



Растворы (часть 2)

Теории кислот и оснований.

Кинетика реакций



- С точки зрения обычных людей кислота – нечто страшное, растворяющая все на свете. Разумеется, кислота кислоте – рознь и растворяют они далеко не все. Хотя символ инопланетного чудища из саги «Чужие», слюна которого растворяет насквозь космический корабль, убеждает тех, кто верит фантазиям кинематографа.
- С точки зрения химии, теория кислот и оснований – это набор общих концепций о поведении веществ при некоторых типах «парных» взаимодействий.
- Наиболее известные концепции «кислот и оснований» описывают весьма широкий круг реакций, и не только тех, в которых участвует протон.

Водородная теория Либиха

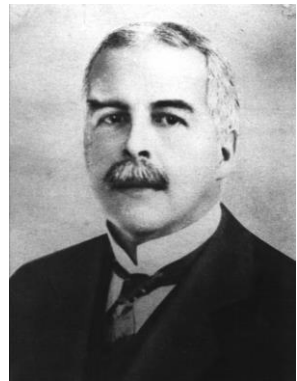
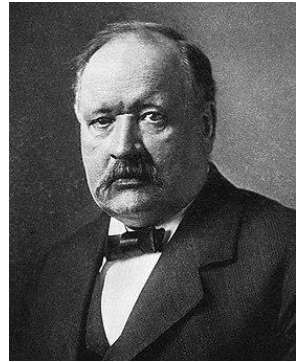
Кислота — вещество, способное реагировать с металлом с выделением водорода. Понятие «основание» в этой теории отсутствует. При реакции кислоты с металлом образуется соль и водород. С сильными кислотами реагируют металлы, стоящие в ряду активностей левее водорода. Чем слабее кислота, тем более активный металл нужен для реакции между ними. *В соответствии с этой теорией этанол и аммиак являются слабыми кислотами, так как способны реагировать (например) со щелочными металлами.*



Кислоты и основания

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов H^+ (HNO_3 и др.)	Диссоциирует с образованием ионов OH^- ($NaOH$ и др.)
Бренстеда — Лоури	Донор протонов (NH_4^+ , HCl , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$)	Акцептор протонов (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-} и др.)
Лукса — Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов (SiO_2)	Донор оксид-ионов (CaO)
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 в BgF_3)	Повышает концентрацию анионов растворителя (KF в BgF_3)
Льюиса	Акцептор электронной пары (BF_3 , Ag^+ и др.)	Донор электронной пары (NH_3 , F^- и др.)
Усановича	Донор катиона (в том числе H^+) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе H^+)

История вопроса

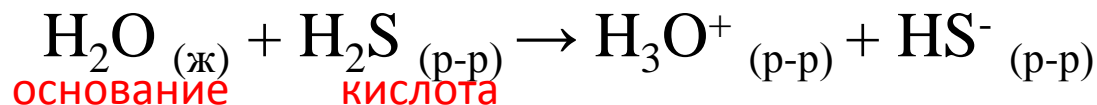
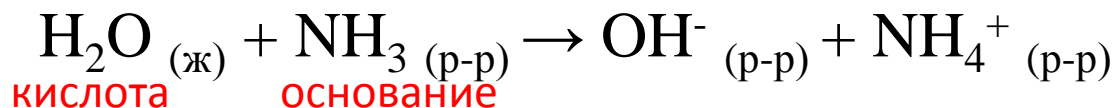
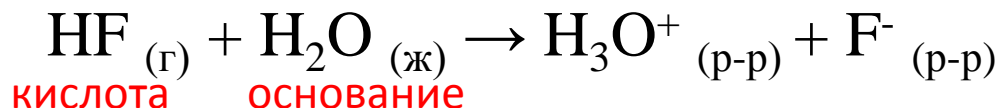


- Исходный подход сформулировал шведский химик Сванте Аррениус (Svante Arrhenius, 1859–1927): если некоторое вещество при растворении в воде высвобождает ион водорода (то есть протон, H^+), значит это кислота. Если же при растворении в воде высвобождается гидроксид-ион (OH^-), то это основание.
- В 1923 году датский химик Йоханнес Николаус Брønстед (Johannes Nicolaus Brønsted, 1879–1947) и британский химик Томас Мартин Лаури (Thomas Martin Lowry, 1874–1936) предложили определение: кислота представляет собой молекулу или ион, способные отдавать протон (то есть ион водорода, H^+), а основание представляет собой молекулу или ион, способные принимать протон.
- Обобщение определения кислот и оснований выдвинул в 1923 году американский химик Гилберт Ньютон Льюис (Gilbert Newton Lewis, 1875–1946): кислота — это химическое соединение, способное принимать электронную пару с последующим образованием ковалентной связи, а основание — это соединение, способное отдавать электронную пару.

Модель Брэнстеда-Лоури (1923 г.)

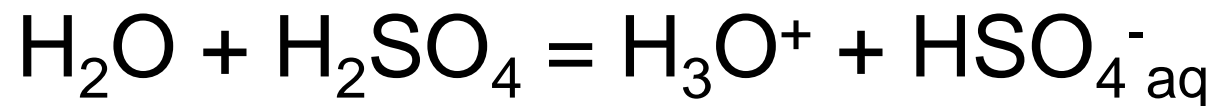
кислота – донор протонов

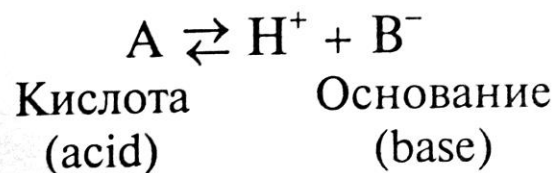
основание – акцептор протонов



$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$	Примечание
$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$	Нейтрализация
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	Автоионизация (автопротолиз)
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	Диссоциация в различных растворителях
$\text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	Гидролиз

Серная кислота и вода





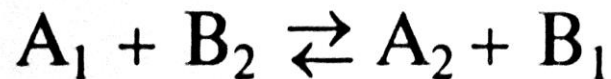
Данное равновесие не может характеризовать истинную реакцию, так как H^+ не существует независимо. Обязательно должна быть вторая пара сопряженных кислот и оснований:



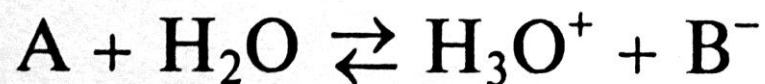
Примеры сопряженных пар кислот и оснований приведены ниже.

Сопряженная кислота	HCl	NH ₄ ⁺	H ₂ O	H ₃ O ⁺	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺
Сопряженное основание	Cl ⁻	NH ₃	OH ⁻	H ₂ O	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺

Константа кислотности



$$K = \frac{[\text{A}_2][\text{B}_1]}{[\text{A}_1][\text{B}_2]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

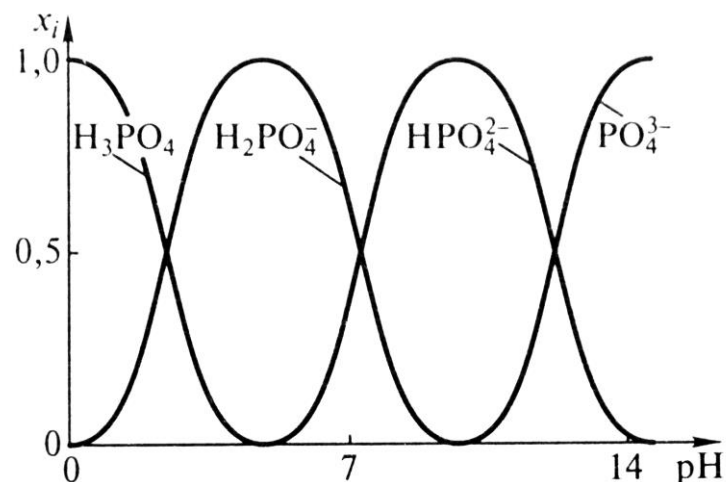


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{A}]} = \frac{K_a}{K_{\text{H}_3\text{O}^+}} = K_a$$

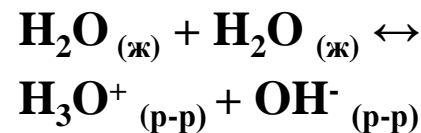
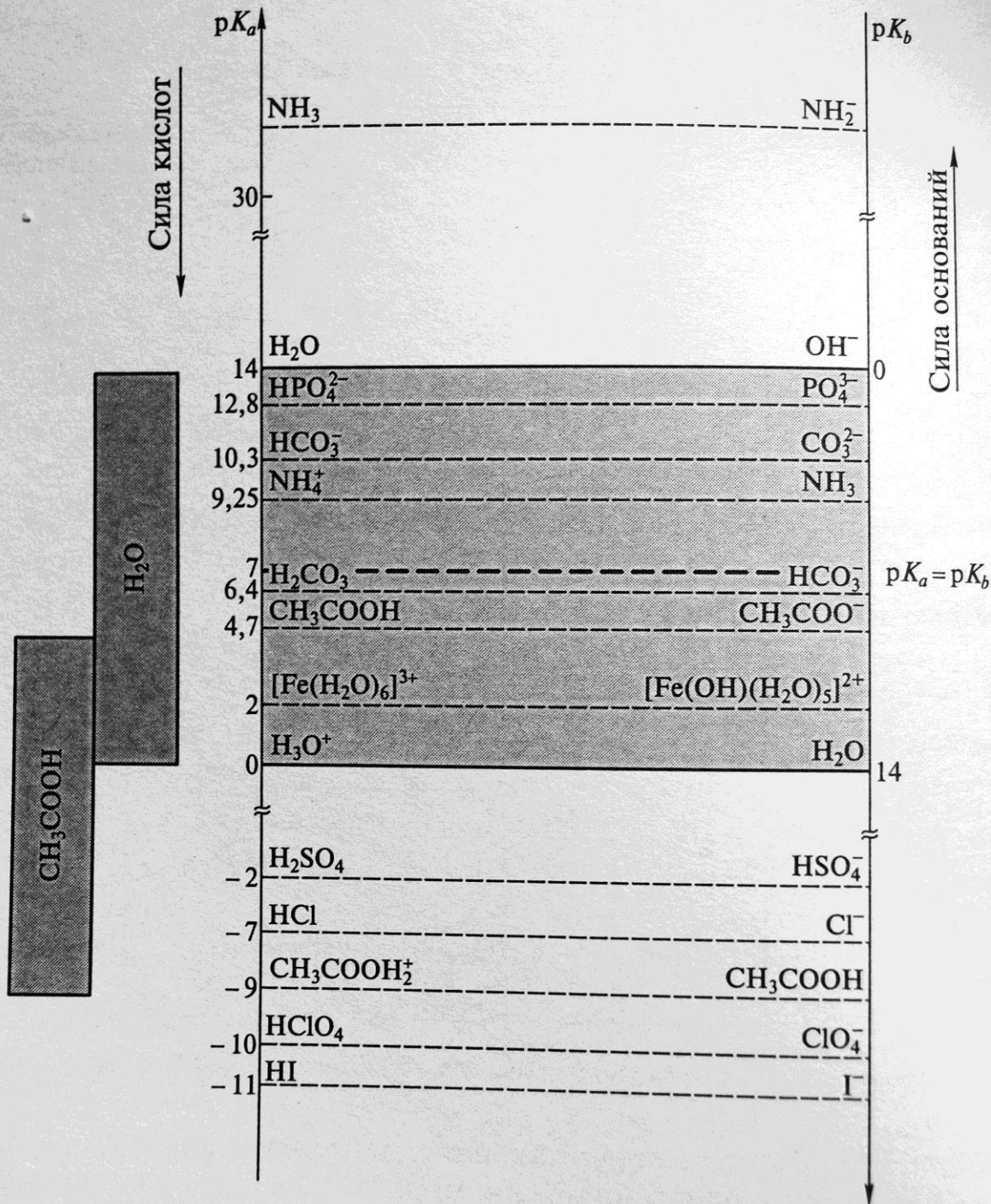
Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион оксония.

ЗНАЧЕНИЯ pK_a И pK_b СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ
В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

pK_a	Кислота	Основание	pK_b
$-5 \pm 0,5$	HClO_4	ClO_4^-	$19 \pm 0,5$
$-2,8 \pm 0,5$	H_2SO_4	HSO_4^-	$16,8 \pm 0,5$
-1,74	H_3O^+	H_2O	15,74
-1,32	HNO_3	NO_3^-	15,32
1,26	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	HC_2O_4^-	12,74
1,92	H_2SO_3	HSO_3^-	12,08
1,96	HSO_4^-	SO_4^{2-}	12,04
2,12	H_3PO_4	H_2PO_4^-	11,88
3,14	HF	F^-	10,86
3,35	HNO_2	NO_2^-	10,65
4,76	CH_3COOH	CH_3CO_2^-	9,24
7,05	H_2S	HS^-	6,95
7,20	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	6,80
7,25	HClO	ClO^-	6,75
9,24	H_3BO_3	H_2BO_3^-	4,76
9,25	NH_4^+	NH_3	4,75
9,22	HCN	CN^-	4,78
10,33	HCO_3^-	CO_3^{2-}	3,67
11,62	H_2O_2	HO_2^-	3,38
12,32	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,68
15,74	H_2O	OH^-	-1,74
33	NH_3 (жидкость)	NH_2^-	~ -19
38,6	H_2	H^-	-24,6
~ 58	CH_4	CH_3^-	~ -44



Зависимость относительного содержания различных ионов ортофосфорной кислоты от pH



$$K_W = [H_3O^+][OH^-]$$

$$pK_W = pH + pOH = 14$$

$$pH = -\lg[H_3O^+]$$

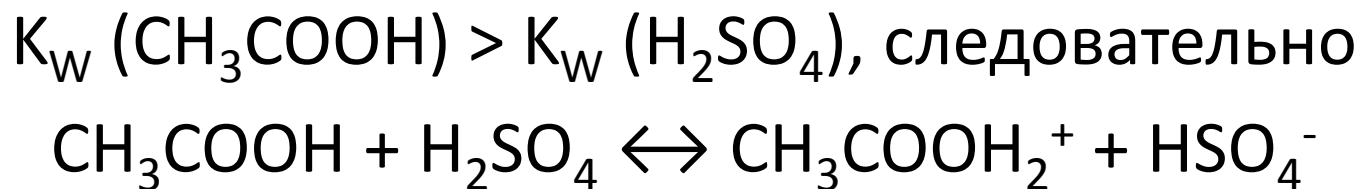
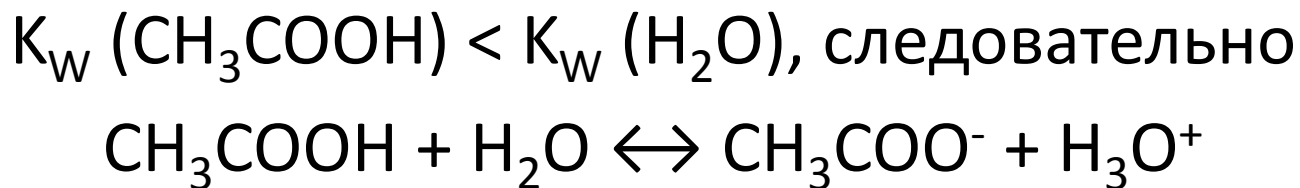
если $pK_a \ll 0$ ($K_a \gg 1$),

то кислота сильная

если $pK_a \gg 0$ ($K_a \ll 1$),

то кислота слабая

Чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание

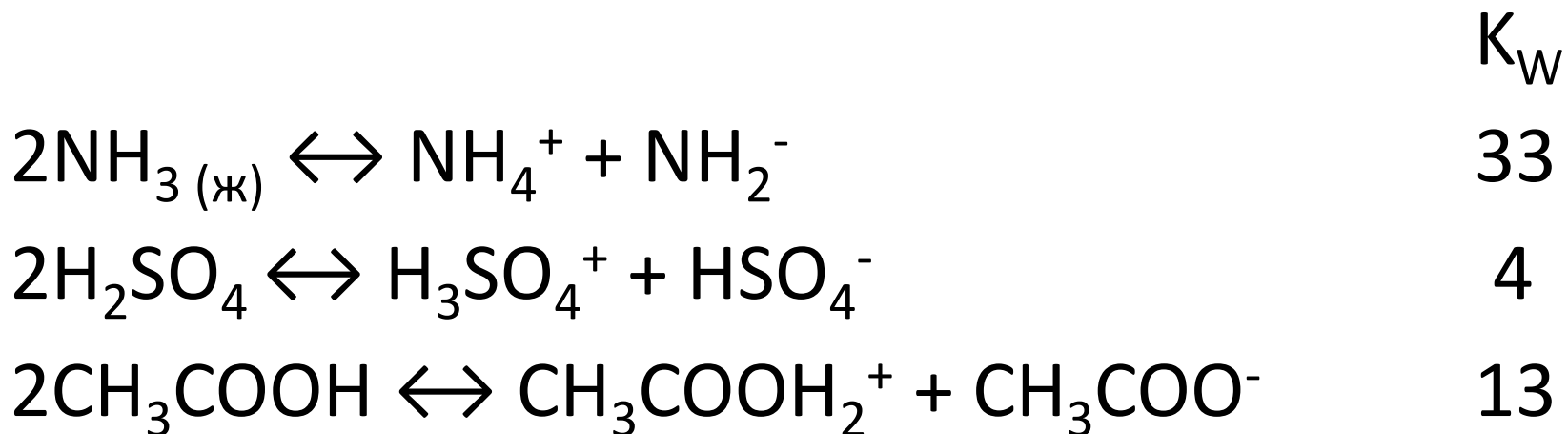


По отношению к кислотам, **более сильным**, чем катион оксония, и основаниям, **более сильным**, чем гидроксид – анион, вода оказывает **нивелирующее** действие (если рК в интервале 0 – 14, то вода – **дифференцирующий** растворитель).

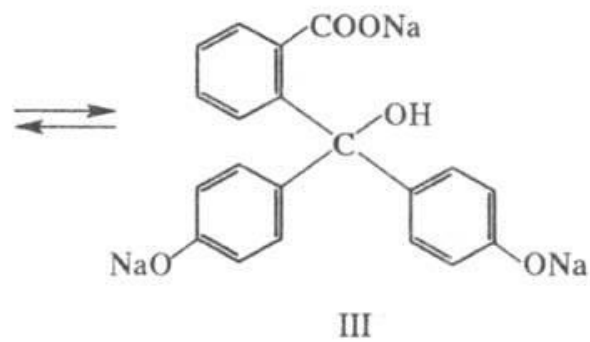
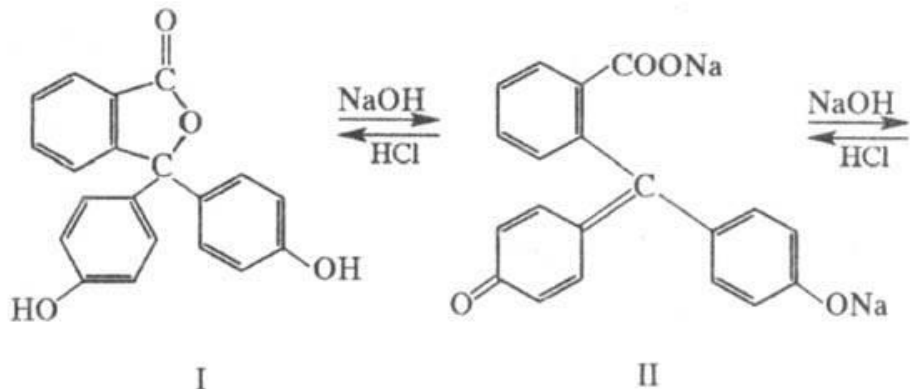
Если $pK_a < 0$, то кислота отдает протон воде и



Неводные растворители



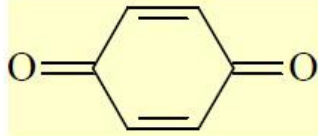
Индикаторы



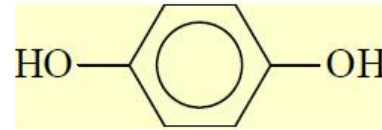
pH - метрия

Хингидронный электрод

Хингидрон, $Q \cdot QH_2$ – эквимольный комплекс хинона, $Q = C_6H_4O_2$, и гидрохинона, $QH_2 = C_6H_4O_2H_2$.



ХИНОН



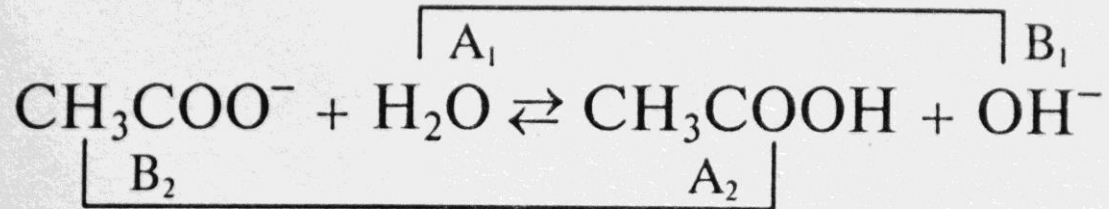
ГИДРОХИНОН

Электродная реакция: $Q + 2H^+ + 2e = QH_2$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \approx E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^\circ - 0.0591 \text{ pH}$$

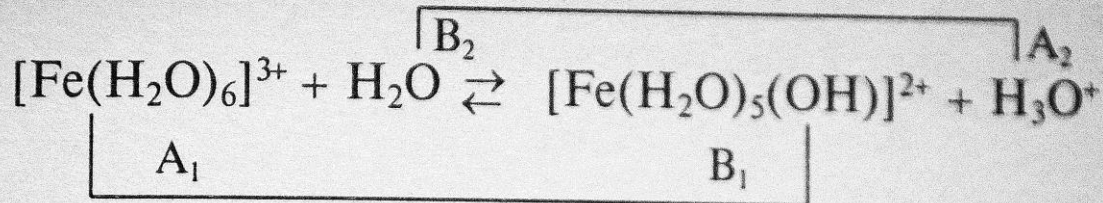


Гидролиз



$$K_{\Gamma} = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_w/K_{a_2}; \text{p}K_{\Gamma} = 14 - \text{p}K_a.$$

**Константа гидролиза –
константа основности сопряженного основания.**



$$K_{\Gamma} = K = K_{a_1}/K_{a_2} = K_{a_1} = K_w/K_{b_1}; \text{p}K_{\Gamma} = \text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b.$$

**Константа гидролиза –
константа кислотности сопряженной кислоты.**

Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз по аниону,
чем слабее основание, тем сильнее гидролиз по катиону.

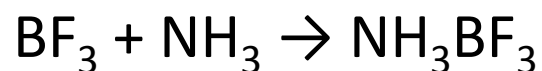
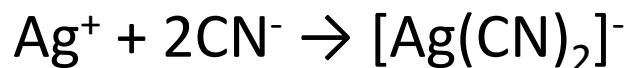
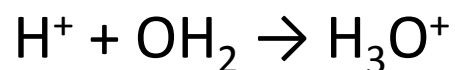
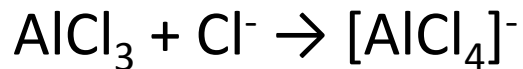
Недостатки протолитической теории:

- в растворах нет «голых» протонов
- не описывает апротонные растворители
- не описывает механизм гидролиза

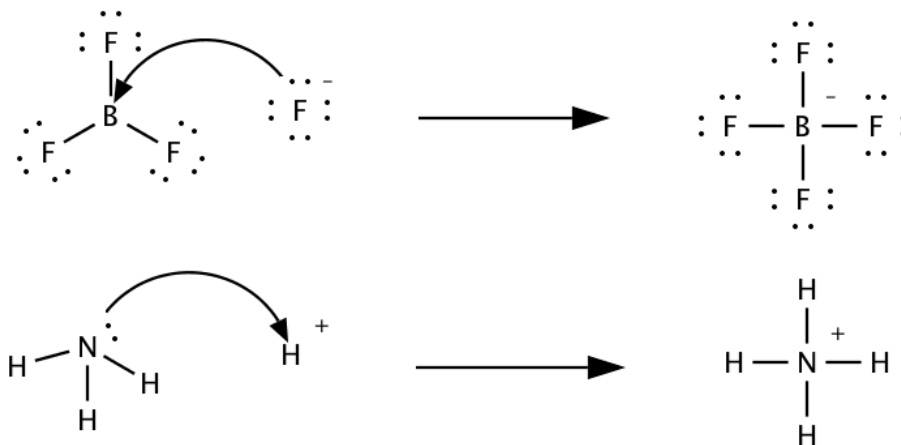
Для апротонных реакций используют **теорию Льюиса**:

кислота – вещество, присоединяющее электронную пару

основание – вещество, отдающее электронную пару



к-та основание
Льюиса Льюиса

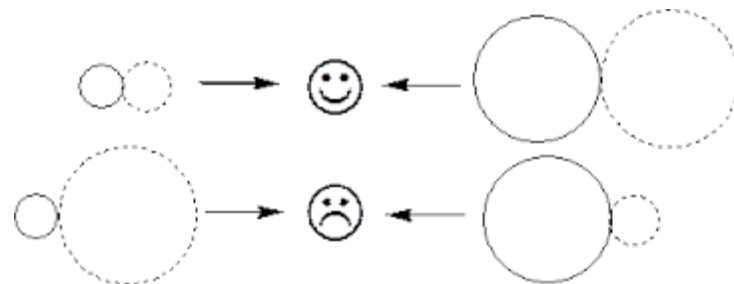


К кислотам Льюиса (**электрофилам**) относятся не только протон H^+ , но и все **катионы**, а также галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева: AlX_3 , FeX_3 , BX_3 , SbX_5 , SnX_4 , ZnX_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

К основаниям Льюиса (**нуклеофилам**) относятся все анионы OH^- , OR^- , CH_3COO^- , NH_2^- и т.д. и нейтральные соединения, имеющие неподеленные электронные пары или π -связи - H_2O , ROH , ROR , $\text{RCH}=\text{O}$, RSH , NH_3 , R_3N , $\text{RCH}=\text{CH}_2$, $\text{R-C}_6\text{H}_5$ и др.

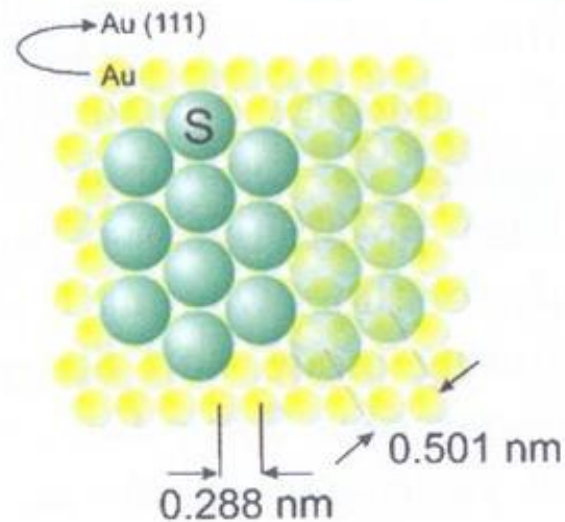
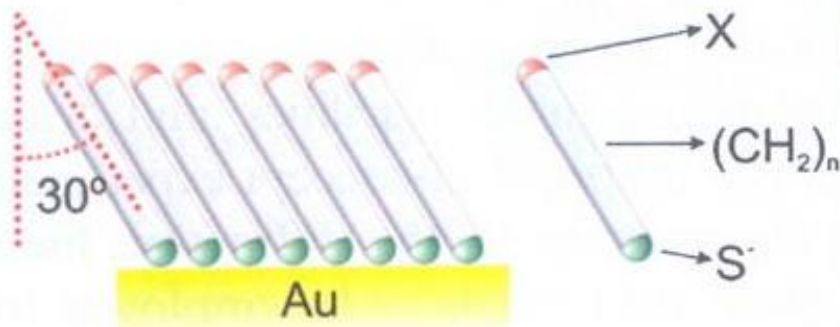
ЖМКО (Пирсон)

Кислоты		Основания	
Жесткие	Мягкие	Жесткие	Мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, AlR_3 , $AlCl_3$, SO_3 , RC^+O , CO_2 , RSO_2^+	Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , J^+ , Br^+ , Pt^{2+} , BH_3 , карбены	HO^- , RO^- , F^- , Cl^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2^- , NH_2^-	RS^- , RSH , R_2S , J^- , H^- , R_3C^- , $R_2C=CR_2$, C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$
Промежуточные			
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, NO^+		Br^- , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N	



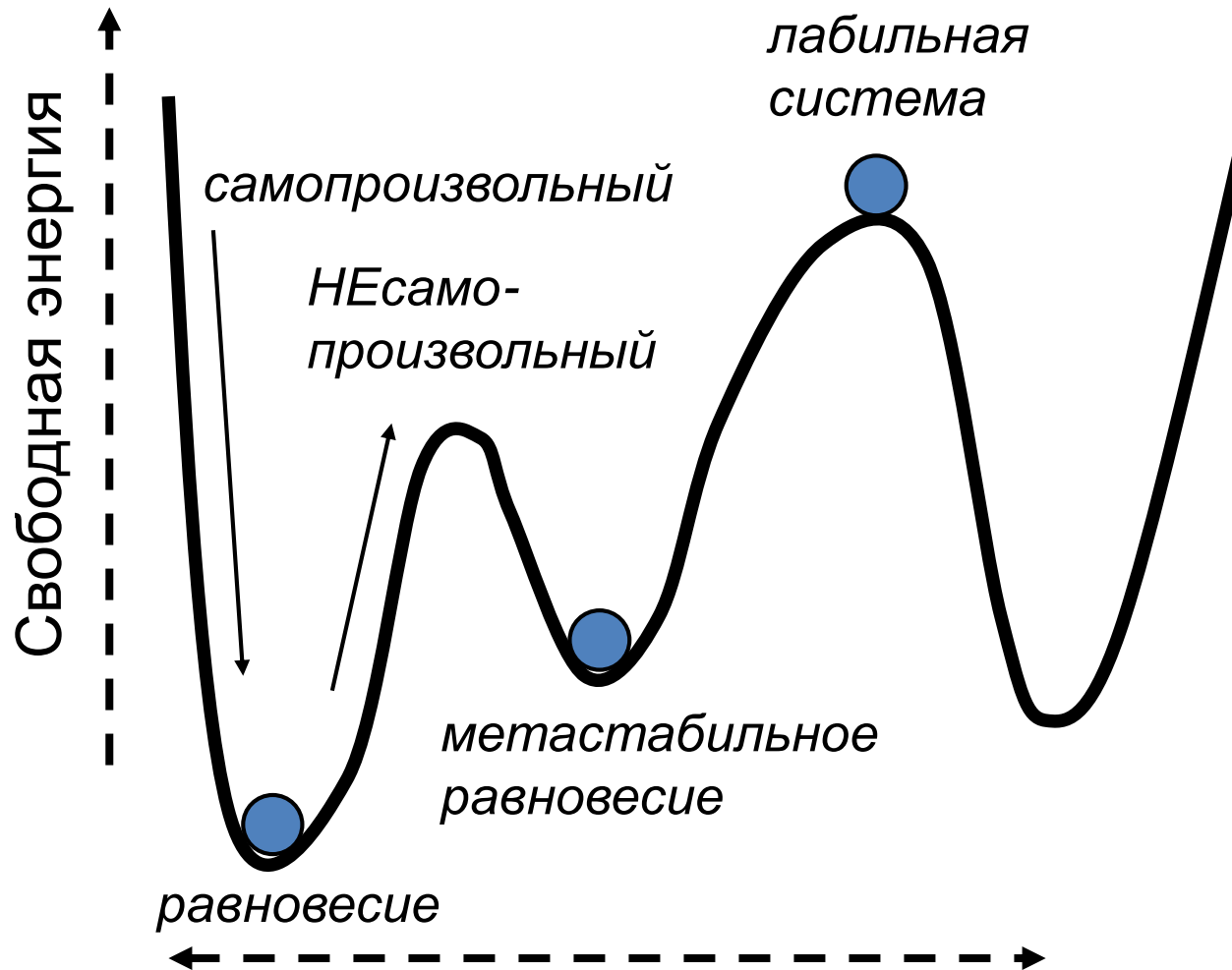
- Катионы с электронной конфигурацией ns^2np^6 , характеризующиеся высоким положительным зарядом, малыми размерами, малой поляризуемостью под действием анионов и не имеющие легко возбуждаемых внешних электронов, относят к *жестким кислотам*. К ним относятся катионы всех элементов групп IA, IIA, группы IIIA (кроме Tl) и IVA (Si, Ge), некоторых d-элементов, а также все катионы f-элементов.
- Катионы d-элементов с невысоким зарядом (от +1 до +3), а также катионы таллия (Tl^+ и Tl^{3+}), характеризующиеся большими размерами, высокой поляризуемостью и имеющие легко возбуждаемые внешние электроны, относятся к *мягким кислотам*.
- К *жестким основаниям* принадлежат лиганды, донорные атомы которых обладают низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью и трудно окисляются.
- К *мягким основаниям* относятся лиганды, донорные атомы которых обладают высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью и легко окисляются.
- Катионы-кислоты, принадлежащие к группам VA, VIA и VIIA, а также Sn и Pb (группа IVA), Co, Ni, Zn, Rh, занимают в данной классификации промежуточное положение. То же относится и к лигандам-основаниям.
- **Главное положение концепции ЖМКО: наиболее устойчивые комплексы образуются между жесткой кислотой (ЖК) и жестким основанием (ЖО) или между мягкой кислотой (МК) и мягким основанием (МО)**

Самособирающиеся слои



Chemical reaction occurring during the formation of thiol self-assembled monolayers on gold (top). A side view shows SAM molecules are not standing straight up but are tilted about 30° . Sulfur atoms occupy threefold sites on the Au (111) surface, resulting in a highly ordered close-packed monolayer.

Направление процессов



1. **Какие** процессы могут происходить? (т.д.)
2. Происходит **ли** процесс в данных условиях?
Как происходят процессы, **которые** происходят?

Возможность и реальность

	Возможность реакции	Время	Путь реакции	Величины
Термодинамика	возможна ли в принципе <i>(протекает ли вообще)?</i>	Бесконечность <i>(не зависит)</i>	не важен, равновесие <i>(не зависит)</i>	свободная энергия
Кинетика	если возможна: <i>быстро</i> или <i>медленно</i> протекает	10^{-9} с - 1000 лет <i>(обычно: секунды-часы)</i>	как именно протекает? <i>(переход к равновесию, механизм)</i>	<i>скорость</i> реакции

Химическая кинетика:

- "обычные параметры" - T, p, V, c, h ν

- **фактор времени**

- **механизм** протекания ("путь", форма сосуда для цепных реакций, катализатор)

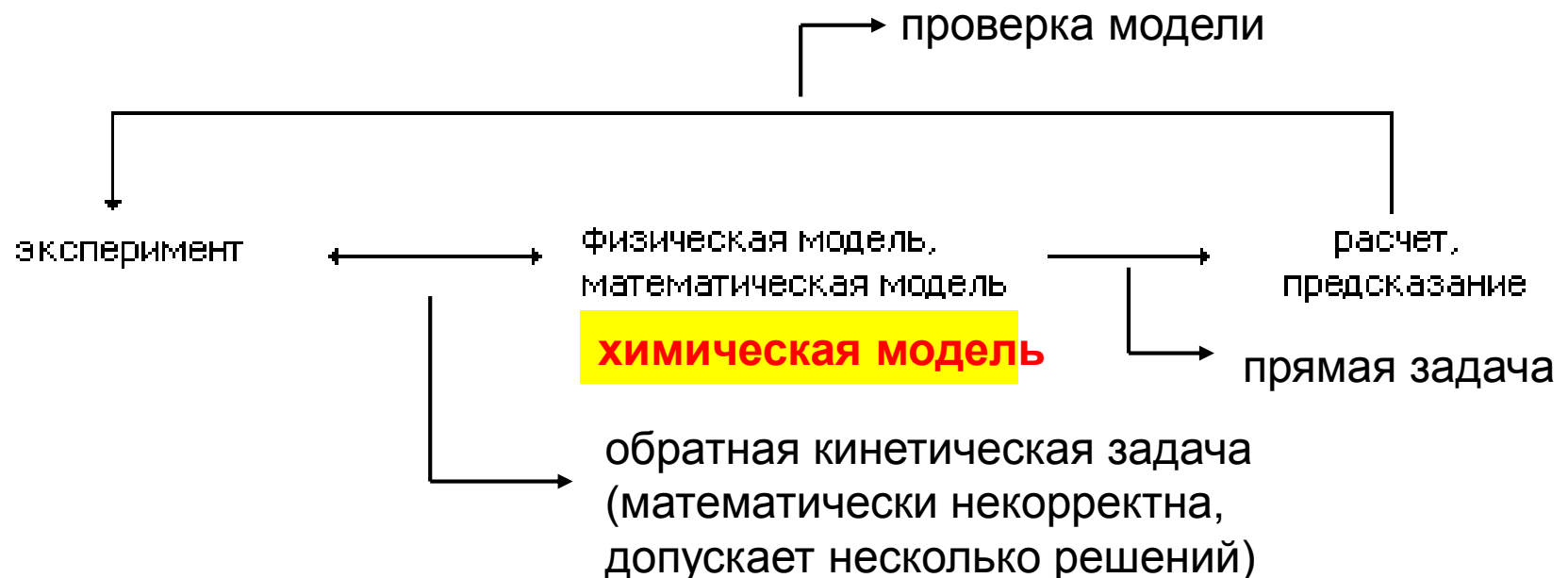
- свободная энергия **не находится** в прямой связи со скоростью реакции

($2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (-64 кДж/моль), $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ (-237 кДж/моль))

Химическая кинетика

Изучение *скорости* и *механизмов* химических процессов – предмет *химической кинетики*.

Формальная кинетика позволяет количественно описать ход химического процесса во времени при постоянной температуре в зависимости от концентрации реагирующих веществ и их фазового состава.



Скорость реакции

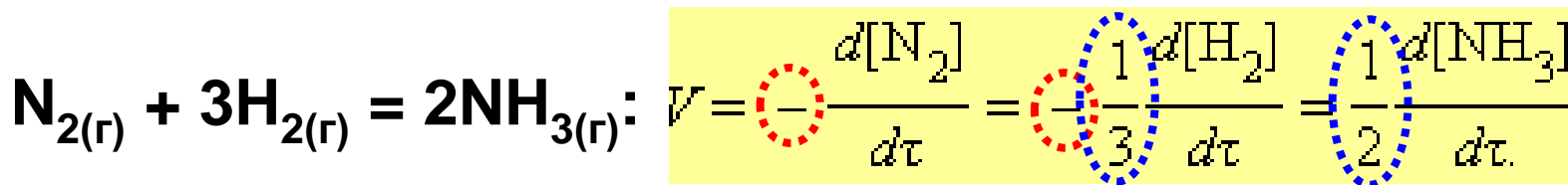
- **Средняя** – конечное изменение концентрации $c_2 - c_1$, относящееся к промежутку времени $t_2 - t_1$

$$V_{\text{средн.}} = \pm(c_2 - c_1)/(t_2 - t_1)$$

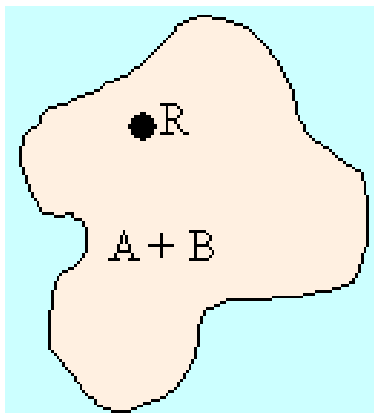
- **Истинная** – касательная к кривой изменения концентрации (реагентов или продуктов) от времени.

При фиксированной температуре **истинная** скорость гомогенной реакции V_i определяется убылью или приращением концентрации реагента dC_i за бесконечно малое время $d\tau$:

$$V_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$$



Основной постулат



Реакция происходит в некоторой точке R через столкновение. [] - молярные концентрации
Вероятность нахождения A в точке R $\omega_A = \alpha[A]$.

Вероятность $\omega_B = \beta[B]$,

Вероятность одновременного присутствия A и B в точке столкновения $\omega_A \cdot \omega_B = \alpha[A] \cdot \beta[B]$.

Только часть столкновений приводит к реакции:

$$V_{AB} = \gamma \cdot \alpha[A] \cdot \beta[B] = \gamma \alpha \beta [A][B].$$

$$\gamma \cdot \alpha \cdot \beta = k: V_{AB} = k [A] [B]$$

$$\longrightarrow V_{AB} = k [A]^a [B]^b$$

Основной постулат (К.Гульдберг-П.Вааге, 1867 г. з-н действующих масс):

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

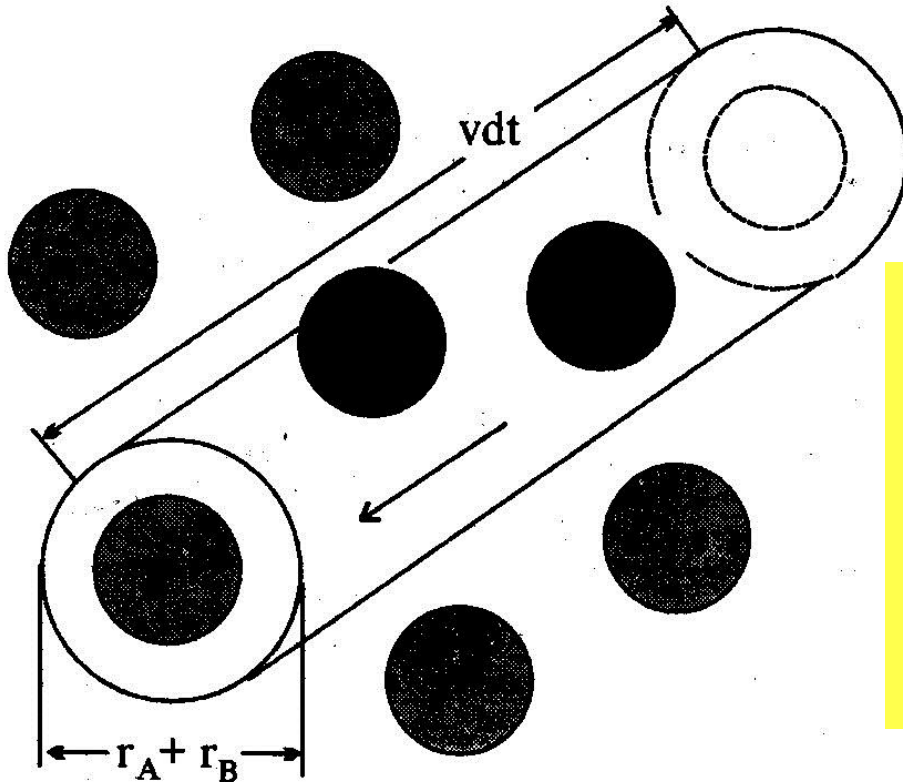
-гомогенные реакции (... элементарные стадии)

-не зависит от концентрации веществ, не принимающих участие в р-ии

-для гетерогенной реакции "[]" - только для жидких / газообразных реагентов, а твердые исключаются (вливают на k)

Молекулярность

Молекулярность реакции – минимальное число молекул, участвующих в элементарном химическом процессе.



мономолекулярные:



бимолекулярные:



(Br, Cl, F – другой механизм!)



A^* = продукты реакции

тримолекулярные:



Порядок реакции

Если реакция протекает через несколько последовательных гомогенных или гетерогенных элементарных стадий, то понятие “молекулярность” вынуждены заменять на формальный показатель при концентрациях реагентов (“порядок реакции”).

-кинетическое уравнение = закон действующих масс (только) для элементарных стадий

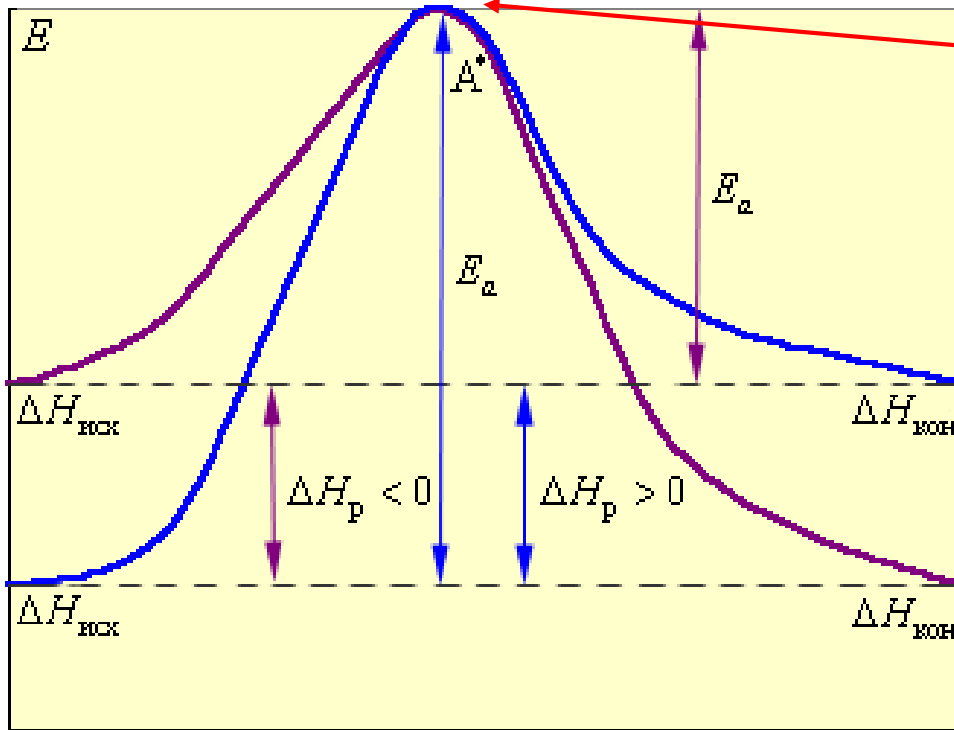
-молекулярность – целое число

-порядок реакции может быть дробным (особенно для гетерогенных и сложных реакций)

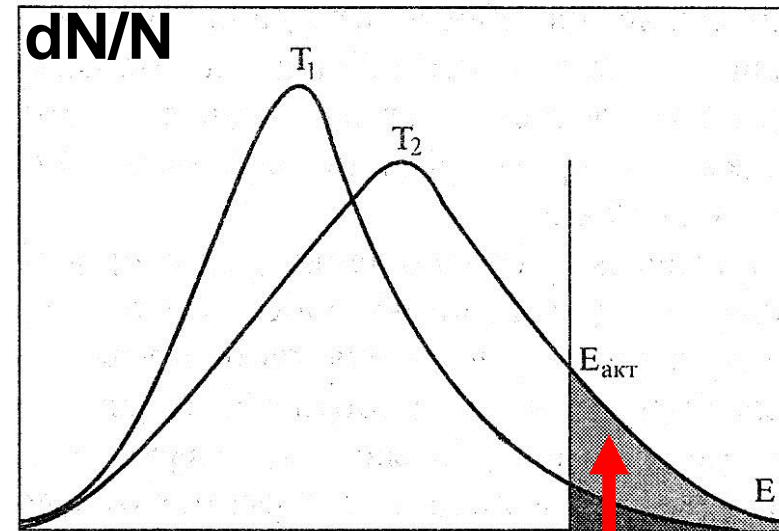
-молекулярность < 3

-порядок реакции может быть > 3

Энергетическая диаграмма реакции



$E_a = 100 \text{ кДж/моль} \sim 5000^\circ\text{C}$
 (“горячие молекулы”)



N^*/N – доля
 активных молекул
 $\ln(N^*/N) = - E_a/RT$

- Экзотермическая
- Эндотермическая

Взаимодействие ионов в растворе ($\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$), многие донорно-акцепторные взаимодействия ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$) протекают “сразу». Если бы каждое столкновение молекул в других реакциях приводило бы к химическому взаимодействию, то они завершались бы мгновенно даже при комнатной температуре. Это не так. Почему?

Энергия активации

Энергия активации – избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию («энергетический барьер реакции»).

Чем выше энергия активации, тем при **более высокой** температуре начинается реакция (80 кДж – 25⁰С, 160 кДж – 300⁰С, ...). E_a существует в **обычных** формах:

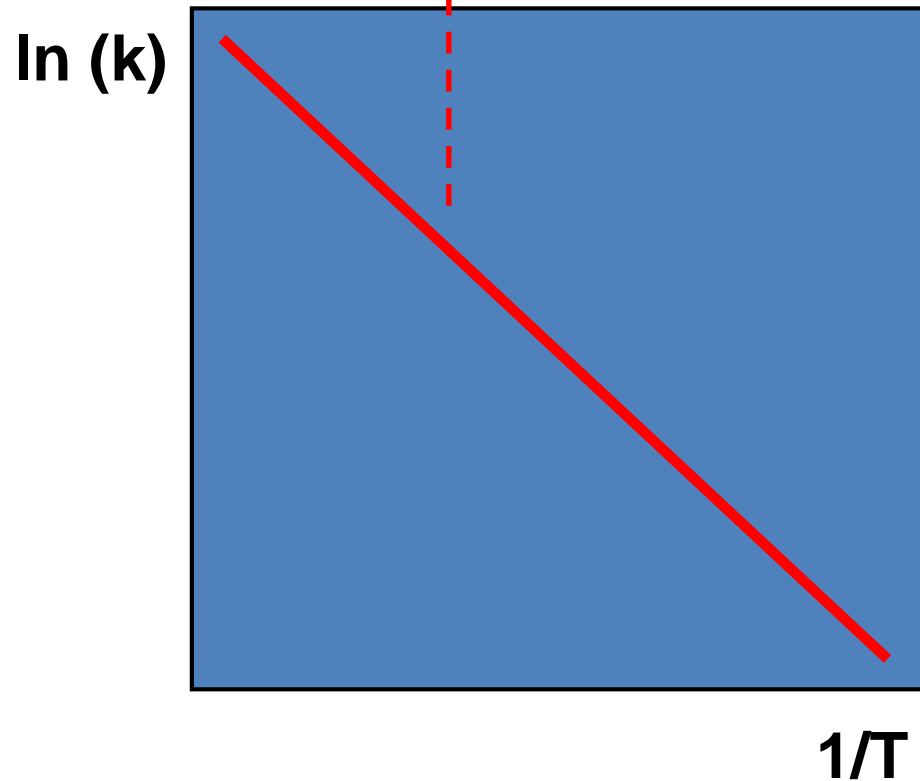
- повышенная кинетическая энергия поступательного или вращательного движения,
- повышенная колебательная энергия атомов или атомных групп в молекуле,
- возбужденные электронные состояния.

Отрицательная E_a – не имеет смысла, но свидетельствует о сложности (многостадийности и пр.) происходящей р-ии.

Уравнение Аррениуса

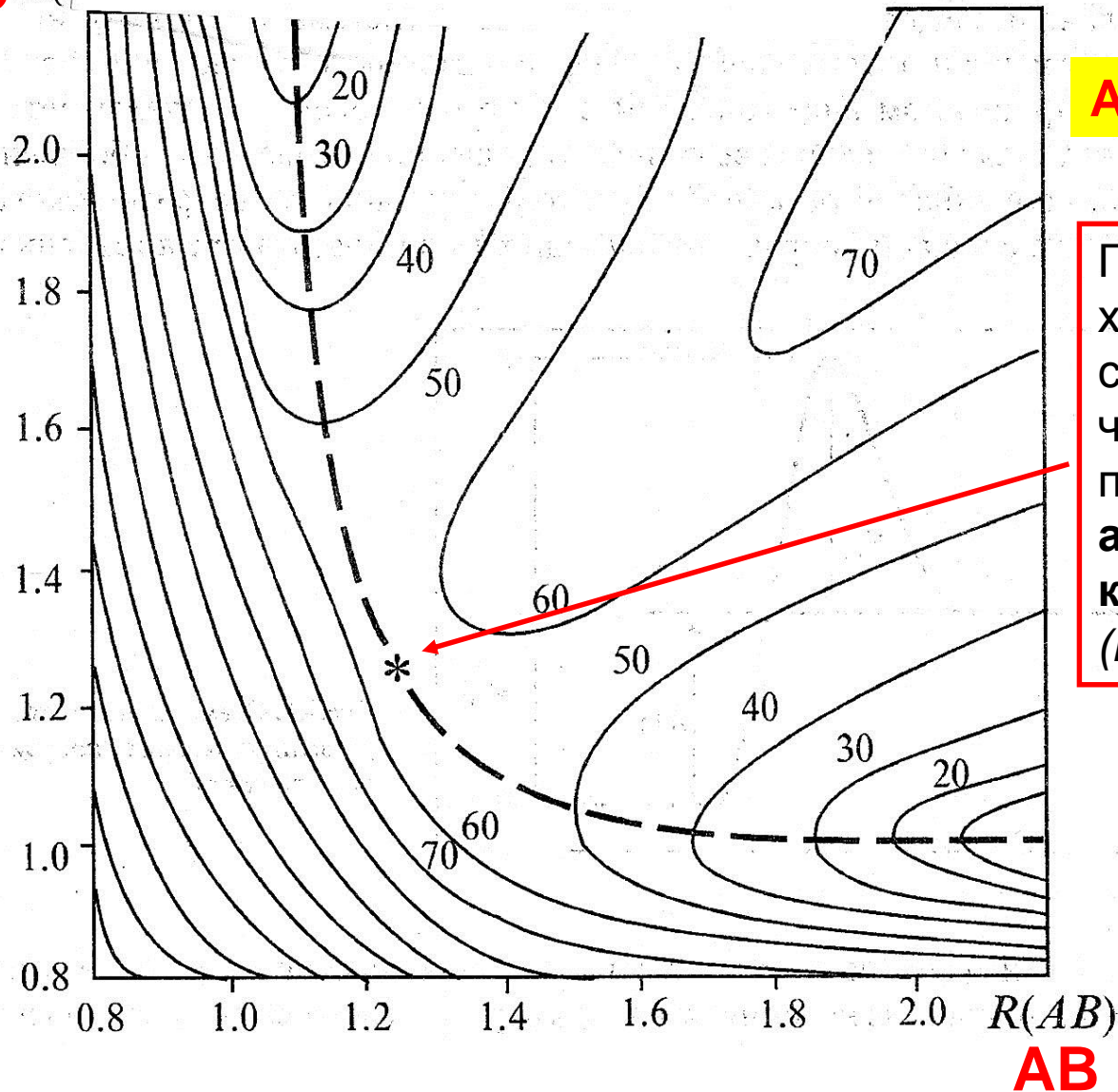
$$k = A^* \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln(k) = \text{const} - (E_a/R) * (1/T), \quad T = t + 273.15$$



Активированный комплекс

BC $K(\varphi)$



Перераспределение химических связей происходит через образование промежуточного активированного комплекса $\{ABC\}$ (максимальная энергия)

Частотный фактор

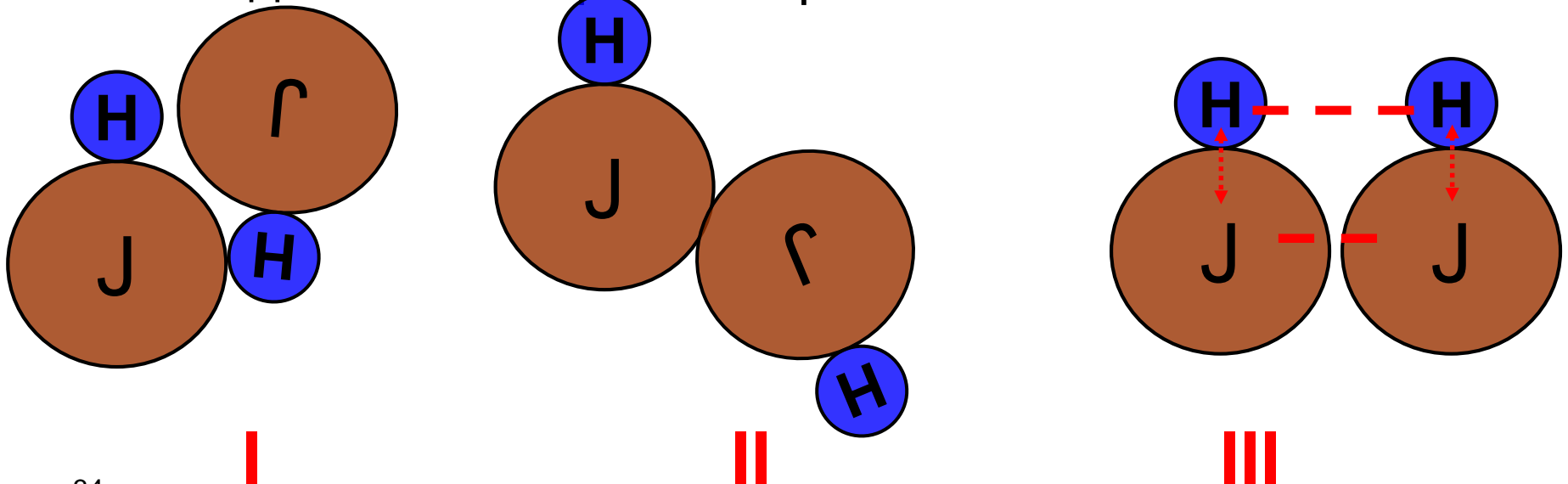
$$k = A^* \exp(-E_a/RT) \rightarrow k = Z \cdot P \cdot e^{-E_a/RT}$$

$\exp()$ – доля активных, т. е. благоприятных в **энергетическом** отношении соударений, **Z** – **число всех соударений**, P – доля соударений, благоприятных в **пространственном** отношении (принимает значения от 0 до 10^{-9}),

Стерический фактор

$$k = Z \cdot P \cdot e^{-E_a / RT}$$

Стерический фактор ("P") учитывает, что для взаимодействия сложных активных молекул необходима определенная взаимная ориентация: течению процессов способствует столкновение молекул в положениях, когда в соприкосновение приходят их реакционноспособные связи или неподеленные пары электронов.



Сложные реакции

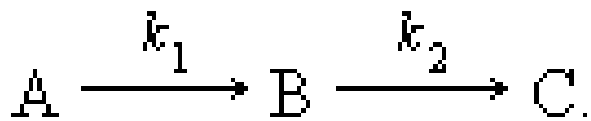
Принцип независимости химических реакций:
если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от других реакций.

Принцип детального равновесия:

Если сложная система находится в равновесии, то в каждой из элементарных стадий также соблюдается равновесие.

Последовательные реакции

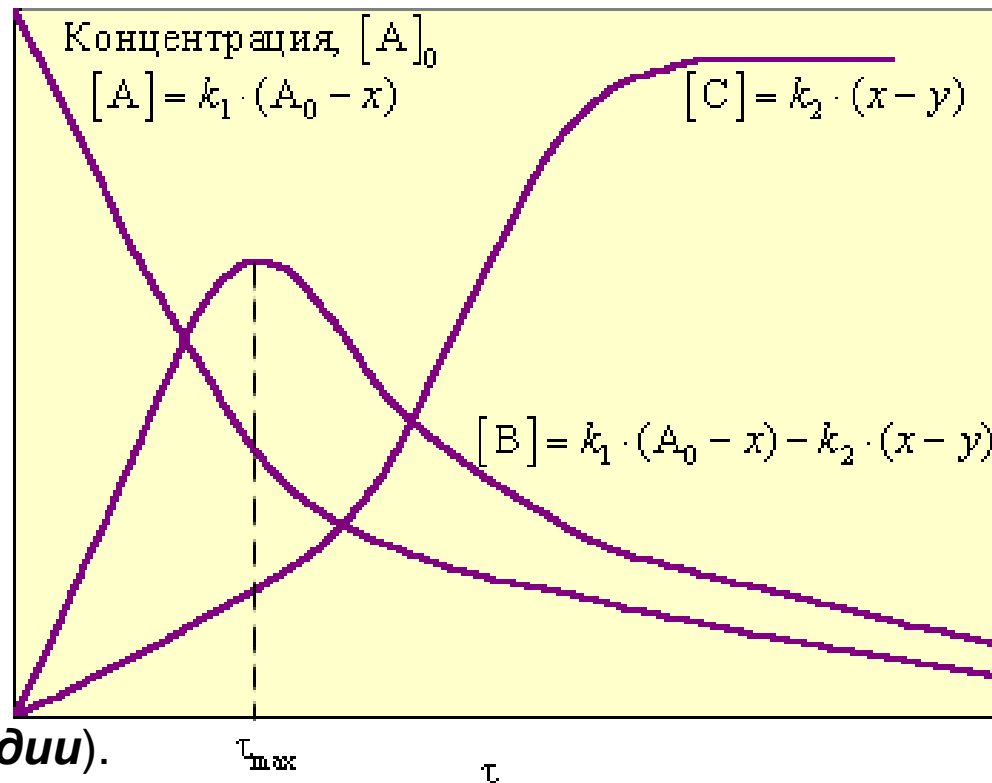
Последовательными называют реакции с промежуточными стадиями, когда продукт предыдущей стадии служит исходным веществом для последующей.



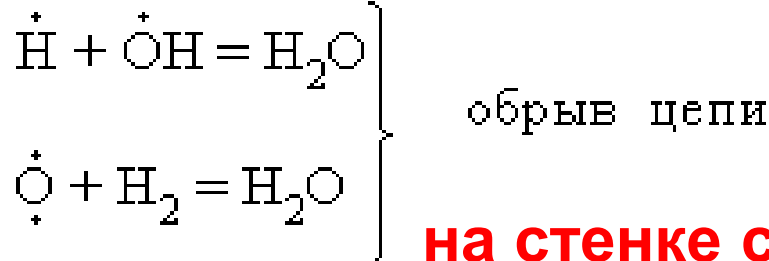
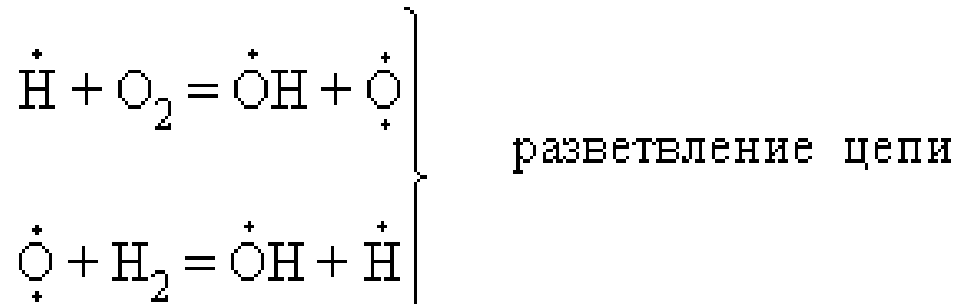
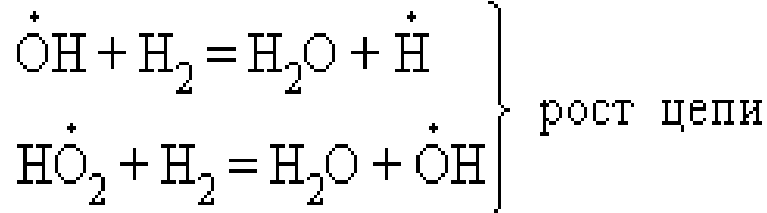
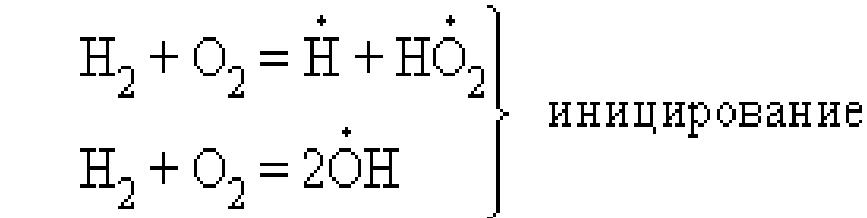
При $k_1 \gg k_2$ **все** исходное вещество может превратиться в промежуточный продукт В, прежде чем начнется вторая реакция. Скорость всей реакции определяется второй стадией.

При $k_1 \ll k_2$ концентрация промежуточного продукта мала, поскольку он **не успевает** накапливаться; эта стадия определяет скорость реакции в целом. Таким образом, **скорость определяется самой медленной стадией**

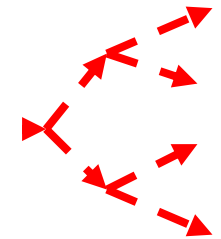
(**принцип лимитирующей стадии**).



Разветвленные ц.р.



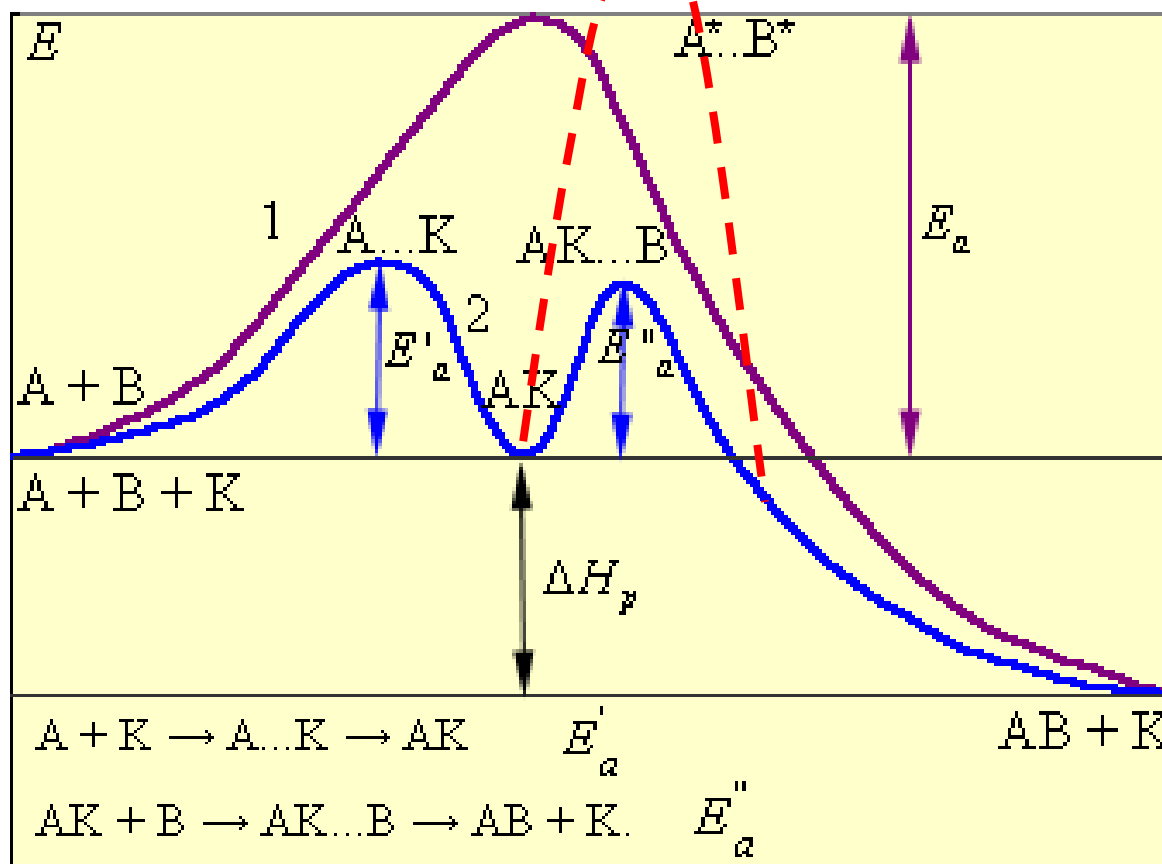
на стенке сосуда в том числе!



Катализ

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'_a/RT}}{e^{-E_a/RT}} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$



Координата реакции

- **Катализ** – изменение скорости химической реакции в присутствии катализаторов.
- **Катализатор** – вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Катализатор:

- участвует в реакции, образуя интермедиаты с реагентами
- в результате реакции **НЕ расходуется**
- изменяет путь реакции и тем самым влияет на энергию активации
- НЕ влияет на термодинамические характеристики катализируемой реакции (ΔH , ΔS , ΔG , константу равновесия)

Основные качества катализаторов:

1) активность, 2) селективность, 3) устойчивость



- «Кинетика» и «термодинамика» химических реакций – два взаимосвязанных подхода изучения и контроля химических превращений.
- Основное отличие теории кинетики химических реакций – исследование превращений во времени с целью установления его механизма и элементарных стадий процесса.
- Термодинамика предсказывает возможность или невозможность, а также самопроизвольность или несамопроизвольность процесса, определяет условия и положение равновесия. При этом теория кинетики химических реакций позволяет найти оптимальные практические решения для эффективного осуществления требуемых химических реакций, возможность которых была предсказана на основе термодинамических соображений.



В.В.Еремин. Химия для физиков.

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/fizfak/archive-spring-2010/V.V.Eremin.html>