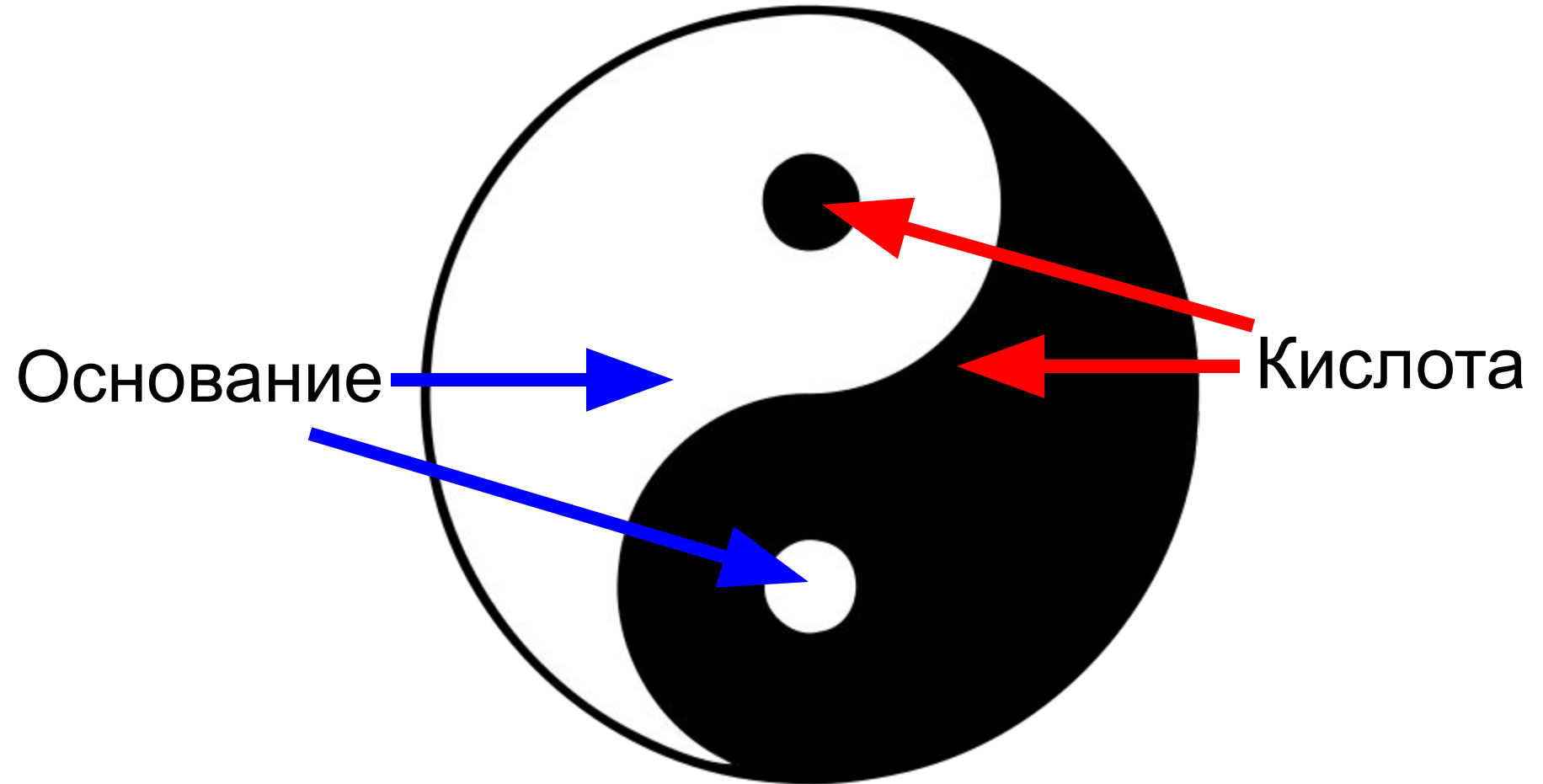


Кислоты и основания

Лекция 16 по курсу «Общая и неорганическая химия»



Инь и Ян химии



Теория электролитической диссоциации: недостатки

- Применимо только к водным растворам, исключая:
 - а) реакции в газовой и твердой фазе
 - б) неводные растворы
- Не все вещества, ведущие себя как кислоты, подходят под описание с точки зрения ТЭД.

Протолитическая теория (1923)



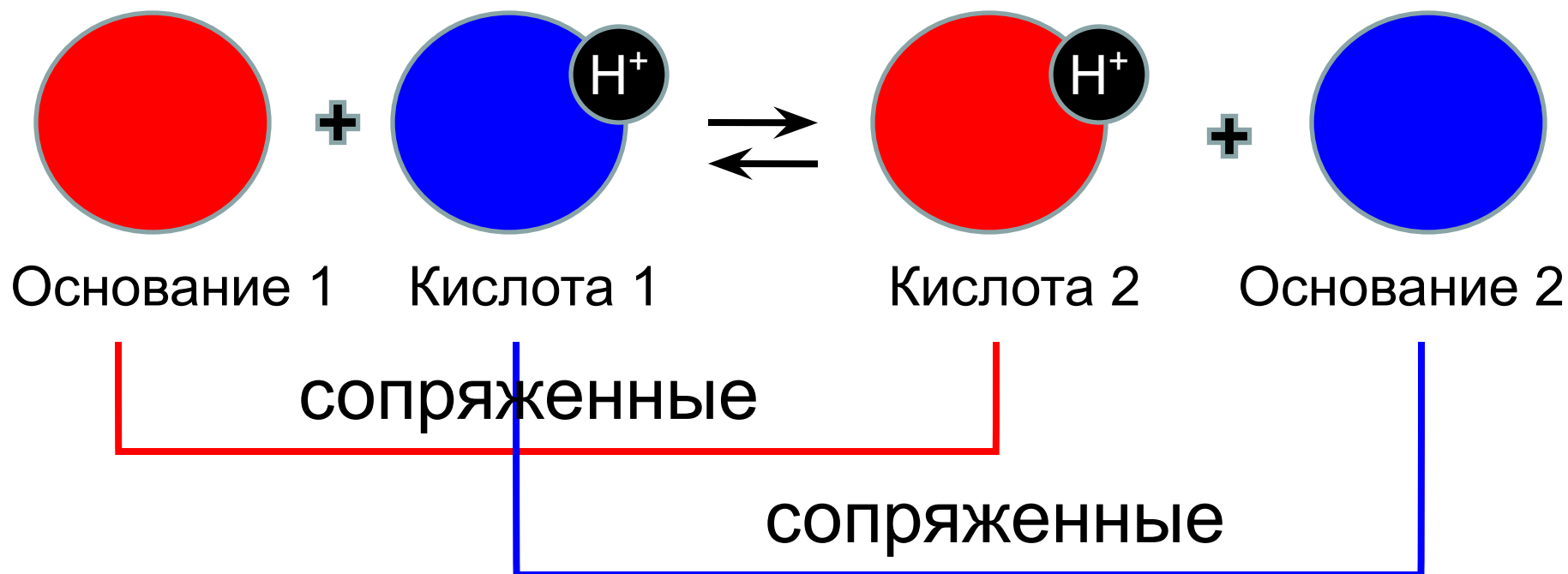
Й.Н.Брёнстед



Т.М.Лоури

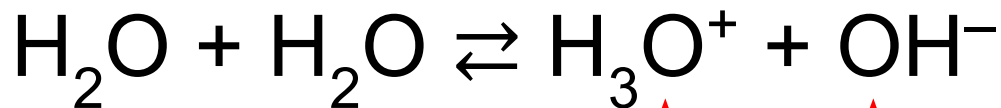
- Кислота – **донор протона**, основание – **акцептор протона**.
- У каждой кислоты есть **сопряженное** ей основание (кислота минус протон): $\text{HF} \Rightarrow \text{F}^-$
- Чем $>$ доля переданных (*принятых*) протонов, тем **сильнее** кислота (*основание*).
- **Равновесие смещено** в сторону **более слабых** кислот и оснований

Протолитическая теория



- Кислотой и основанием может быть любая частица, а не только молекула!
- Никаких солей, образуются новые основание и кислота!

Автопротолиз

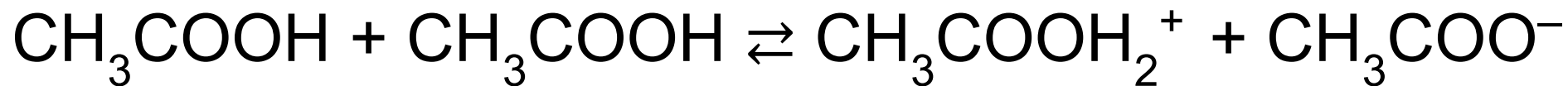
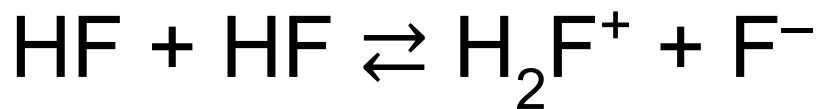


Сопряженная
кислота воды

Сопряженное
основание воды

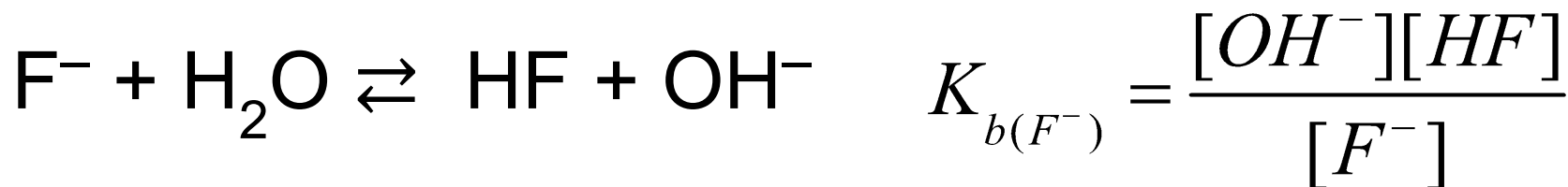
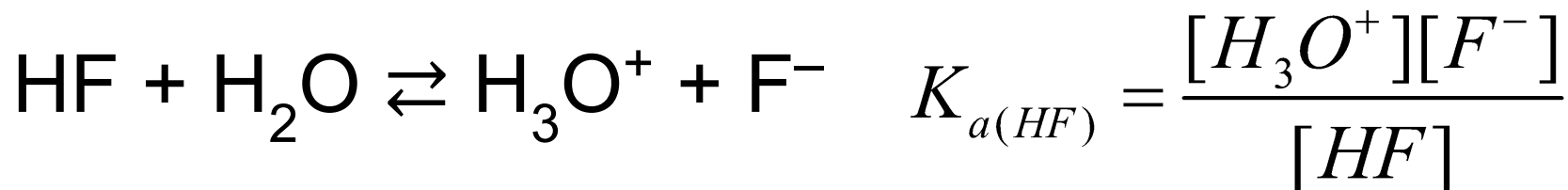
$$K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

Аналогично для других протонных жидкостей:



т.е. применимо не только к водным растворам!

Константы ионизации для сопряженных кислот и оснований



$$K_{a(\text{HF})} K_{b(\text{F}^-)} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

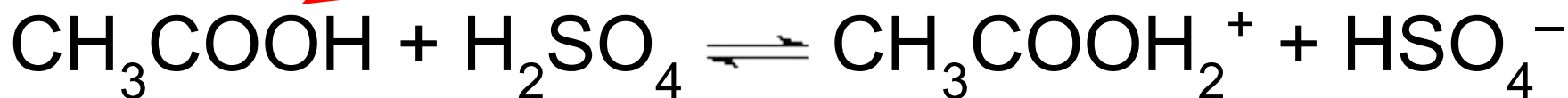
Аналогично для других растворителей!

Относительность кисотно-основных свойств

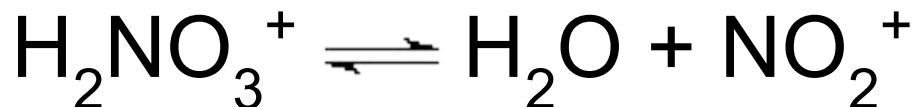


Кислота

Основание

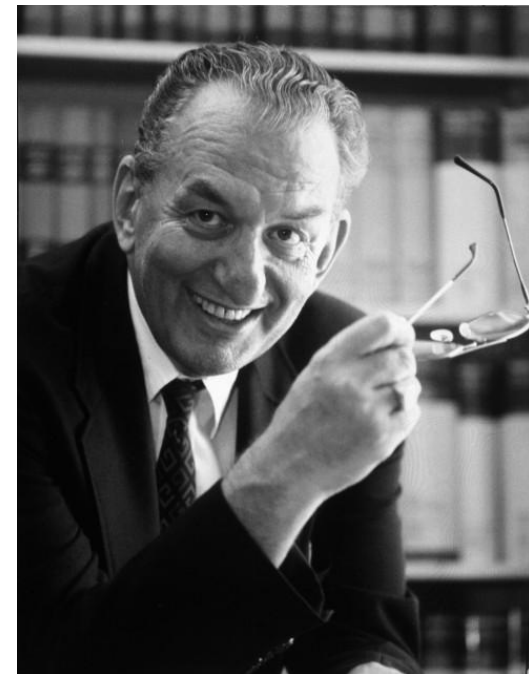
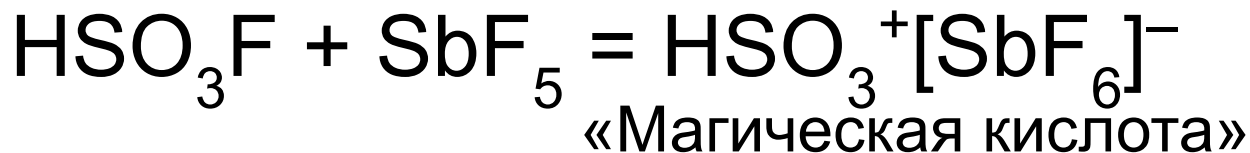
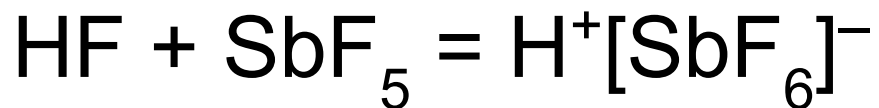


Основанием может быть даже HNO_3 !



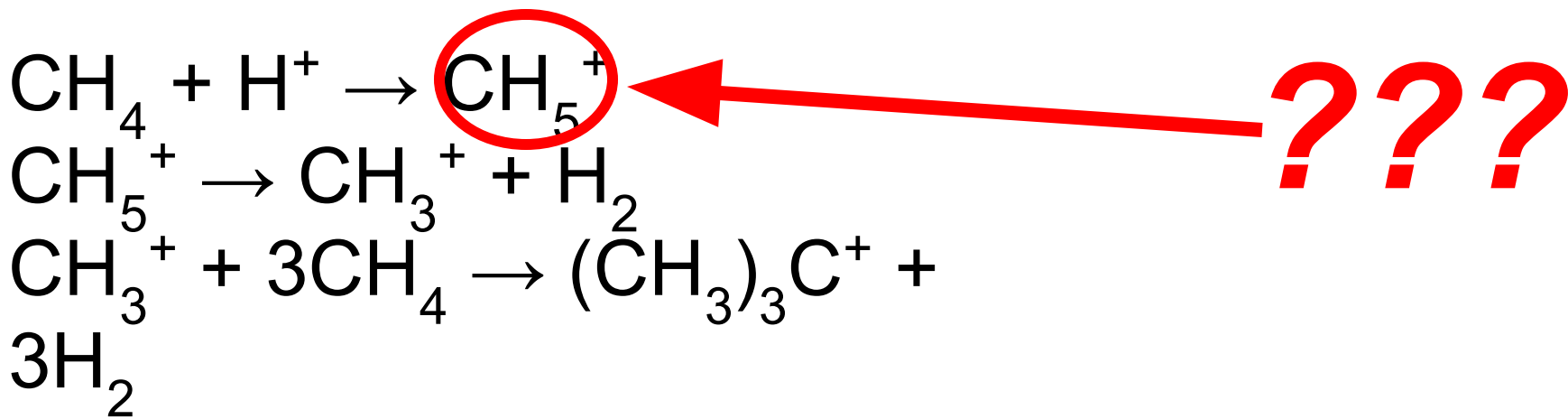
Суперкислоты (1968)

Соединения, исключительно склонные отдавать протон



Дж.А.Ола

В суперкислотах протонируются даже алканы!



Ограничения протолитической теории

- Неприменима к реакциям без растворителя;
- Неприменима к полностью апротонным (не содержащим катионов водорода и их источников) средам
- Не объясняет некоторых наблюдаемых фактов (см. следующий слайд)

Что за вещество?



• раздражающим

• и NH_3 ;

• **SnCl_4 !!!**

• основаниями

• м выделением

Электронная теория (1923)

Кислоты – акцепторы

пары электронов

(имеют вакантные орбитали)

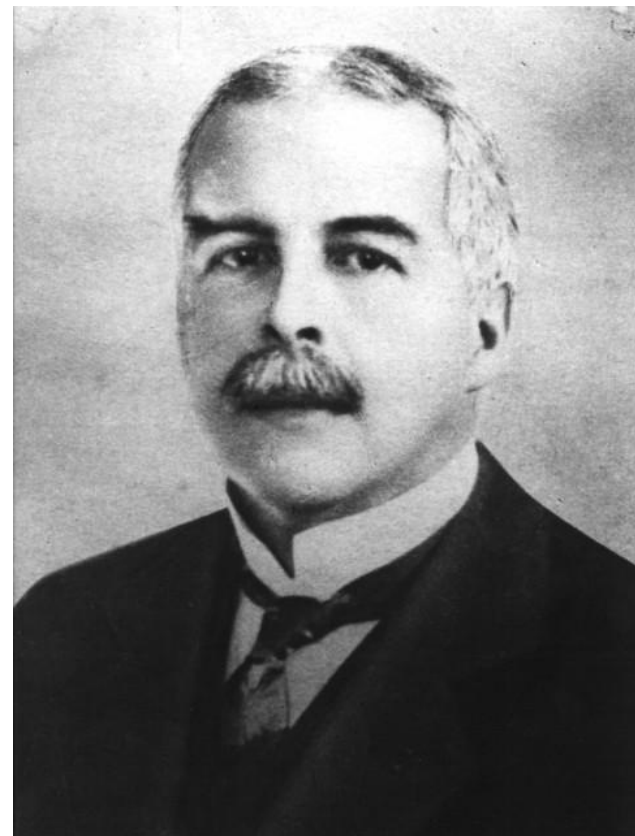
• BF_3 , • AlCl_3 , • NO_2^+ , H^+ ,
катионы металлов...

Основания – доноры

пары электронов

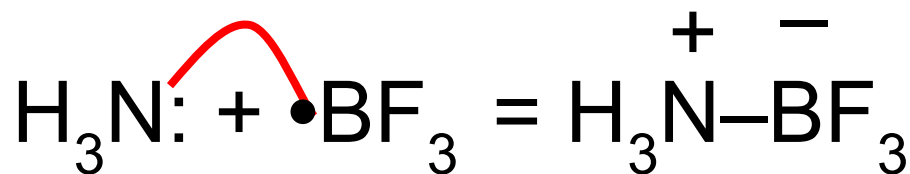
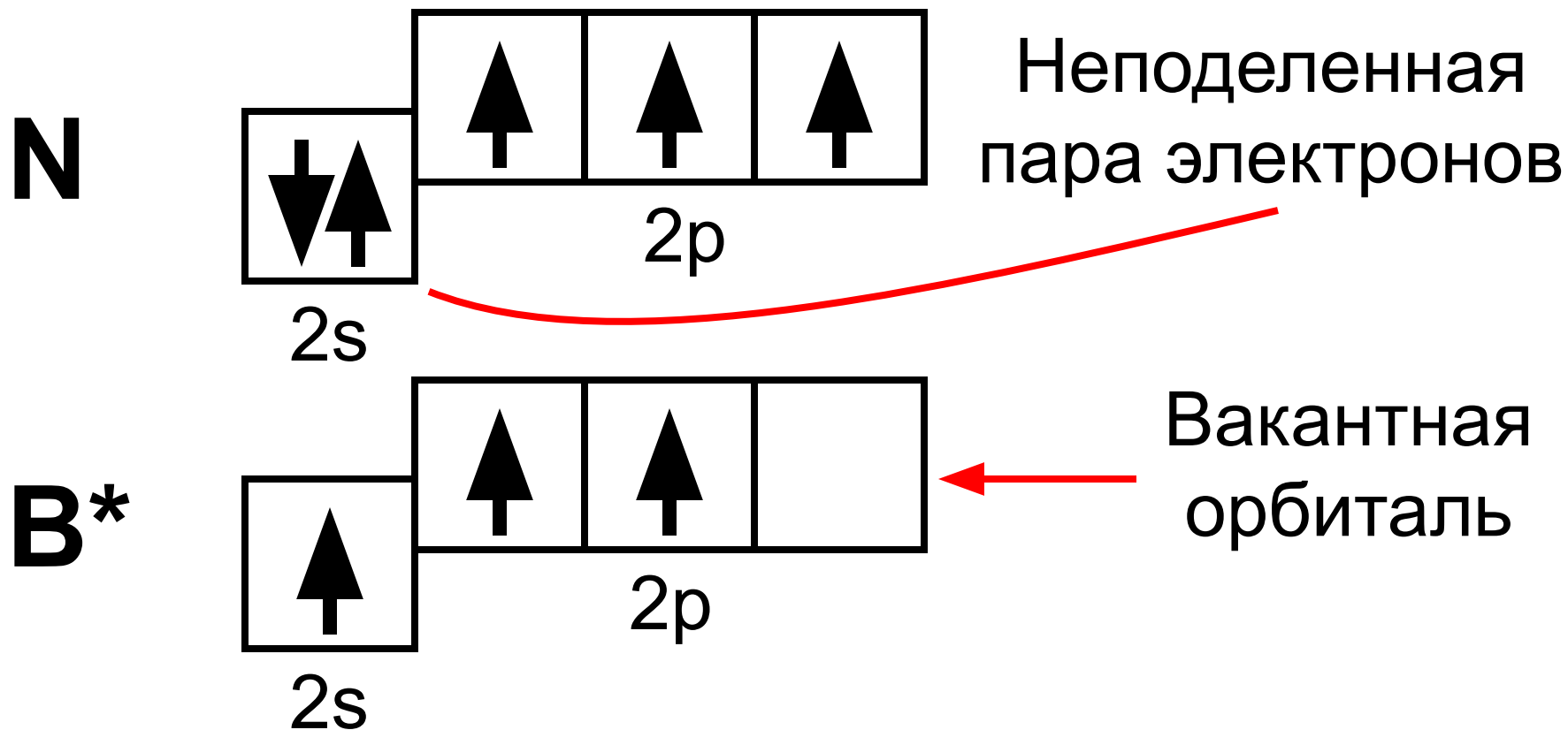
(имеют неподеленные пары)

OH^- , Cl^- , F^- , NH_3 , H_2O ,
 CH_3COO^- и т.д.



Г.Н.Льюис

Кислота или основание по Льюису: как узнать?



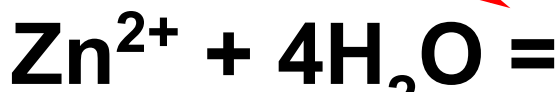
Применение теории Льюиса

Химия координационных соединений

Кислоты



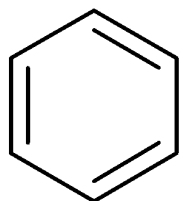
Основания



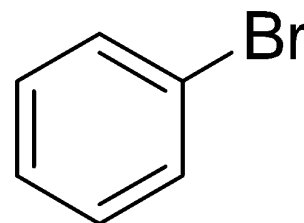
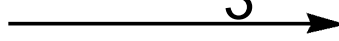
Органическая химия

(кислоты Льюиса – катализаторы)

Кислота Льюиса



+



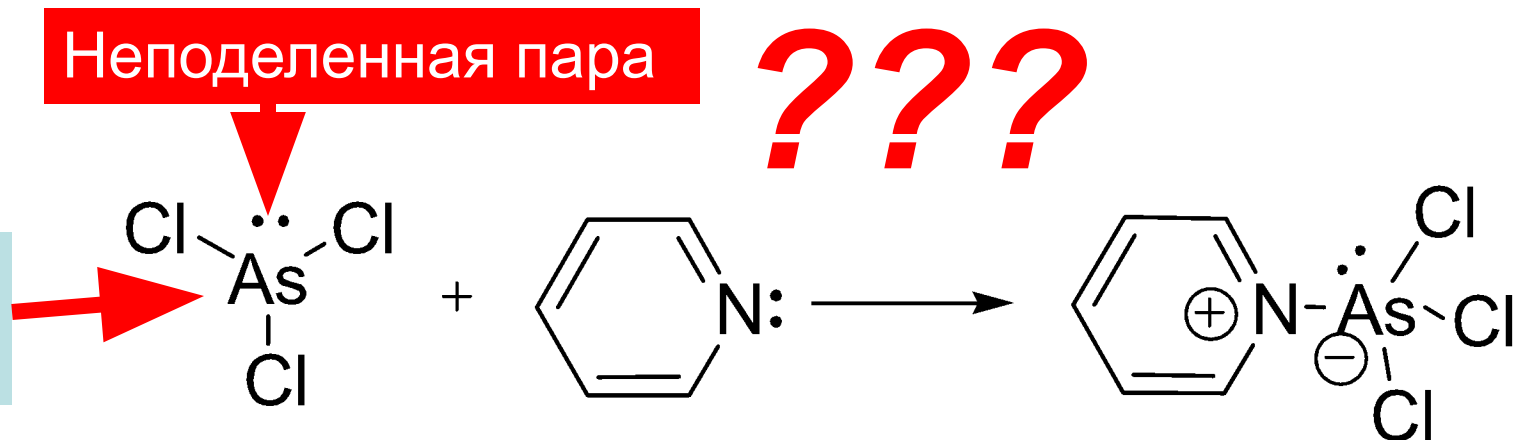
+



Ограничения теории Льюиса

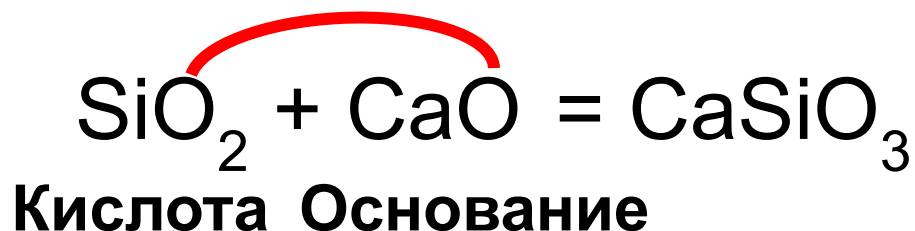
- Не работает для некоторых протонных кислот: $\text{HF} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{F}$ – но у HF нет вакантных орбиталей!
- Не всегда может объяснить амфотерность (H_2O амфотерна, но у нее только неподеленные пары!)
- Не учитывает взаимного влияния атомов и групп:

Кислота Льюиса



Теория реакций в расплаве Лукса – Флуда

- Применяется для реакций между кислородсодержащими соединениями
- Хорошо описывает взаимодействия в расплаве
- Кислота – акцептор аниона O^{2-} , основание – донор аниона O^{2-} .



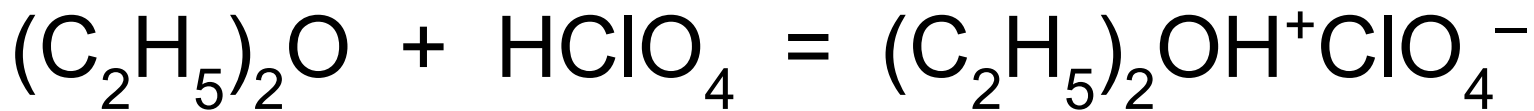
Теория «ониевых солей» Ганча

- Главный признак кислотно-основной реакции – солеобразование;
- То, что превращается в анион – кислота, то, что в катион – основание:



А.Р.Ганч

Теория пригодна как для водных, так и для неводных сред

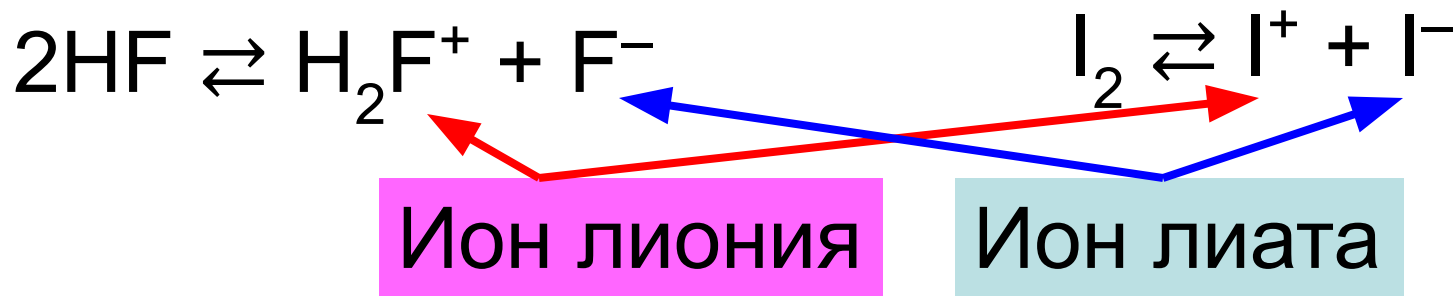


Основание

Кислота

Теория сольвосистем Кэди – Элслея

Почти любое вещество в жидком состоянии
частично ионизировано:



Кислота **KOH** – источник ионов **лиония** K^+

Основание **HF** – источник ионов **лиата** F^-

Если ни то, ни другое – **соль** H_2O

Обобщенная теория кислот и оснований Усановича (1938 г.)

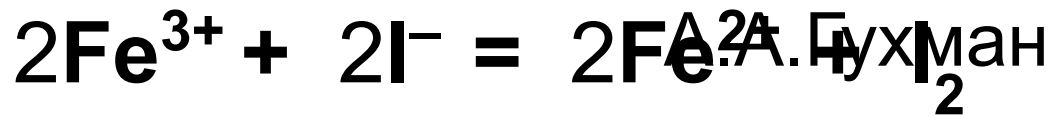
• Кислота – донор катиона

О сладкий плод твоих исканий –
или акцептор аниона

Закон суровый и простой:
• Основание – донор аниона

Нет ни кислот, ни оснований!
или акцептор катиона
И кислоту без оснований

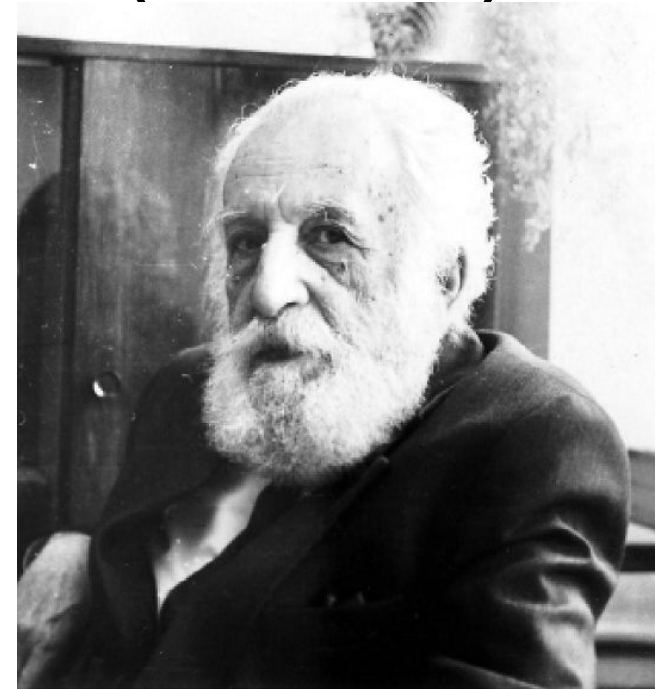
Все это так, а вот что по Усановичу: e^-



Окислитель Восстановитель

Акцептор e^- Донор e^-

Кислота Основание



М.И.Усанович
(1896–1981)

«Кислоты и основания – это не классы соединений;
кислотность и основность – это функции вещества. Будет ли
вещество кислотой или основанием, зависит от партнера».

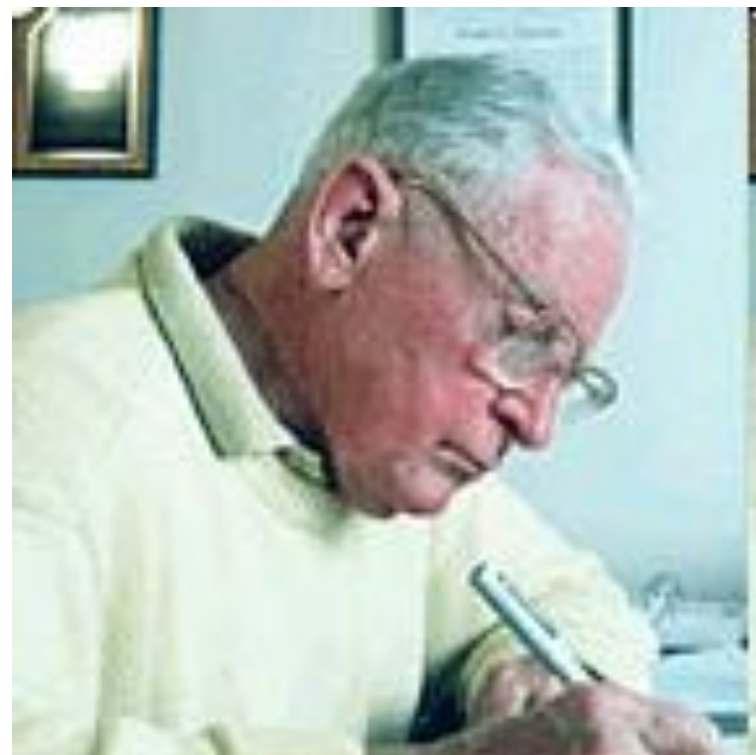
Теория ЖМКО: жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (1963)

Жесткие частицы:

- Маленький радиус (объем)
- Высокая степень окисления
- Высокая электроотрицательность

Мягкие частицы:

- Большой радиус (объем)
- Низкая степень окисления
- Низкая электроотрицательность



Р.Г.Пирсон

Жесткое с жестким, мягкое с мягким!

Жесткие и мягкие: примеры

	Кислоты	Основания
Жесткие	H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cr^{3+} , BF_3 , AlCl_3	CO_3^{2-} , ClO_4^- , OH^- , F^- , Cl^- , CH_3COO^- , NH_3
Средние	Fe^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} SO_2	SO_4^{2-} , NO_3^- , Br^- , N_2 , анилин
Мягкие	Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cd^{2+} , BH_3	H^- , SCN^- , I^- , CO

Теории кислотно-основного взаимодействия

Теория	Кислота	Основание
Электролитической диссоциации	Образует при диссоциации только H^+	Образует при диссоциации только OH^-
Протолитическая (Брёнстед, Лоури)	Донор H^+	Акцептор H^+
Электронная (Льюис)	Акцептор электронной пары	Донор электронной пары

Теории кислотно-основного взаимодействия (окончание)

Теория	Кислота	Основание
Реакций в расплаве (Лукс, Флуд)	Акцептор O^{2-}	Донор O^{2-}
Ониевых солей (Ганч)	Превращается в анион в составе продукта	Превращается в катион в составе продукта
Сольвосистем (Кэди, Элслей)	Образует тот же катион, что и растворитель	Образует тот же анион, что и растворитель
Обобщенная (Усановича)	Донор катиона/акцептор аниона	Донор аниона/акцептор катиона
ЖМКО (Пирсона)	Акцептор электронной плотности	Донор электронной плотности