

Теорії кислот та основ

Теорія Арреніуса

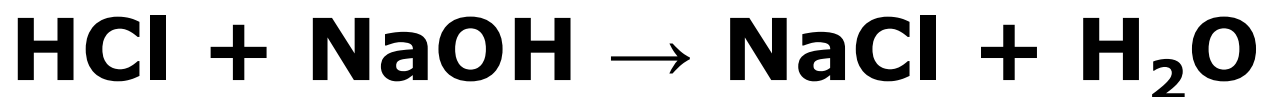
(1887)

Кислоти — це електроліти, які в розчинах дисоціюють з утворенням іонів водню (H^+) і ніяких інших позитивнозаряджених іонів не утворюють,

Основи — електроліти, які в розчинах дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів (OH^-) і ніяких інших негативнозаряджених іонів не утворюють

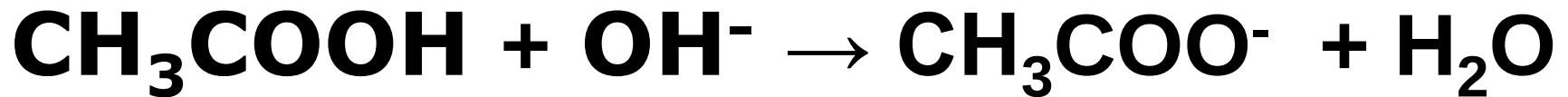


Процес нейтралізації кислоти основою полягає у взаємодії іонів H^+ з іонами OH^- , що супроводжується утворенням молекул води:



Термохімічними вимірюваннями доведено, що теплота, яка виділяється внаслідок нейтралізації розбавлених розчинів усіх **сильних** кислот **сильними** основами, практично однакова і становить 57,3 кДж/моль

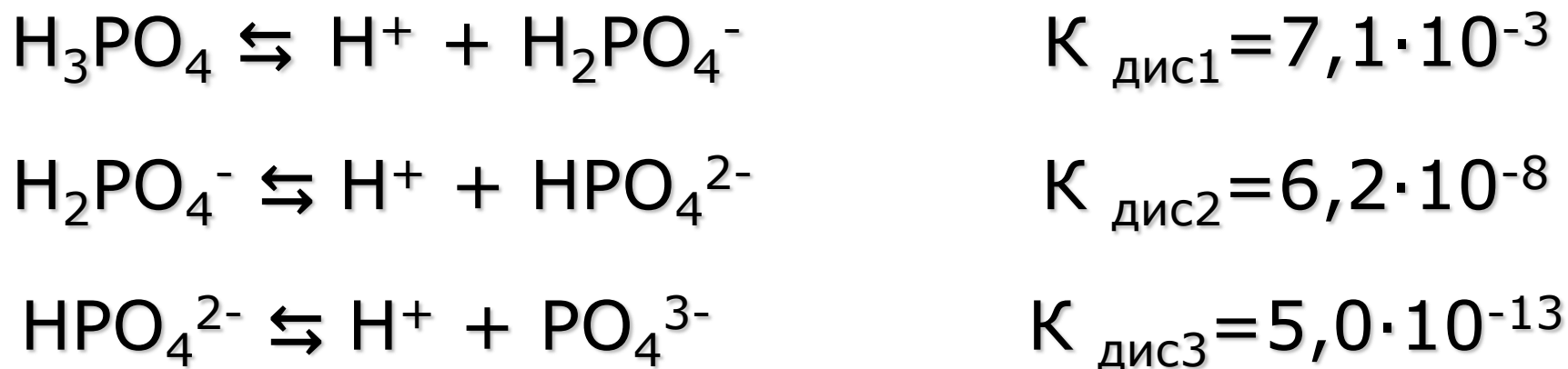
У разі нейтралізації слабких кислот або слабких основ тепловий ефект нижчий, оскільки їх недисоційовані молекули у процесі реакції мають спочатку розкладатися на іони, що потребує деякої затрати енергії



Усі властивості, які є загальними для водних розчинів кислот, визначаються наявністю іонів H^+ , а для розчинів основ — OH^-

Сильні кислоти та основи дисоціюють повністю, слабкі — частково й оборотно

Для неорганічних багатоосновних
кисневмісних кислот перша, друга та третя
*константи дисоціації зазвичай
співвідносяться між собою приблизно, як*
 $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$,
тобто константа кожного наступного
ступеня дисоціації менша за попередню
приблизно в 10^5 разів.

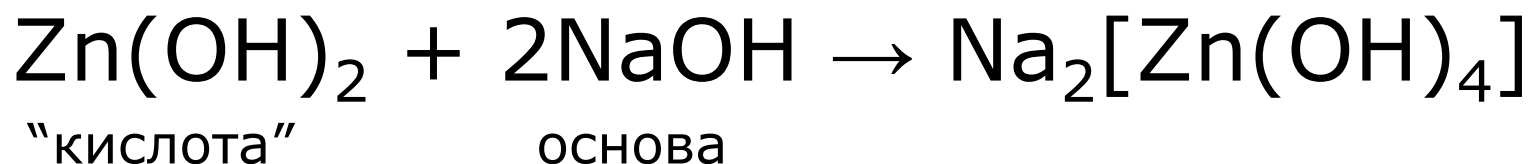
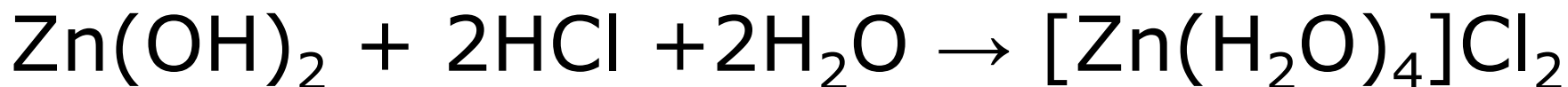


У реакціях нейтралізації крім води
утворюються солі

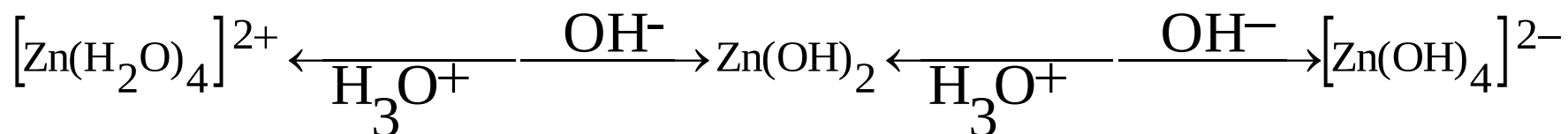
Гідроксиди багатьох металів
утворюють воду та солі в реакціях не
тільки з кислотами, а й з основами



або



В іонній формі загальну схему реакції нейтралізації гідроксиду цинку кислотами і лугами можна записати так:



Гідроксиди, які залежно від умов здатні виявляти кислотні та основні властивості, називають амфотерними, або амфолітами.

До таких належать
 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$,
 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Sc}(\text{OH})_3$

Явище амфотерності зумовлене тим, що в молекулах амфотерних елементів полярності зв'язків між цим елементом і киснем та між киснем і воднем близькі між собою.

У розчинах таких електролітів встановлюється складна рівновага, в якій беруть участь продукти їх дисоціації за типом кислоти та основи:



Недоліки у теорії Арреніуса

1. Теорія поширюється тільки на водні розчини.

2. Поняття «основа» обмежене тільки електролітами, що містять групу OH^- .



Теорія сольвосистем

Д.Кеді, С.Франклін (1896-1905)

Рідкий аміак здатний розчиняти багато неорганічних сполук з утворенням електропровідних розчинів, що свідчить про перебіг процесу електролітичної дисоціації.

Автойонізація

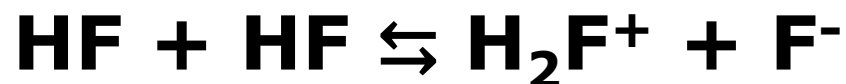
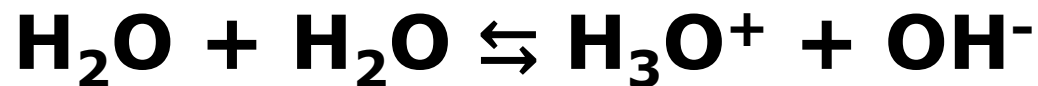
(власна дисоціація або самойонізація)

Рідка вода



Рідкий аміак(-33°C)

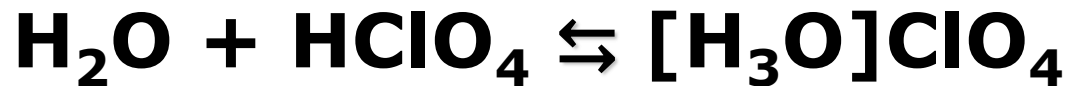
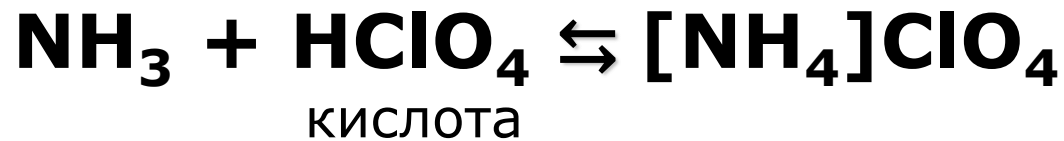




$$K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (t=25}^\circ\text{C)}$$

$$K_S = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 10^{-22} \text{ (t = -33,4 }^\circ\text{C)}.$$

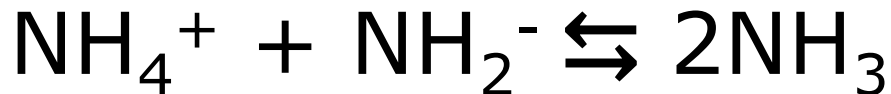
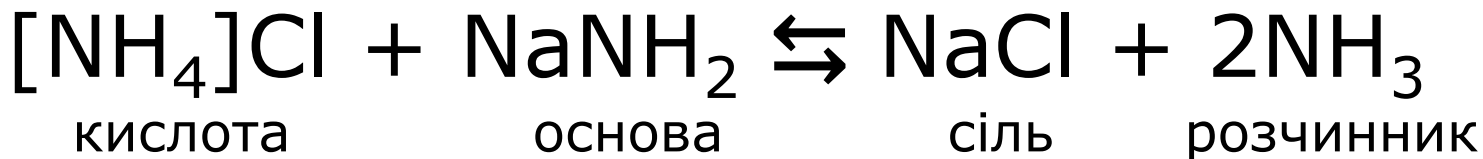
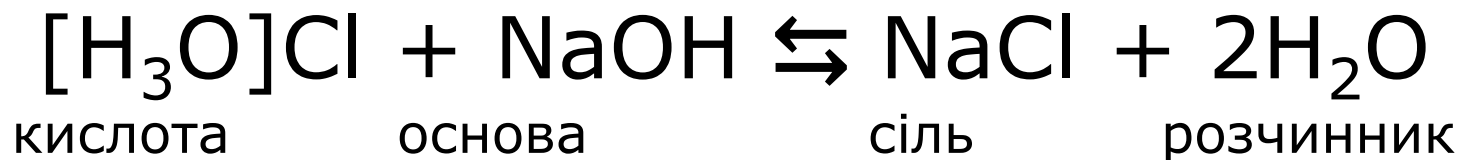
K_S - константа автоіонізації



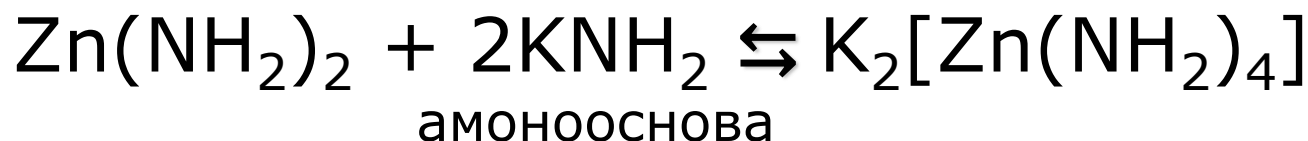
Подібно до похідних H_3O^+ у воді похідні іона NH_4^+ у рідкому аміаку поводяться як кислоти (*амоніокислоти*), а похідні іона NH_2^- (аналогічно іону OH^- у воді) — як основи (*амоніооснови*).

NH_4Cl , NH_4NO_3 - сильні кислоти,
а KNH_2 , $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ - основи.

Реакція нейтралізації



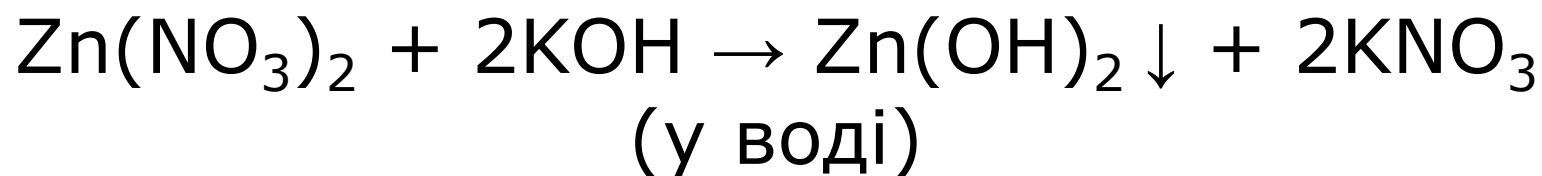
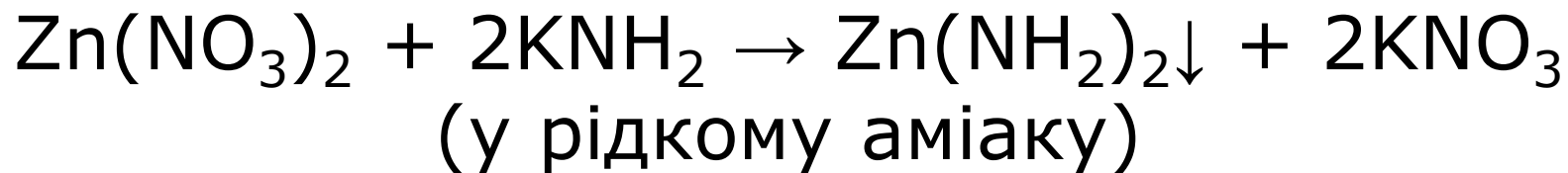
Сполуки типу $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ та $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$,
подібно до $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$, мають
іонно-ковалентний зв'язок і поведуться як
амфотерні речовини.



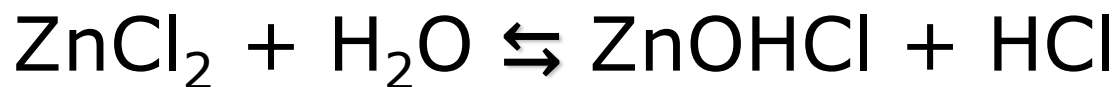
Розчини амідів металів (загальна формула $MeNH_2$) у рідкому аміаку проводять електричний струм, як і луги у воді



Важкорозчинні амідри, як і важкорозчинні гідроксиди більшості металів, можна добувати за реакціями обміну, наприклад:



Гідролізу відповідає *амоноліз*, який відбувається в середовищі рідкого аміаку:



Теорія сольвосистем дає змогу розширити поняття кислоти та основи:

КИСЛОТОЮ є сполука, яка утворює в розчині ті позитивно заряджені іони, які виникають внаслідок власної дисоціації розчинника (H_3O^+ — для води, NH_4^+ — для рідкого аміаку, H_2F^+ — для рідкого фтороводню);

ОСНОВОЮ є сполука, яка в розчині утворює ті негативно заряджені іони, які виникають внаслідок власної дисоціації розчинника (OH^- — для води, NH_2^- — для рідкого аміаку, F^- — для рідкого безводного фтороводню).

Теорія сольвосистем також досить обмежена.

Для більшості розчинників процеси автойонізації не вивчені або взагалі не відбуваються.

Теорія сольвосистем не розглядає кислотно-основних властивостей тих речовин, які не утворюють під час дисоціації іонів.

Цю теорію не можна застосовувати для кислотно-основних реакцій, які відбуваються не в розчинах.

Протонна теорія

Й.Н. Бренстед, Т.М.Лоурі (1923)

Згідно з цією теорією **кислотою** є частинка (молекула або йон), яка здатна віддавати протон (йон водню).

Основа — це частинка (молекула або йон), яка в заданій реакції приєднує протон (йон водню).



Кислоту й основу, які зв'язані між собою називають *спряженими*

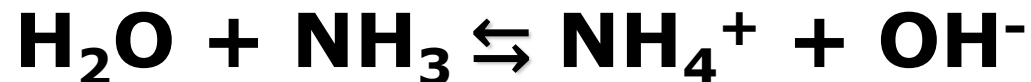
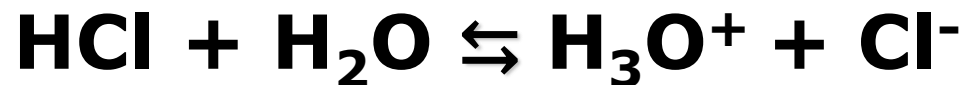
Наприклад, ацетат-іон CH_3COO^- — основа, спряжена з оцтовою кислотою CH_3COOH , іон H_3O^+ — кислота, спряжена з основою H_2O

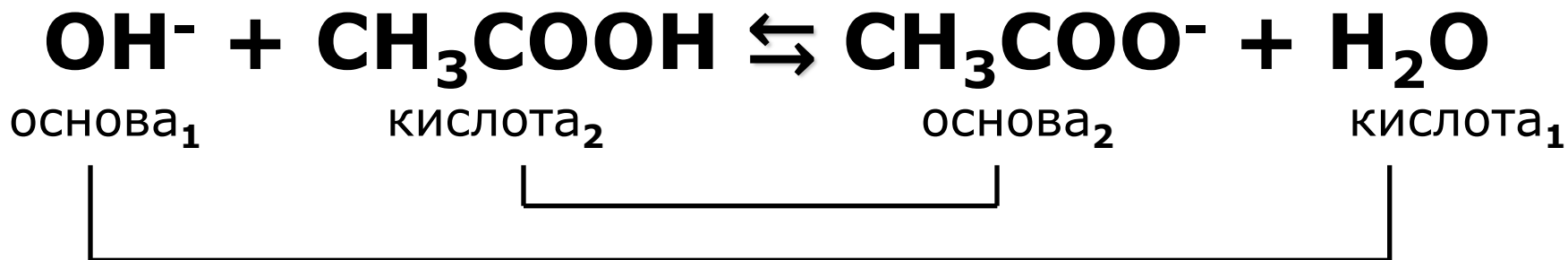
Приклади дисоціації, що супроводжується утворенням систем спряжених кислот та основ.

Кислота ₁		Протон		Основа ₁
CH_3COOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	CH_3COO^-
HCl	$\rightleftharpoons$	H^+	+	Cl^-
H_3O^+	$\rightleftharpoons$	H^+	+	H_2O
H_2O	$\rightleftharpoons$	H^+	+	OH^-
NH_4^+	$\rightleftharpoons$	H^+	+	NH_3
HPO_4^{2-}	$\rightleftharpoons$	H^+	+	PO_4^{3-}
H_2PO_4^-	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HPO_4^{2-}

Іон HPO_4^{2-} може виступати як кислота та як основа, отже, частинки такого типу виявляють амфотерний характер.

Згідно з протонною теорією кислота віддає протон тільки під дією основи, яка його приймає, при цьому утворюється нова кислота

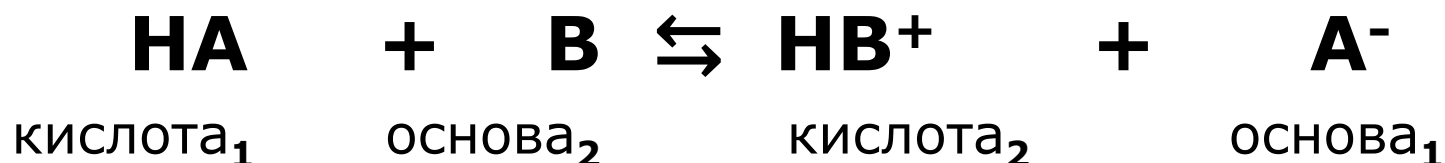




Загальне рівняння відображає такий важливий факт, як вплив розчинника на силу кислоти: **чим сильнішим є розчинник як основа, тим більша сила кислоти.**

За однакових концентрацій кислоти її дисоціація може бути повною в одному розчиннику, наприклад у рідкому аміаку чи воді, і незначною — в інших, наприклад в оцтовій кислоті чи бензолі.

Протонна теорія дає змогу кількісно визначати силу кислот та основ за допомогою констант дисоціації. Якщо кислотно-основну реакцію в загальному вигляді записати рівнянням



то константа рівноваги матиме вигляд

$$K' = \frac{[\mathbf{HB^+}] \cdot [\mathbf{A^-}]}{[\mathbf{HA}] \cdot [\mathbf{B}]}$$

Це рівняння визначає силу кислоти₁ (HA) відносно основи (B). Найчастіше роль основи B відіграє розчинник.

Для водних розчинів рівняння рівноваги матиме такий вигляд:



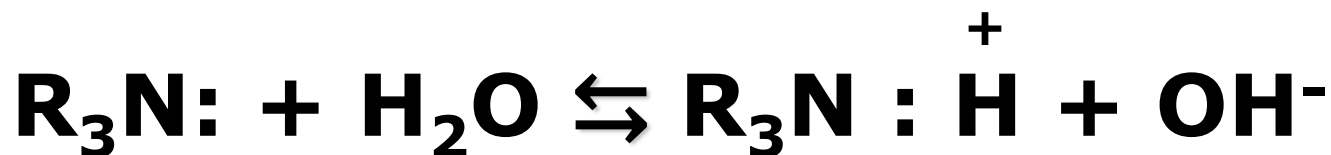
Враховуючи те, що для розбавлених розчинів концентрація води є величиною сталою, константа дисоціації кислоти дорівнюватиме

$$\hat{K}_a = \hat{K}' [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

вираз для константи дисоціації має такий самий вигляд, як і за теорією Арреніуса.

У літературі наводять не тільки значення констант дисоціації кислот, а також їх від'ємні десяткові логарифми **$\text{p}K_a = -\lg K_a$**

У водному розчині сила таких основ, як аміак та його похідні (NH_3 , R-NH_2 , R_2NH , R_3N) визначається рівновагою їх взаємодії з водою, яку для амінів R_3N можна подати рівнянням

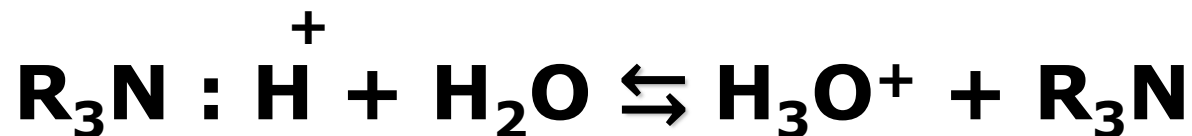


$$K_b = \frac{[\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}][\text{OH}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

$$\text{p}K_b = -\lg K_b$$

Кислота та основа тим сильніші, чим менше значення $\text{p}K_a$ та $\text{p}K_b$.

Силу основи визначають також за константою кислотної дисоціації її протонної форми K_a :



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}_3\text{N}]}{[\text{R}_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}]}$$

$$K_a \cdot K_b = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Співвідношення справедливі також для неводних розчинів.

Протонна теорія розширила поняття кислоти та основи і на ґрунті уявлень про кислотно-основну взаємодію пояснила механізм перебігу значно більшого числа реакцій, ніж теорія електролітичної дисоціації.

Проте цю теорію не можна застосовувати для кислотно-основної взаємодії за участю речовин, які не містять рухомих атомів водню.

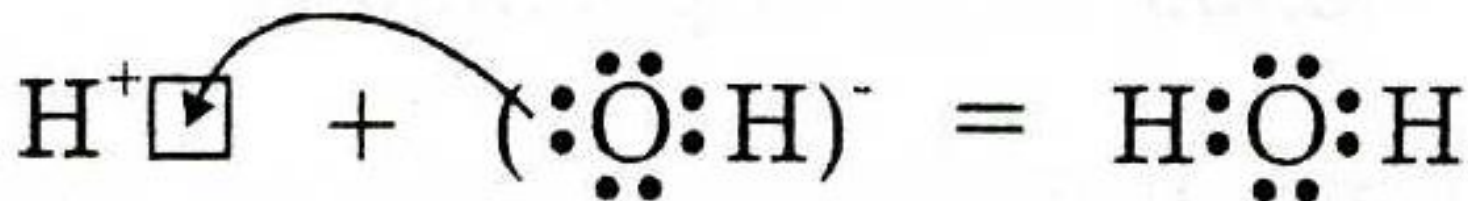
Електронна теорія

Г.Н. Льюїс(1923)

Основа - це сполука, здатна надавати електронну пару для утворення зв'язку, а кислота — сполука, здатна приймати електронну пару.

Сполуки, які є донорами електронних пар, називають *основами Льюїса*, а сполуки, які є акцепторами електронних пар, — *кислотами Льюїса*.

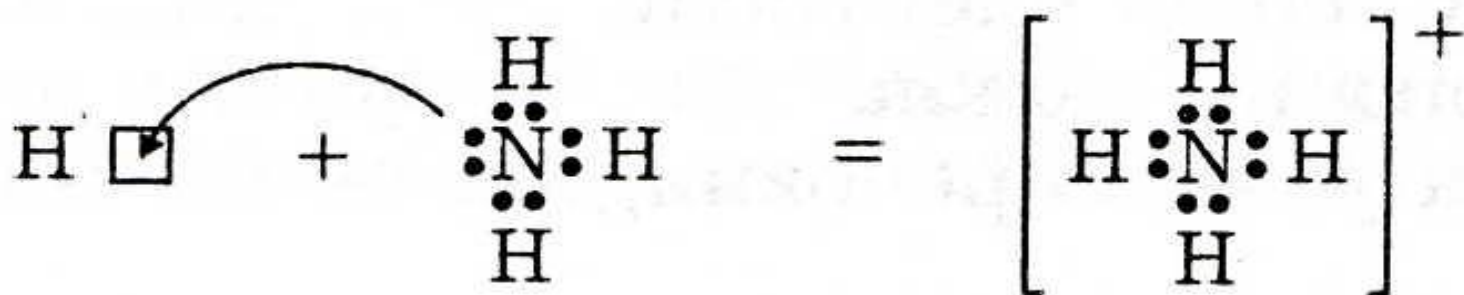
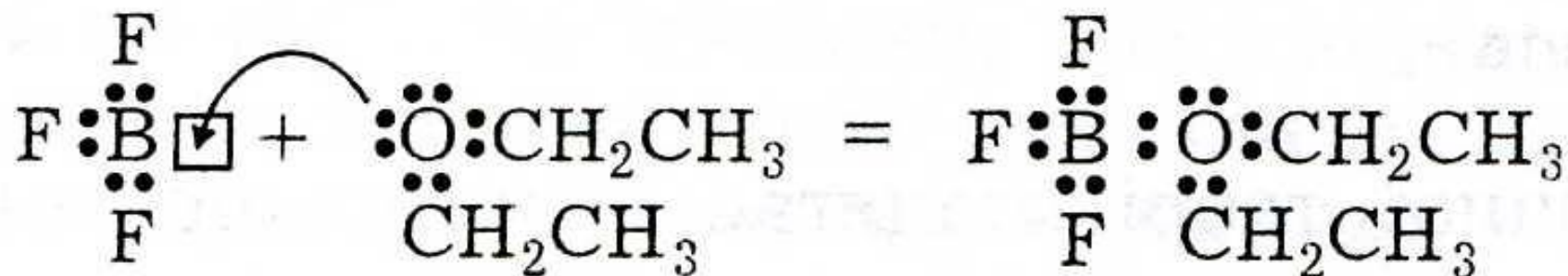
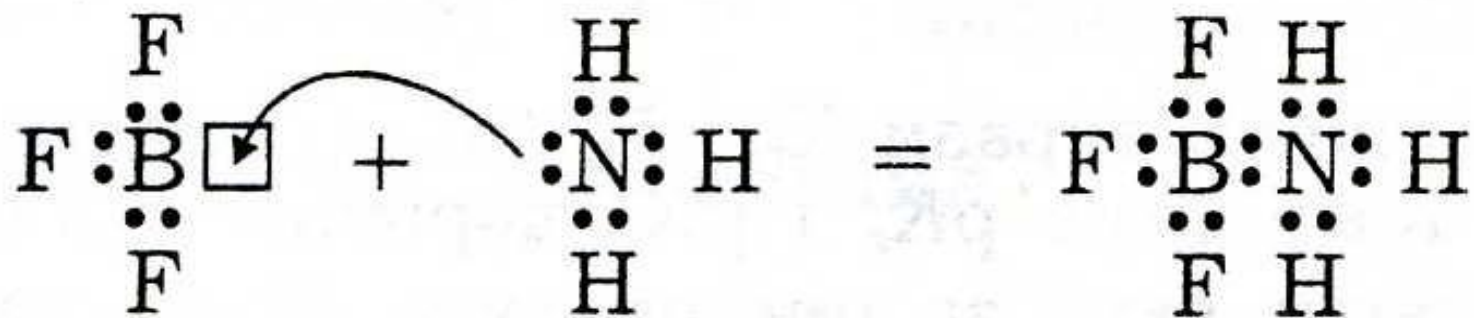
Реакція нейтралізації сильної кислоти сильною основою:

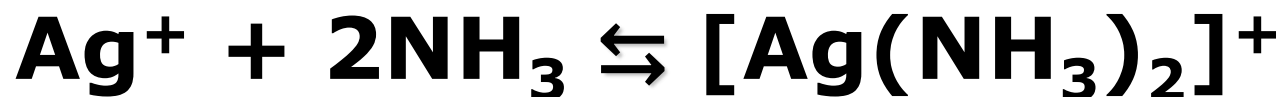


Згідно з уявленнями про донорно-акцепторний механізм кислотно-основної взаємодії іон водню H^+ має кислотні властивості, оскільки в нього є вільна $1s$ -орбіталь, за рахунок якої він здатний приєднуватися до іона OH^- . Останній надає електронну пару для утворення ковалентного зв'язку і тому є основою.

Для речовин, які можуть відщеплювати або приєднувати протон, поняття кислоти та основи за теоріями Бренстеда і Льюїса збігаються.

Водночас електронна теорія здатна пояснити кислотно-основні властивості також апротонних сполук, тобто сполук, до складу яких гідроген не входить, що значно розширило коло процесів, які можна віднести до кислотно-основної взаємодії. Так, для взаємодії аміаку зі фторидом бору електронна пара :NH₃ (основа Льюїса) взаємодіє з вільною 2p-орбіталлю бору у BF₃ з утворенням ковалентного зв'язку:





Кислота

Основа

Льюїса

Льюїса

Недоліками теорії Льюїса можна вважати те, що вона не спроможна оцінити силу кислот та основ, а також вплив розчинника на кислотно-основні рівноваги.