

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Ю. М. Бондарев, В. Ю. Кондрашин,
Е. Г. Гончаров, И. Е. Шрамченко

ТЕОРИИ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Учебное пособие

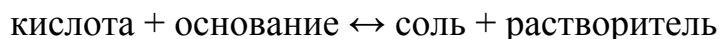
Воронеж
Издательский дом ВГУ
2017

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	4
2. Теория сольвосистем	6
3. Кислоты в жидком аммиаке	8
4. Протонная теория	9
4.1. Теория кислот и оснований Бренстеда–Лоури	9
4.2. Особые свойства протона	9
4.3. Основные положения теории Бренстеда–Лоури	11
4.4. Сила кислот и оснований	16
4.5. Амфипротонные вещества	30
4.6. Малорастворимые гидроксиды металлов. Аквакатионы	33
4.7. Кислотно-основные буферные растворы	35
4.8. Значение теории Бренстеда – Лоури	40
5. Электронная теория Льюиса	43
6. Литература	46

2. ТЕОРИЯ СОЛЬВОСИСТЕМ

Теорию сольвосистем можно назвать теорией кислотно-основных равновесий в неводных растворителях. Эти равновесия записываются следующим образом:



В качестве неводных растворителей можно рассматривать жидкий аммиак, жидкий фтороводород, жидкую четырехокись азота и многие другие.

Рассмотрим кислотно-основные равновесия в жидком аммиаке.

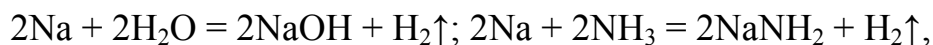
Реакции ионизации чистой воды и жидкого аммиака во многом аналогичны по своему механизму. Так ионизация воды записывается следующим образом: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, затем следует образование иона гидроксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$. Полное уравнение ионизации воды выражается уравнением: $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Жидкий аммиак (превращается в жидкость при -33°C) также подвержен собственной электролитической ионизации: $\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NH}_2^-$ (амид-ион); $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow$ в результате образуется ион аммония – аналог иона гидроксония. Полное уравнение ионизации аммиака:

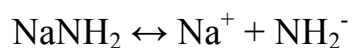


где амид-ион NH_2^- является аналогом иона OH^- при ионизации воды.

Взаимодействие щелочного металла с H_2O и $\text{NH}_{3(\text{ж})}$ – аналогичны:



где NaNH_2 – амид натрия – содержит амид-ион NH_2^- , образующийся при собственной ионизации аммиака. То есть амиды металлов являются аналогами гидроксидов. Подобно водным растворам щелочей, аммиачные растворы амидов металлов хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией (ионизацией):



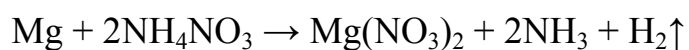
Фенолфталеин в этих растворах окрашивается в красный цвет, при добавлении кислот происходит их нейтрализация.

3. КИСЛОТЫ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

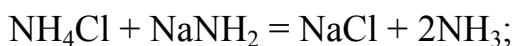
Франклин (автор теории сольвосистем) установил, что соли аммония, растворенные в жидком аммиаке, реагируют с амидами металлов как кислоты: $\text{NaNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$ ($\text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+ = 2\text{NH}_3$).

Аналогично: $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Активные металлы вытесняют водород из растворов аммонийных солей в жидком аммиаке:



Таким образом, аммонийные соли в растворе жидкого аммиака ведут себя как кислоты. Реакция нейтрализации в жидком аммиаке сводится к взаимодействию, приводящему к образованию молекул растворителя (жидкого аммиака):



Согласно теории сольвосистем кислотой является соединение, дающее в растворе те положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя. Основанием является вещество, дающее в растворе те отрицательные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя.

4. ПРОТОННАЯ ТЕОРИЯ

4.1. Теория кислот и оснований Бренстеда–Лоури

Более общая теория кислот и оснований предложена в 20-е годы прошлого века И. Бренстедом и Т. Лоури. Основа теории связана со способностью частиц раствора (молекул, ионов) отдавать и присоединять протон. Следовательно, в этой теории протон (ядро атома водорода H^+) играет ключевую роль вследствие его особых свойств, а сама теория получила название *протонной*, или *протолитической теории кислот и оснований*.

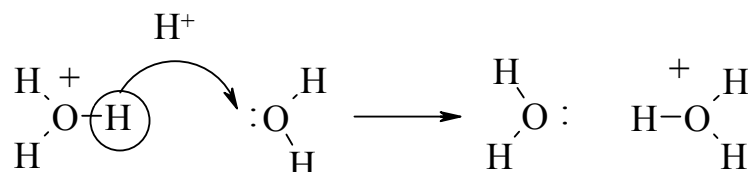
4.2. Особые свойства протона

Среди всех ионов протон отличается минимальной массой и минимальными геометрическими размерами. Масса протона уступает массе других ионов от 7 (в сравнении с массой катиона Li^+) до многих десятков раз (в сравнении с массами ионов тяжелых металлов и органических ионов). Еще сильнее различия в размерах: диаметр протона в среднем в 10^5 раз меньше диаметра других ионов. Обладая положительным зарядом, протон предельно легко внедряется в электронные оболочки атомов, молекул и ионов. Ни в каких растворах протон не появляется в свободном виде.

Протон обладает высоким химическим сродством к воде. При его гидратации связывается несколько молекул H_2O . Обычно образующемуся комплексу приписывают формулу $H_9O_4^+$, хотя есть и ионы более простого состава: $H_7O_3^+$, $H_5O_2^+$ и H_3O^+ . В ионных уравнениях ион водорода, как правило, записывают простейшей формулой H_3O^+ и называют *ионом гидроксония*.

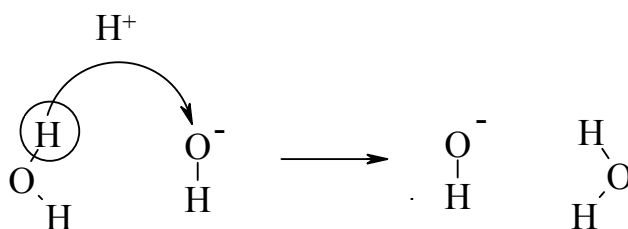
Среднее время жизни ионных образований $H_3O^+ \dots H_9O_4^+$ очень мало, так как протон, обладая небольшой массой и ничтожными размерами, непрерывно перескакивает от одной молекулы воды к другой. Характерные времена перескока составляют $\sim 10^{-13}$ с. В этом состоит еще одна особен-

ность протона, которая отличает его от других ионов (Na^+ , Fe^{3+} , NO_3^-). Перескок протона от молекулы к молекуле может совершаться эстафетным путем: молекула H_2O присоединяет «чужой» протон, а отдает «свой»:



Скорость передачи эстафеты определяется скоростью ориентации принимающей молекулы, так как для присоединения H^+ молекуле H_2O необходима благоприятная ориентация. Вследствие эстафетного механизма переноса протон обладает в водном растворе аномально высокой подвижностью.

Перемещение эстафетным путем характерно и для гидроксидных ионов OH^- , поскольку группа атомов OH является фрагментом молекулы воды. Аномально высокая скорость движения, характерная для гидроксидных ионов, также объясняется перескоком протона от молекулы H_2O к иону OH^- :



Направление движения иона OH^- противоположно направлению движения протона. Другие ионы такой особенностью не обладают и в водных растворах перемещаются обычным путем.

Специфика протонных переходов проявляется в крайне высокой скорости реакции нейтрализации:



Эта реакция в водной среде считается самой быстрой из всех известных реакций.