) из тех, которые можно хранить в бутылках. 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-Ундекахлор-1-карба-клого-додекаборан(12) (журналистское название Карборановая кислота) – одна из самых сильных кислот (суперкислота) полученных в начале 21 века. Химическая формула – $\text{H}(\text{CB}_{11}\text{Cl}_{11})$.
- Карборановая кислота приблизительно в миллион раз сильнее концентрированной серной кислоты. В обычных шкалах измерить силу кислоты не удастся, так как кислота протонирует все известные слабые основания и все растворители в которых она растворяется. На момент получения была сильнейшей известной кислотой. В настоящий момент получены более сильные сверхкислоты, например карфторановая кислота $\text{H}(\text{CB}_{11}\text{F}_{11})$.
- Протонирует бензол, давая стабильную соль бензолия. Протонирует фуллерен-60, диоксид серы.
- Создана в университете Калифорнии (США) при участии сотрудников Института катализа СО РАН (Новосибирск).
-
- **Сверхкислоты Льюиса**
- К сверхкислотам Льюиса относятся большинство пентафторидов металлов и трифторид бора.

Различные теории кислот и оснований

- **Магические кислоты** (Magic Acids) – самые кислые из известных кислот, представляют собой смеси чистых фтороводорода или фторсульфоновой кислоты с пентафторидом сурьмы ($\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$). Соответственные значения функции Гаммета $-31,3$ и -23 .
- Название магических они получили после того, как на новогодней вечеринке в начале 1960-х в научной группе Дьёрдя Ола один из сотрудников растворил праздничную свечу в одной из этих смесей. ЯМР-спектр полученного раствора показал наличие чистого *трет*-бутильного катиона, после чего за кислотами закрепилась слава «магических».
- Последующее исследование показало, что при этом происходят расщепление и изомеризация молекул длинноцепочечных парафинов, из которых состоит свеча.

Различные теории кислот и оснований

- **СВЕРХОСНОВАНИЯ** (супероснования), вещества, проявляющие очень сильное сродство к протону.
- К супероснованиям относятся, в частности, неорганические солеобразные соединения, в которых анион имеет малый радиус и высокий заряд (нитрид лития, гидрид калия и т.п.), азотсодержащие органические соединения (фосфазены, амидины и др.), литийорганические соединения, а также системы, состоящие из сильного ионного основания и вещества, способного специфически связывать катион щелочного металла или ониевый (напр., NaOH в среде диметилсульфоксида).
- Некоторые супероснования (напр., диизопропиламид Li) относятся к т.н. **протонным губкам** – веществам, обладающим способностью ионизировать слабые кислоты по связям C–H, не затрагивая другие лабильные группы.
- Супероснования используют в органическом синтезе, например в реакциях конденсации.