**ЧАСТЬ 3.**

**ТЕМА 4. Протонная теория кислот и оснований.**

Теории кислот и оснований — совокупность фундаментальных физико-химических представлений, описывающих природу и свойства кислот и оснований. Все они вводят определения кислот и оснований — двух классов веществ, реагирующих между собой. Задача теории — предсказание продуктов реакции между кислотой и основанием и возможности её протекания, для чего используются количественные характеристики силы кислоты и основания. Различия между теориями лежат в определениях кислот и оснований, характеристики их силы и, как следствие — в правилах предсказания продуктов реакции между ними. Все они имеют свою область применимости, каковые области частично пересекаются.

Кислотно-основные взаимодействия чрезвычайно распространенены в природе и находят широкое применение в научной и производственной практике. Теоретические представления о кислотах и основаниях имеют важное значение в формировании всех концептуальных систем химии и оказывают разностороннее влияние на развитие многих теоретических концепций во всех основных химических дисциплинах.

На основе современной теории кислот и оснований разработаны такие разделы химических наук, как химия водных и неводных растворов электролитов, рН-метрия в неводных средах, гомо- и гетерогенный кислотно-основный катализ, теория функций кислотности и многие другие.

**Эволюция представлений о кислотно-основных взаимодействиях.**

 Представления о кислотно-основных взаимодействиях относятся к числу фундаментальных химических положений. Понятия «кислота» и «основание» сформировались ещё в XVII веке, однако их содержание неоднократно пересматривалось и уточнялось. Так Р. Бойль считал, что кислоты — это тела, атомы которых имеют острые выступы (и, соответственно, острый вкус), а основания — поры (и вяжущий вкус). По его мнению, реакция нейтрализации сводилась к тому, что выступы кислоты входили в поры основания.

Образная теория кислот и оснований была предложена Н. Лемери. В своем «Курсе химии» (1675) он попытался объяснить физические и химические свойства веществ на языке их формы и структуры. Согласно представлениям Лемери кислоты на своей поверхности имеют острые шипы, вызывающие на коже колющие ощущения. Основания, названные им щелочами, состоят из пористых тел. «Шипы» кислот проникают в «поры», при этом они ломаются или притупляются, и кислоты превращаются в нейтральные соли[1].

Научные представления о природе кислот и оснований начали формироваться в конце XVIII в. В работах А. Лавуазье кислотные свойства связывались с наличием в составе вещества атомов кислорода. Известные тогда минеральные и органические кислоты, действительно, содержали кислород. Эта гипотеза быстро показала свою несостоятельность, когда благодаря работам Г. Дэви и Ж. Гей-Люссака стал известен целый ряд кислот, не содержащих кислорода (например, галогеноводороды, синильные кислоты), в то время, как многие кислородсодержащие соединения не проявляют кислотных свойств.

С начала XIX века кислотами стали считать вещества, способные к взаимодействию с металлам с выделением водорода (Ю. Либих, 1839). Примерно в это же время Й. Берцелиус выдвинул идею, объясняющую кислотно-основные свойства веществ их электрической «дуалистической» природой. Так, к кислотам он относил электроотрицательные оксиды неметаллов и некоторых металлов (например, хрома, марганца и др.), а электроположительные оксиды металлов считал основаниями. Таким образом, кислотность или основность Берцелиусом рассматривается как функциональное, а не абсолютное свойство соединения. Берцелиус впервые сделал попытку количественной оценки и предсказания силы кислот и оснований[2].

C появлением теории электролитической диссоциации С. Аррениуса (1887) возникла возможность описания кислотно-основных свойств исходя из продуктов ионизации электролита. Благодаря работам В. Оствальда теория получила развитие для слабых электролитов.

В начале XX в. американские химики Г. Кэди, Э. Франклин и Ч. Краус создали теорию сольвосистем, распространившую положения теории Аррениуса — Освальда на все растворители, способные к самодиссоциации.

В основу современных теорий кислот и оснований положены представления Й. Брёнстеда и Г. Льюиса. Имеются вполне успешные попытки создать обобщенные теории (М. Усанович, 1939), но они не находят широкого применения[3].

**Водородная теория Либиха**

Определения. Кислота — вещество, способное реагировать с металлом с выделением водорода. Понятие «основание» в этой теории отсутствует.

Продукты реакции. При реакции кислоты с металлом образуется соль и водород.

Примеры. Кислота — HCl:

Реакция 2HCl + Zn = ZnCl2 + H2↑

Критерии протекания реакции. С сильными кислотами реагируют металлы, стоящие в ряду активностей левее водорода. Чем слабее кислота, тем более активный металл нужен для реакции между ними.

Количественные характеристики. Поскольку теория используется редко, количественные характеристики силы кислоты (а значит, и предсказания направления реакции) в рамках данной теории не разработаны.

Область применимости. Предсказание взаимодействия водородсодержащих веществ с металлами в любых растворителях.

Специфические черты. В соответствии с этой теорией этиловый спирт и аммиак являются слабыми кислотами, так как способны реагировать со щелочными металлами:

2C2H5OH + 2Na = 2C2H5ONa + H2↑

2NH3 + 2Na = 2NaNH2 + H2↑

**Теория электролитической диссоциации Аррениуса — Оствальда.**

 Схема электролитической диссоциации уксусной кислоты в водном растворе

Основная статья: Теория электролитической диссоциации

Определения. Кислоты — это вещества, образующие в водном растворе ионы гидратированные катионы водорода Н+ (ионы гидроксония) и анионы кислотного остатка.

Основания — вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием катионов металла или аммония и гидроксид-анионов ОН−.

Соли — вещества, диссоциирующие с образованием катиона металла или аммония и аниона кислотного остатка.

Продукты реакции. В реакции кислоты с основанием (реакция нейтрализации) образуется соль и воды.

Примеры. Кислота — HCl (кислотный остаток Cl-):

HCl + H2O ↔ H3O+ + Cl-

Основание — NaOH:

NaOH ↔ Na+ + OH-

Реакция нейтрализации (соль — NaCl):

HCl + NaOH = NaCl + H2O

Критерии протекания реакции. Сильные кислоты реагируют с сильными основаниями. Чем слабее кислота, тем более сильное основание нужно для реакции.

Количественные характеристики. Сила кислоты и основания характеризуются их константами диссоциации K.

Для кислоты HA K = [H+]·[A-]/[HA]

Для основания MeOH K = [Me+]·[OH-]/[MeOH]

Чтобы прошла реакция между кислотой и основанием, произведение их констант диссоциации должно быть больше, чем 10−14 (ионное произведение воды).

Область применимости. Она вполне удовлетворительно описывает реакции достаточно сильных кислот и оснований друг с другом и свойства их водных растворов. На основе представлений о степени и константе диссоциации было закреплено деление электролитов на сильные и слабые, введено понятие водородного показателя, распространение которого на щелочные среды требует, однако, дополнительных допущений (введения ионного произведения воды).

Теорию можно применять для описания гидролиза солей и реакции кислот и оснований с солями, однако при этом требуется весьма громоздкий аппарат — протонная теория (см. ниже) гораздо удобнее.

Применимость теории Аррениуса — Оствальда ограничивается водными растворами. кроме того, она не позволяет объяснить наличие основных свойств аммиака, фосфина и других соединений, не содержащих гидроксогрупп.

**Протонная теория Брёнстеда — Лаури.Сравнение моделей кислотно-основного взаимодействия по Льюису и Брёнстеду**

Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований была предложена в 1923 году независимо друг от друга датским учёным Й. Брёнстедом и английским учёным Т. Лаури. В ней понятие о кислотах и основаниях было объединено в единое целое, проявляющееся в кислотно-основном взаимодействии: А В + Н+ (А — кислота, В — основание). Согласно этой теории кислотами являются молекулы или ионы, способные быть в данной реакции донорами протонов, а основаниями являются молекулы или ионы, присоединяющие протоны (акцепторы). Кислоты и основания получили общее название протолитов.

Сущностью кислотно-основного взаимодействия является передача протона от кислоты к основанию. При этом кислота, передав протон основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, образуя протонированную частицу, становится кислотой. Таким образом, в любом кислотно-основном взаимодействии участвуют две пары кислот и оснований, названные Бренстедом сопряженными: А1 + В2 А2 + В1.

Одно и то же вещество в зависимости от условий взаимодействия может быть как кислотой, так и основанием (амфотерность). Например, вода при взаимодействии с сильными кислотами является основанием: H2O + H+ H3О+, а реагируя с аммиаком, становится кислотой: NH3 + H2O NH4+ + OH−.

**Теория сольвосистем.**

Теория сольвосистем — расширение теории Аррениуса — Оствальда на другие ионные (в частности, протонные растворители). Предложена американскими химиками Г. Кэди, Э. Франклин и Ч. Краусом.

Определения. Ионный растворитель — растворитель, самодиссоциирующий на катион и анион. Катион при этом называется ионом лиония, а анион — ионом лиата. Протонный растворитель — растворитель, способный к автопротолизу, то есть передаче иона H+ от одной молекулы к другой:

2HL ↔ H2L+ + L-

Это растворители, содержащие достаточно полярную связь с участием водорода и неподеленную электронную пару на каком-либо другом неметалле (чаще всего, азоте, кислороде или фторе).

Примечание: в данном определении «зашита» протонная теория, ибо автопротолиз есть кислотно-основная реакция по Брестеду — Лоури. В нём также «зашита» теория Льюиса, поскольку именно она объясняет причины образования ионов лиония.

Ион H2L+ при этом называется ионом лиония, а L– — ионом лиата.

Кислоты — это вещества, образующие в данном растворителе ион лиония.

Основания — вещества, образующие в данном растворителе ион лиата.

Соли — вещества, диссоциирующие в данном растворителе с образованием катиона и аниона, не являющихся лионием и лиатом.

Продукты реакции. В реакции кислоты с основанием (реакция нейтрализации образуется соль и растворитель.