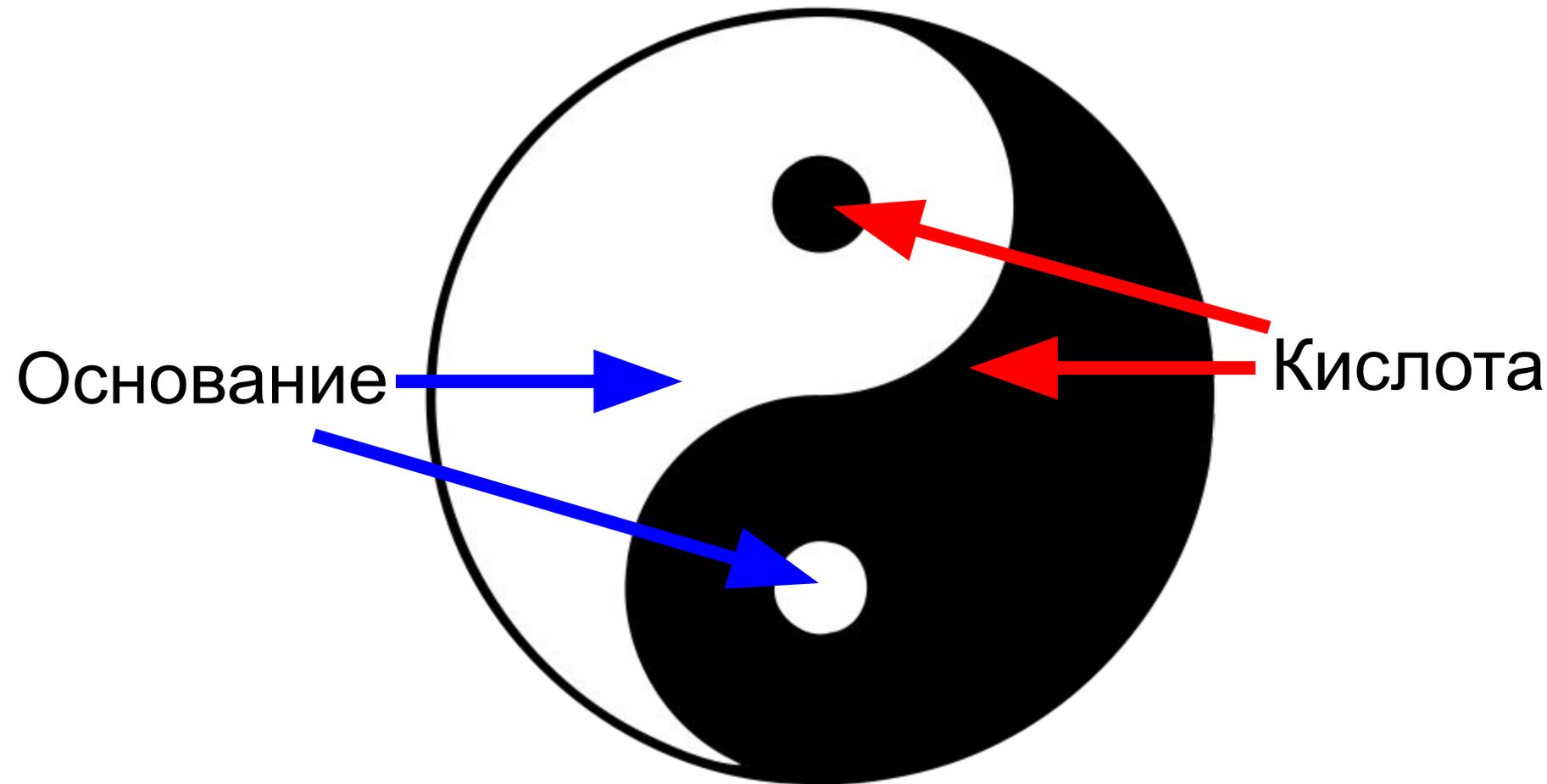


# Кислоты и основания

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)



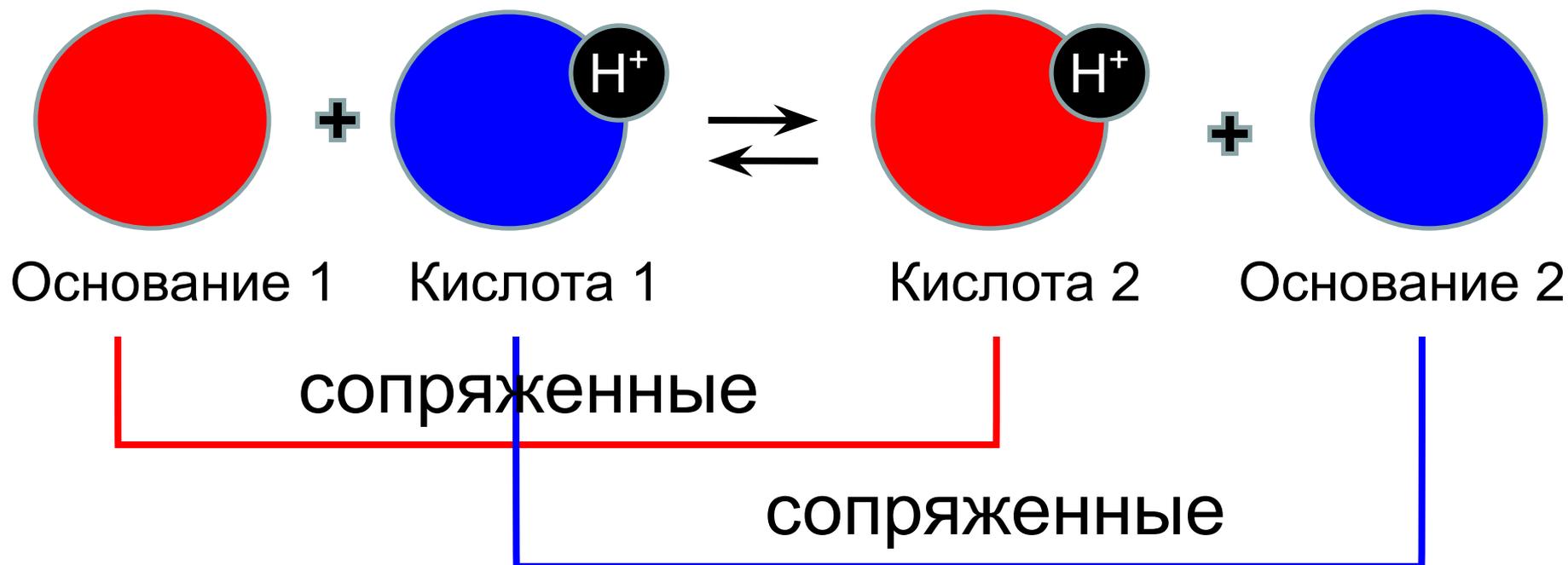
Й.Н.Брёнстед



Т.М.Лоури

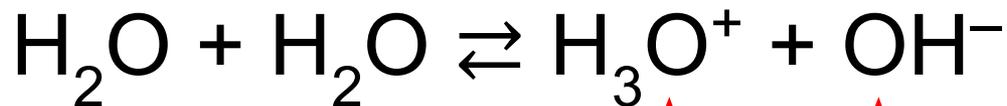
- Кислота – **донор протона**, основание – **акцептор протона**.
- У каждой кислоты есть **сопряженное** ей основание (кислота минус протон):  $\text{HF} \Rightarrow \text{F}^-$
- Чем  $>$  доля переданных (*принятых*) протонов, тем **сильнее** кислота (*основание*).
- **Равновесие смещено** в сторону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

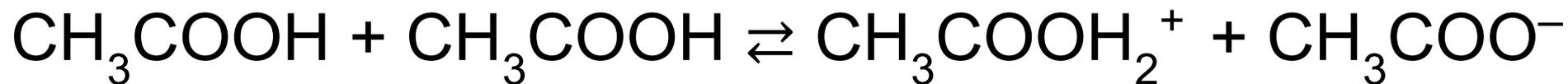
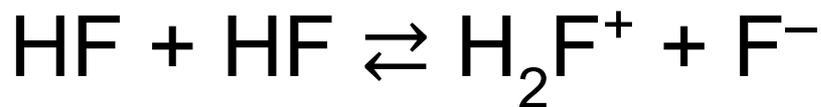


Сопряженная  
кислота воды

Сопряженное  
основание воды

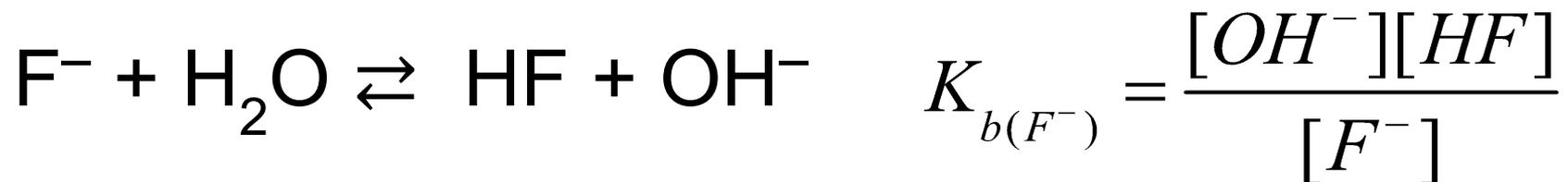
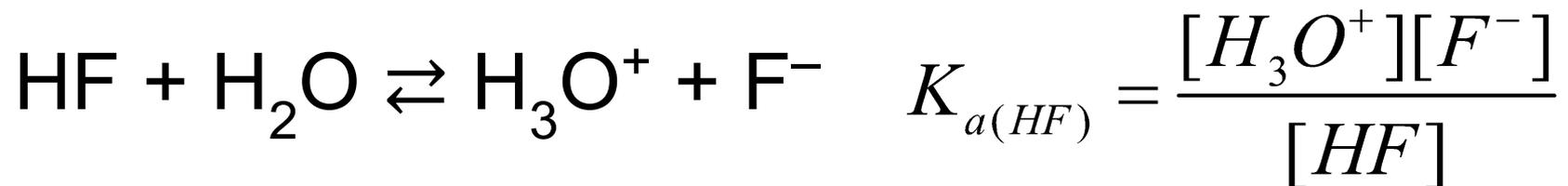
$$K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

Аналогично для других протонных жидкостей:



т.е. применимо не только к водным растворам!

# Константы ионизации для сопряженных кислот и оснований



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

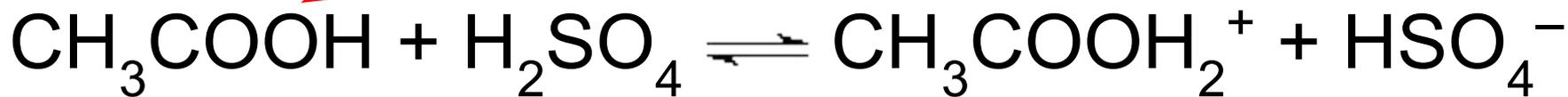
Аналогично для других растворителей!

# Относительность кисотно-основных свойств



Кислота

Основание

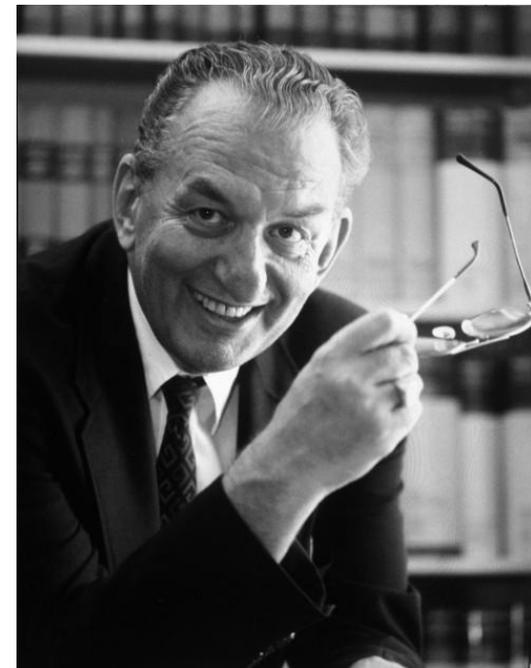
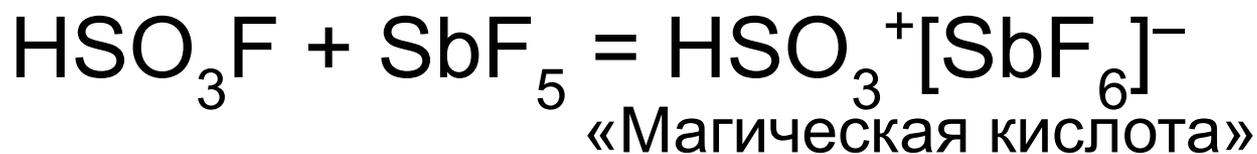
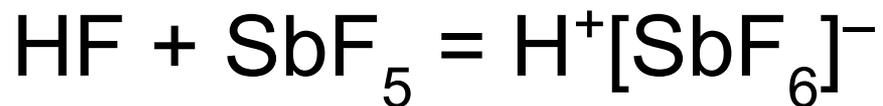


Основанием может быть даже  $\text{HNO}_3$ !



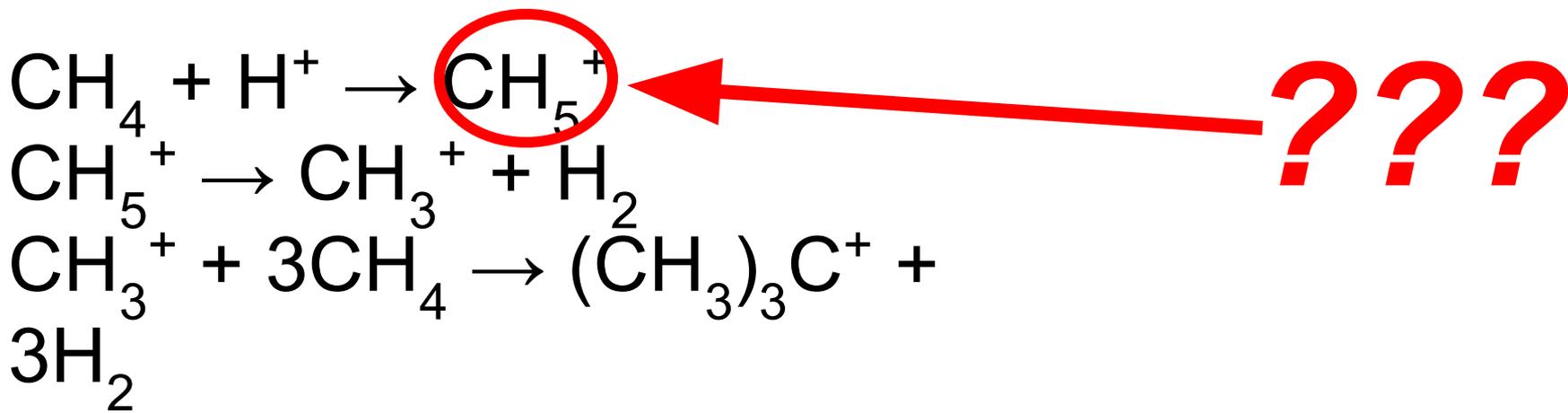
# Суперкислоты (1968)

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)



# Электронная теория (1923)

***Кислоты*** – акцепторы

пары электронов

(имеют вакантные орбитали)

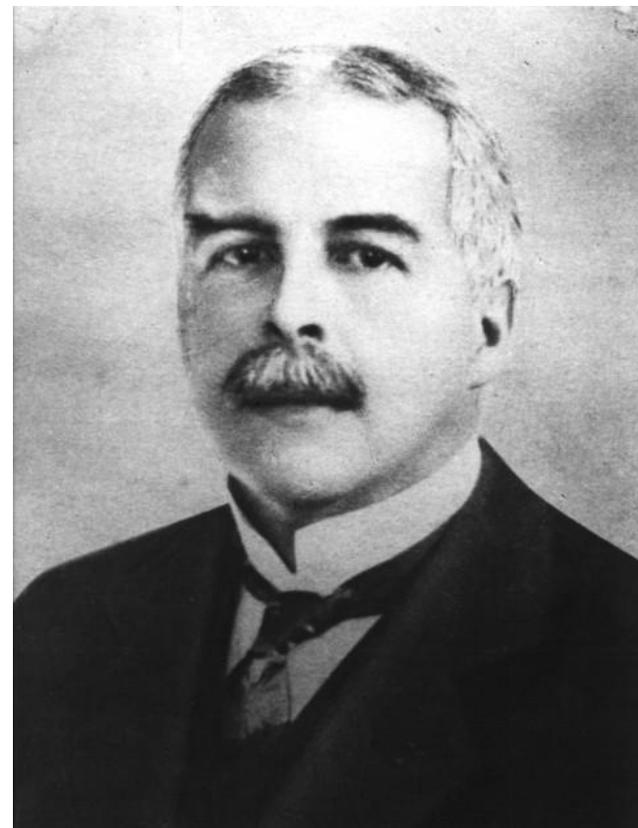
• $\text{BF}_3$ , • $\text{AlCl}_3$ , • $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  
катионы металлов...

***Основания*** – доноры

пары электронов

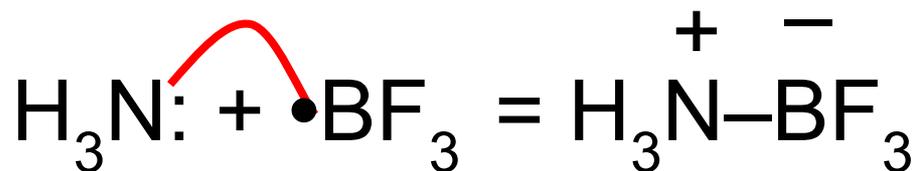
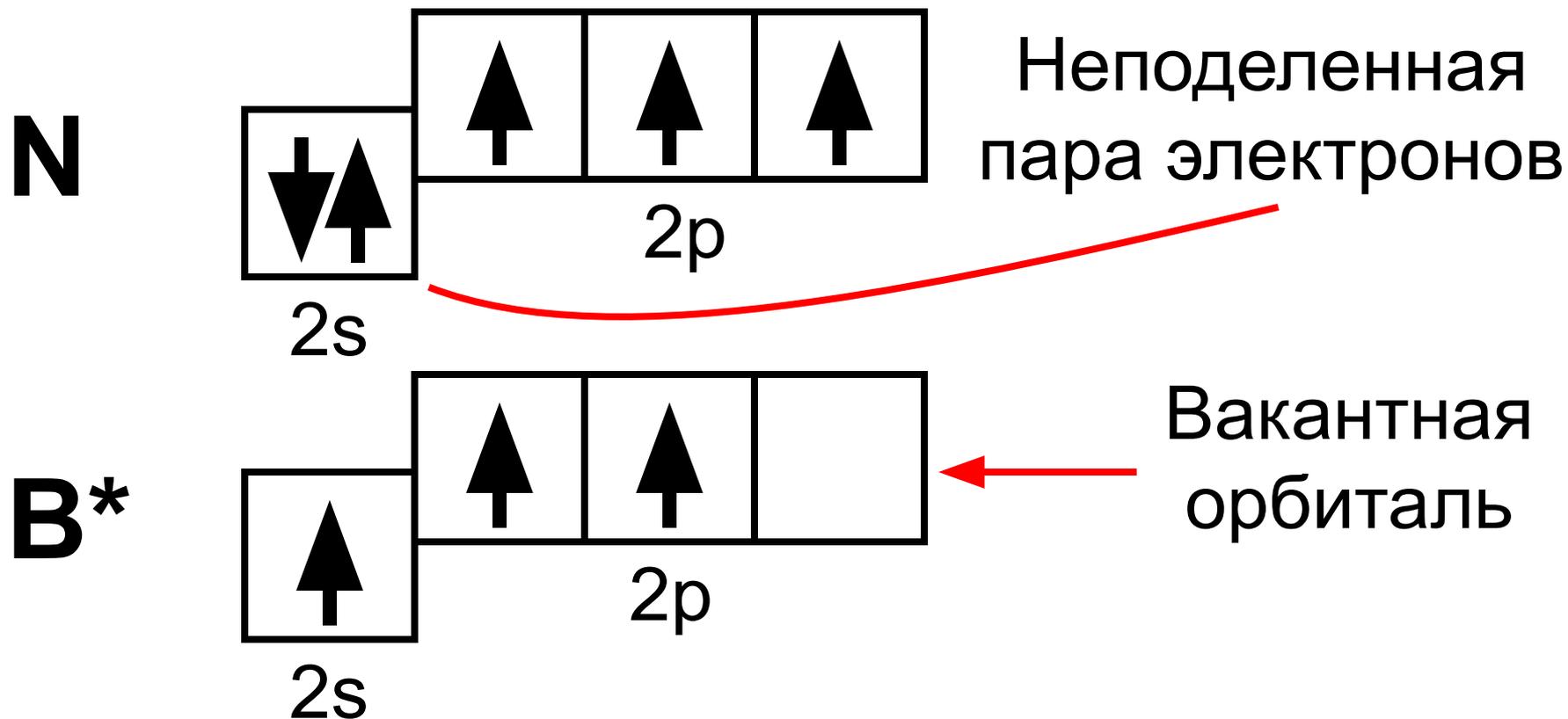
(имеют неподеленные пары)

$\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и т.д.



Г.Н.Льюис

# Кислота или основание по Льюису: как узнать?



# Применение теории Льюиса

## Химия координационных соединений

Кислоты



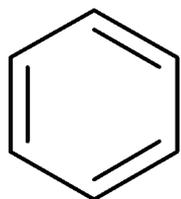
Основания



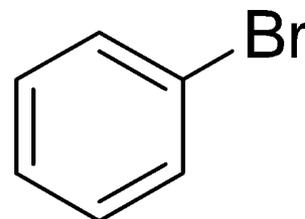
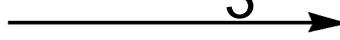
Органическая химия

(кислоты Льюиса – катализаторы)

Кислота Льюиса



+



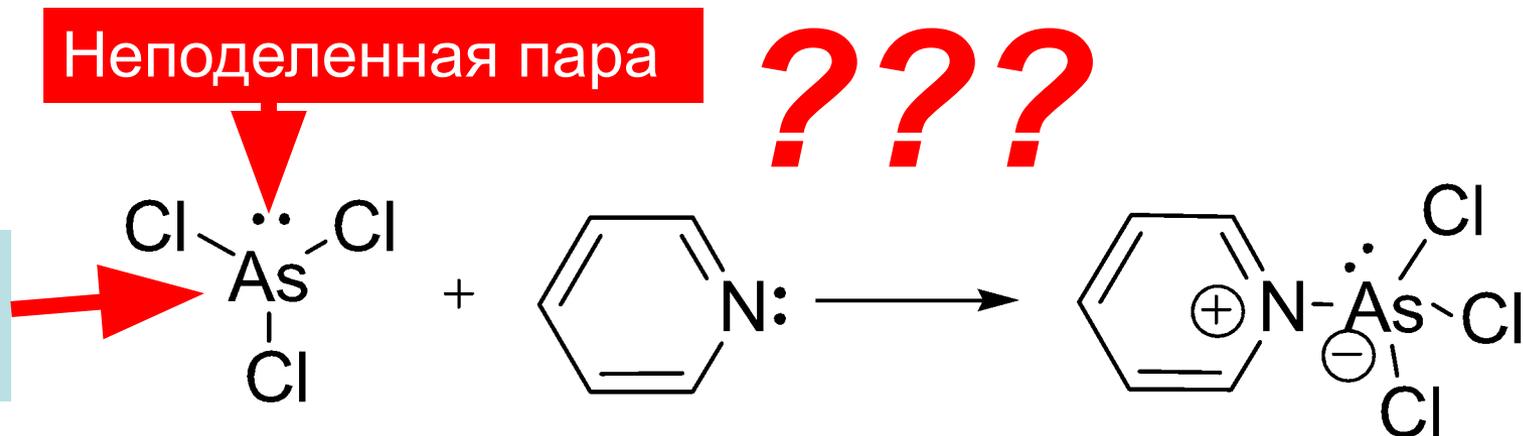
+



# 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 ( $\text{H}_2\text{O}$  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  $O^{2-}$ .



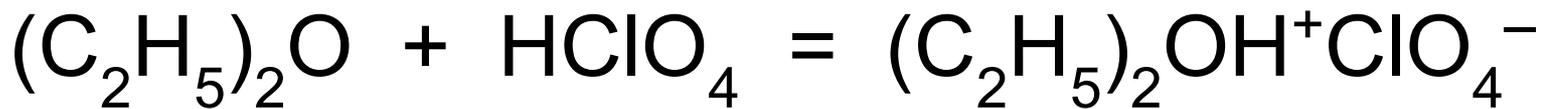
# Теория «ониевых солей» Ганча

- 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

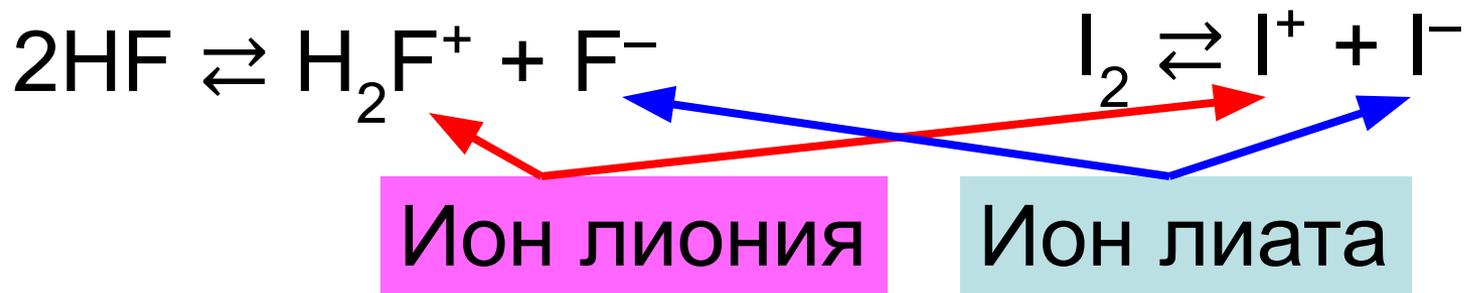


Основание

Кислота

# Теория сольвосистем Кэди – Элслея

Почти любое вещество в жидком состоянии  
частично ионизировано:



**Кислота** **KOH** – источник ионов **лиония**      **K<sup>+</sup>**

**Основание** **HF** – источник ионов **лиата**      **F<sup>-</sup>**

Если ни то, ни другое – **соль** **H<sub>2</sub>O**

# Обобщенная теория кислот и оснований Усановича (1938 г.)

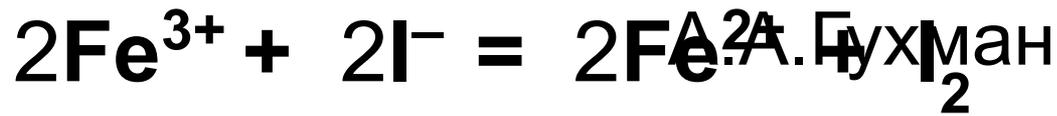
• Кислота – донор катиона

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

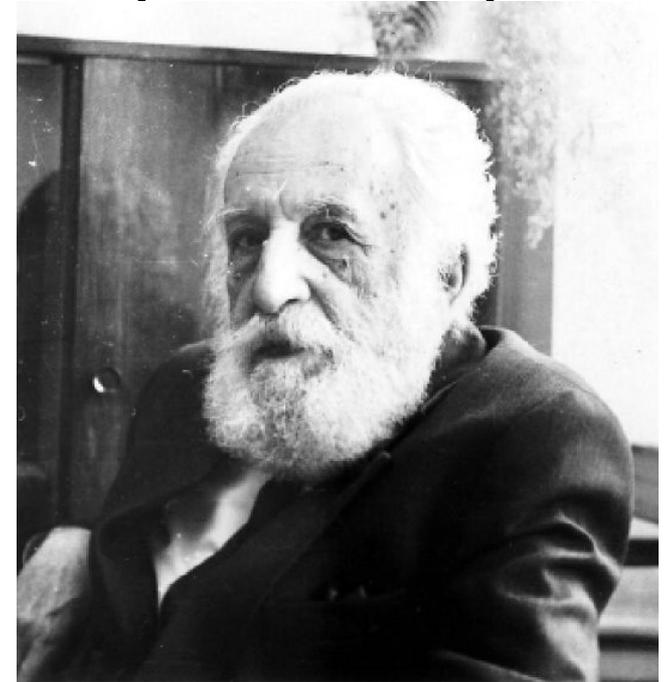
Все это так, а вот что по Усановичу:  $e^-$



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».

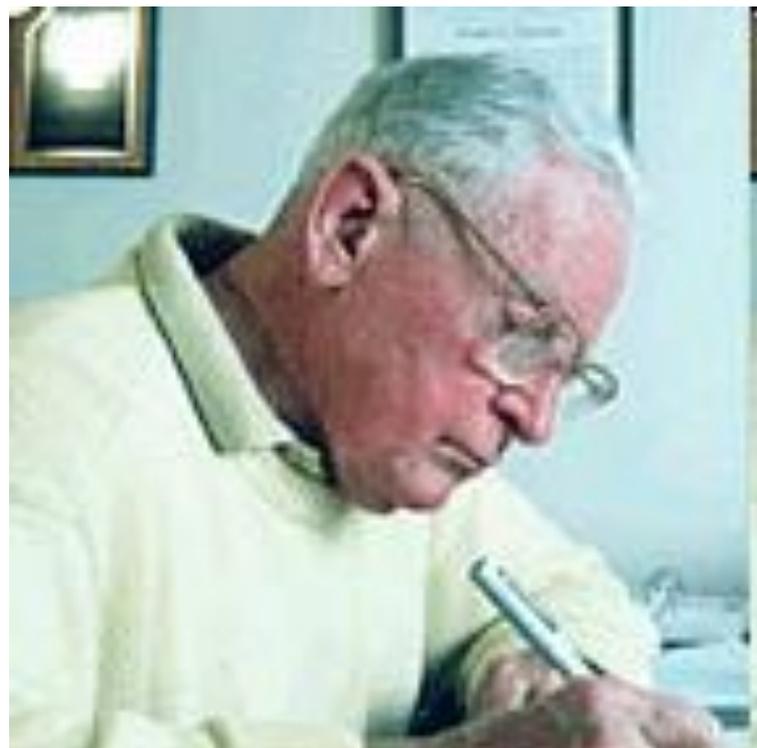
# Теория ЖМКО: жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (1963)

## 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	$\text{H}^+$ , $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{BF}_3$ , $\text{AlCl}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{NH}_3$
Средние	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ $\text{SO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{N}_2$ , анилин
Мягкие	$\text{Pt}^{2+}$ , $\text{Pd}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$ , $\text{Au}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{BH}_3$	$\text{H}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{CO}$

# Теории кислотно-основного взаимодействия

<b>Теория</b>	<b>Кислота</b>	<b>Основание</b>
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