



Межрегиональный
Химический
Турнир



**Решение задачи №3:
«Неземная магическая кислота»
от команды MAOU лицея пгт.
Афипского «Олимп»**

**Участники: Михайлов Александр, Косых Дарья,
Михеев Иван, Буга Кирилл**

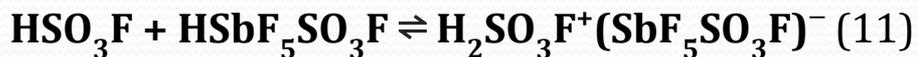
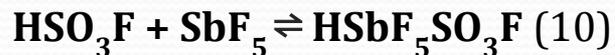
Михайлидис Карина, Фельдман Данил

**Руководитель: Егорова Наталья Кузьминична,
Учитель химии**

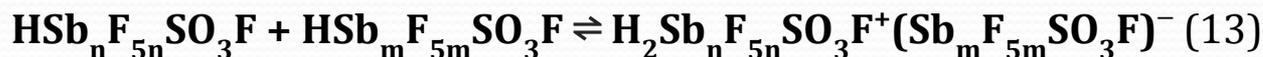
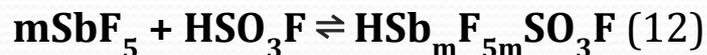
Магическая кислота

Магическая кислота получила своё название за исключительную способность растворять воск. Она является смесью пентафторида сурьмы, который является кислотой Льюиса, и фторсульфоновой кислоты — кислоты Брэнстеда.

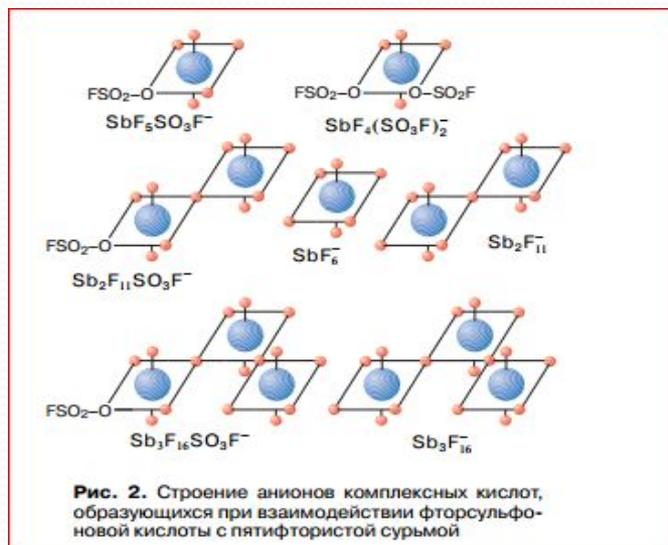
Поводом для этого и для осмысления ее необычных свойств послужил забавный случай, когда во время рождественской вечеринки, происходившей в химической лаборатории, в “магическую кислоту” был помещен кусочек свечи, который довольно быстро растворился. Последующее исследование показало, что при этом происходят расщепление и изомеризация молекул длинноцепочечных парафинов, из которых состоит свеча. Тем самым одновременно была открыта и “суперкислотная” химия алканов. Изучение зависимости кислотности смесей $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ от их состава показало, что ее резкое повышение (примерно на -4 в шкале H_0) происходит уже при переходе от 100% HSO_3F к раствору, содержащему $\sim 10\%$ кислоты Льюиса, в результате взаимодействий:



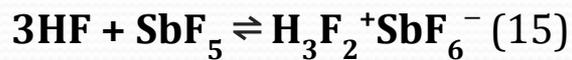
При содержании SbF_5 90% H_0 достигает значения $-26,5$ в результате дополнительной координации по уравнениям (12) и (13) и образования анионов еще большего размера, сопровождающегося увеличением силы комплексной кислоты $\text{HSb}_m\text{F}_{5m}\text{SO}_3\text{F}$:



$n, m = 1, 2, 3, n \leq m$. При содержании SbF_5 50–70% преобладает ($\sim 70\%$) анион $\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$ и присутствуют анионы $\text{Sb}_2\text{F}_{10}\text{SO}_3\text{F}^-$, SbF_6^- и $\text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{F}_2)^-$. Два последних образуются в результате реакции диспропорционирования (14): $2\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^- \rightleftharpoons \text{SbF}_4(\text{SO}_3\text{F}_2)^- + \text{SbF}_6^-$ (14). Строение комплексных анионов, образующихся в результате реализации равновесий (10)–(14), отображено на рисунке:



Еще больше кислотность возрастает при растворении SbF_5 во фтористом водороде. Уже 1% Уже 1% SbF_5 изменяет величину H_0 от -11 для 100% HF до $-20,5$. В случае HSO_3F для достижения такого же эффекта необходимо растворить в 25 раз больше SbF_5 , а 1М раствор SbF_5 в HF является в 104 раз более сильной кислотой, чем такой же раствор в HSO_3F . При соотношении $\text{HF} : \text{SbF}_5 = 1 : 1$ H_0 более отрицательна, чем -30 , причем кислотность возрастает при дальнейшем увеличении содержания кислоты Льюиса. Эти эффекты обусловлены реализацией равновесий (15) для содержания SbF_5 0–20% и (16) для более концентрированных растворов:

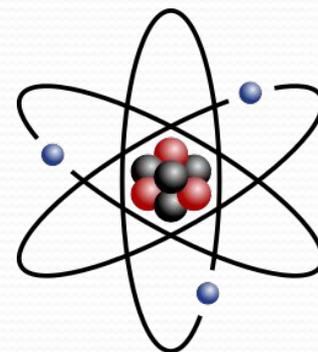


Эквимольную смесь HSO_3F и SbF_5 называют «магической кислотой».

Сверхкислотность обусловлена исключительной слабостью взаимодействия с протоном соответствующих анионов (HSO_4^- , SbF_6^- и др.). В среде сверхкислот протонируются вещества, обычно не проявляющие основных свойств, в частности углеводороды. Это явление используют на практике, преимущественно в органическом синтезе (алкилирование по Фриделю — Крафтсу, гидрирование нефти и др.).

Сильнейшей суперкислотной системой является гексафторсурьмяная кислота, смесь плавиковой кислоты и пentaфторида сурьмы. В этой системе плавиковая кислота выделяет протон (H^+), а сопряжённое основание (F^-) изолируется координационной связью с пentaфторидом сурьмы. Так образуется большой октаэдрический анион (SbF_6^-), являющийся очень слабым нуклеофилом и очень слабым основанием. Став «свободным», протон обуславливает сверхкислотность системы. Фторсурьмяная кислота в $2 \cdot 10^{19}$ раз сильнее 100%-ой серной кислоты. Фторсурьмяная кислота образуется простым смешиванием пentaфторида сурьмы и плавиковой кислоты в отношении 1:1.

Гексафторантимонат водорода в смеси с плавиковой кислотой образует самую сильную из известных кислот — гексафтороантимонат(V) фторония H_2SbF_7 .



Как влияет вода на силу растворов кислот?

1) Рассмотрим, как протекает процесс растворения сильных электролитов:

Растворение есть не только физический, но и химический процесс. Растворы образуются путем взаимодействия частиц растворенного вещества с частицами растворителя. Вода обладает способностью растворять многие вещества, т. е. давать с ними однородные физико-химические системы переменного состава (растворы).

В чем состоит механизм растворения? Молекулы воды в силу особенностей своего строения и возникающего из-за этого вокруг них силового поля обладают способностью притягивать молекулы других веществ. Процесс растворения заключается как раз во взаимодействии частиц растворяющего вещества с частицами воды. При соприкосновении с водой какого-нибудь сильного электролита (например, соли) ионы, образующие кристаллическую решетку, будут притягиваться противоположно заряженными частицами молекул воды. Например, при погружении в воду кристаллов галита ион натрия (катион) будет притягиваться отрицательным полюсом молекулы воды, а ион хлора (анион) — положительным.

В зависимости от природы вещества при его растворении обычно происходит выделение или поглощение тепла. Ионы растворенного вещества притягивают и удерживают вокруг себя определенное число молекул воды, которые образуют оболочку, называемую гидратной. Таким образом, в водном растворе ионы являются гидратированными, т. е. химически связанными с молекулами воды. Например, при растворении серной кислоты в воде раствор нагревается настолько сильно, что вода может закипеть



2) Некоторые аномалии водных растворов кислот

Однако растворы кислот имеют показатели рН, отличные от показателей чистых кислот. На основании многочисленных экспериментов было выяснено, что сила многих сильных кислот в водном растворе одинакова, хотя в чистом виде они имеют совершенно разную силу.

Данные аномалии объясняются тем, что вода принадлежит к типу нивелирующих растворителей.

Термин «нивелирующие растворители» был введен П.И. Вальденом при изучении диссоциации солей в различных растворителях.

Исследуя диссоциацию солей в разных растворителях, он установил, что в ряде растворителей (в том числе и в различающихся значениями диэлектрической проницаемости) многие соли одинаково хорошо диссоциируют. На основании этого, например, гидроксилсодержащие растворители с различными диэлектрическими проницаемостями (НОН , $\text{СН}_3\text{ОН}$, $\text{С}_2\text{Н}_5\text{ОН}$, $\text{С}_3\text{Н}_7\text{ОН}$ и т. д.), в которых соли примерно одинаково диссоциированы, Павел Иванович назвал нивелирующими, т. е. сглаживающими различия в силе электролитов. Типичным нивелирующим растворителем в отношении солей является вода. Как известно, почти все соли в воде независимо от их природы — сильные электролиты. Между тем в ряде растворителей с одинаковой диэлектрической проницаемостью степени диссоциации одних и тех же солей сильно различаются. Например, в метаноле ($\epsilon=31,5$), ацетонитриле ($\epsilon=37,5$), нитробензоле ($\epsilon=34,89$) и нитрометане ($\epsilon=38,57$) коэффициенты электропроводности одних и тех же солей резко различаются.



Так как соли, как и кислоты, являются сильными электролитами в воде, то вывод, сделанный Вальденом при изучении диссоциации солей, справедлив и для кислот. Да, вода сглаживает различия в силе кислот.

Это связано с тем, что в водном растворе все кислоты с константами кислотности $pK_a < 0$ имеют одинаковые свойства (например, pH растворов). А объясняется это тем, что для таких кислот равновесие реакции взаимодействия с растворителем – водой практически нацело смещено в сторону образования иона гидроксония H_3O^+ , который является единственной кислотой в растворе. По сути, ион гидроксония представляет собой самую сильную кислоту в водных растворах, поскольку все более сильные кислоты нацело превращаются в него и таким образом выравниваются по своей силе. Например, все кислоты с $pK_a < 0$ (HCl , HBr , H_2SO_4) нацело диссоциированы в водных растворах.

Аналогичная ситуация наблюдается и в других растворителях: если pK_a протонной кислоты в системе «кислота-растворитель» превосходит кислотность протонированного растворителя (его сопряженной кислоты), то происходит полный перенос протонов от кислоты к растворителю и единственной и наиболее сильной кислотой в растворе становятся катионы протонированного растворителя; кислотность раствора при этом определяется кислотностью сопряженной кислоты растворителя.

Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что при рассмотрении магической кислоты в водном растворе ее сила будет равна силе раствора серной кислоты, а значит, мы не сможем отличить две эти кислоты при сравнении их силы, хотя чистая магическая кислота во много раз сильнее чистой серной.



жидкий аммиак является дифференцирующим растворителем по отношению к сильным основаниям, но нивелирующим по отношению к кислотам

В растворе жидкого аммиака, отличающемся сильноосновными свойствами, все кислоты полностью диссоциированы

Таким образом, в среде жидкого аммиака кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Таким образом, в растворе жидкого аммиака различия в силе кислот сглаживаются; это обусловлено большим сродством аммиака к протону

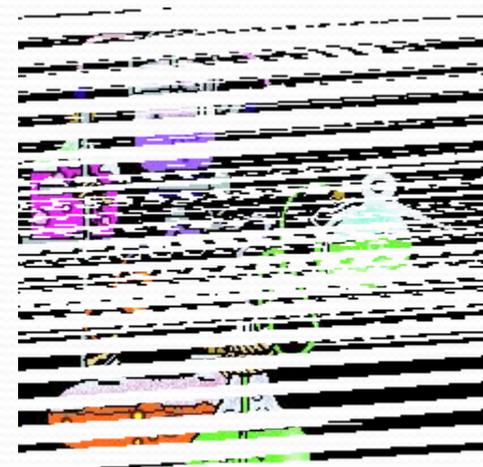


Влияние жидких метана и этана на силу растворенных кислот

Сила кислот в растворителях зависит от диэлектрической проницаемости растворителей и принадлежности растворителя к разным их типам: дифференцирующим и нивелирующим.

1) Почему алканы относятся к нивелирующим растворителям?

Алканы – химически малоактивные вещества, но суперкислоты, такие, как магическая кислота, протонируют алканы с образованием иона CH_3^+ , который, как и ион гидроксония в воде, является сильнейшей кислотой в растворе и подавляет диссоциацию кислот. Поэтому алканы аналогично воде являются нивелирующими растворителями, и сила суперкислот в них сглаживается до силы иона CH_3^+ .



2) Влияние диэлектрической проницаемости (ДП) растворителя на силу кислот

Влияние диэлектрической проницаемости на силу электролитов достаточно отчетливо иллюстрируется сопоставлением силы таких оснований, как амины в уксусной и муравьиной кислотах. Хотя кислотные свойства растворителей, как уже отмечалось, различаются не очень сильно, амины в муравьиной кислоте почти в 10000 раз более сильные электролиты, чем в уксусной.

В общем случае, чем больше дипольные моменты молекул растворителя, тем выше его ДП и тем больше его энергия ион-дипольного взаимодействия с молекулами растворенного вещества, а значит, тем больше молекул растворенного вещества диссоциирует на ионы. В неводных растворителях электролиты часто находятся в форме ионных пар. Собственный дипольный момент ионных пар, как правило, очень велик, соответственно, велика и энергия диполь-дипольного взаимодействия между молекулами ионных пар, заставляющая их собираться в агрегаты, размеры и сложность которых увеличиваются с ростом этой энергии, т. е. с понижением ДП растворителя. Степень агрегации при этом нередко становится столь внушительной, что в растворе образуются микрокристаллы, которые, объединяясь в макрокристалл, выделяются в отдельную твердую фазу, выпадая из раствора.

В растворителях же с низкой диэлектрической проницаемостью, где «разрыв» на ионы происходит главным образом за счет химического взаимодействия, степень диссоциации зависит от индивидуальных химических свойств растворителя.

А поскольку алканы (метан и этан) имеют очень низкие значения ДП (ДП метана равно 1,000953), то распад кислоты на ионы в них ослабляется.

Вывод: в алканах суперкислоты ослабляются и нивелируются по силе, поэтому очевидно, раствор магической кислоты в метане или этане будет во много раз слабее, чем чистая магическая кислота.



Вывод :



- Магическая кислота получила своё название за исключительную способность растворять воск. Она является смесью пентафторида сурьмы, который является кислотой Льюиса, и фторсульфоновой кислоты — кислоты Брэнстеда.
- Таким образом, Магическая кислота- 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 $H_0 = -12,2$.
- В этой системе плавиковая кислота выделяет протон (H^+), а сопряжённое основание (F^-) изолируется координационной связью с пентафторидом сурьмы. Так образуется большой октаэдрический анион (SbF_6^-), являющийся очень слабым нуклеофилом и очень слабым основанием. Став «свободным», протон обуславливает сверхкислотность системы. Фторсурьмяная кислота в $2 \cdot 10^{19}$ раз сильнее 100%-ой серной кислоты.
- При рассмотрении магической кислоты в водном растворе ее сила будет равна силе раствора серной кислоты, хотя чистая магическая кислота во много раз сильнее чистой серной.
- Раствор магической кислоты в метане или этане будет во много раз слабее , чем чистая магическая кислота.

