

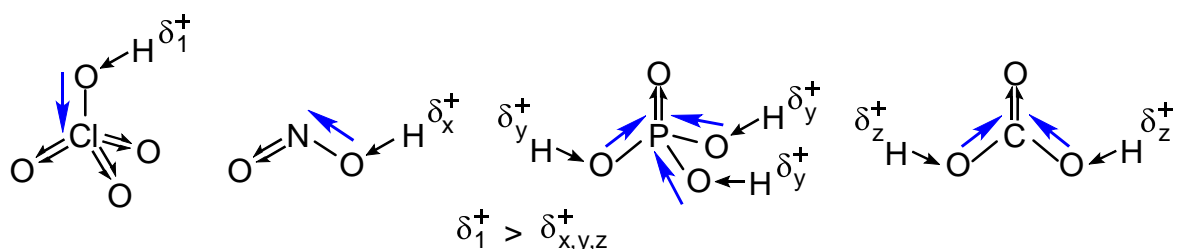
Задача 84. Коя от оксокиселините HNO_2 , H_3PO_4 , HClO_4 , H_2CO_3 е най-силна. Обосновете отговора си.

Решение:

Перхлорната киселина HClO_4 е най-силната киселина сред посочените азотиста HNO_2 , фосфорна H_3PO_4 и въглеродна киселина H_2CO_3 .

Обосновката се основава на броя нехидроксилни кислородни атоми, свързани с централния атом във всяка киселина. Броят хидроксилни групи не се взема предвид защото дисоциацията по първата степен е най-значима за силата на една киселина.

Структурните формули на киселините от условието с означени електронни ефекти в тях са:



Всички киселини от условието са оксокиселини. Оксокиселините са съединения, които могат да се получат от взаимодействие на киселинен оксид с вода или които съответстват на киселинен оксид. Такова съответствие съществува между перхлорната киселина и киселинния дихлорен хептаоксид, Cl_2O_7 , в който хлорът е във висшата си +7 степен на окисление. Азотистата киселина се получава чрез взаимодействие на киселинния N_2O_3 с вода. Фосфорната киселина е резултат от реакцията на киселинния дифосфорен пентаоксид P_2O_5 с вода. Реакцията между киселинния въглероден диоксид CO_2 с вода дава нетрайната въглеродна киселина.

Силата на една оксокиселина се определя от полярността на връзката O–H в хидроксилната група. Колкото тази връзка е по-полярна, съответно с по-ниска електронна плътност между двата атома, толкова по-силна е киселината, защото дисоциацията на H^+ е облекчена и съответният анион е стабилизирани. Полярността на връзката O–H зависи от следните фактори:

- от електроотрицателността на централния атом в киселината, атомния му радиус и степента му на окисление;
- от броя други атоми, способни да изтеглят или подават електронна плътност, с които е свързан централният атом.

Перхлорната киселина е най-силна от посочените. В нея централният хлорен атом е с по-малка електроотрицателност само от тази на азота и по-голяма от електроотрицателността на централните атоми в останалите дадени киселини ($\chi(\text{N}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{C}) > \chi(\text{P})$). Структурата на перхлорната киселина включва една хидроксилна група, свързана с хлорен атом, който е образувал ковалентни, полярни двойни връзки с още три кислородни атома. Те, като атоми на по-електроотрицателен от хлора елемент ($\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl})$), изтеглят електронна плътност от връзките с хлорния атом и понижават електронната плътност около него. Този ефект се предава по връзки като увеличава способността на хлорния атом да притегля електронна плътност (в конкретното съединение) от връзката Cl–OH. В резултат, полярността на връзката O–H в хидроксилната група се увеличава, тъй като в тази връзка електронната плътност е намалена в сравнение със същата връзка в останалите киселини.

Основният фактор, който определя перхлорната киселина като най-силна е броят на нехидроксилните кислородни атоми, с които е свързан централният атом чрез двойни, ковалентни полярни химични връзки. Хлорът в HClO_4 е свързан с три нехидроксилни кислородни атома, докато в останалите киселини всеки от централните им атоми е свързан само с един нехидроксилен кислороден атом. Влиянието на този кислороден атом в останалите киселини върху полярността на връзката O–H е много по-слабо, което води до по-трудното дисоцииране на H^+ от техните молекули. Затова HClO_4 е по-силна киселина от HNO_2 , H_3PO_4 и H_2CO_3 . Алтернативно разглеждане на стабилността на получения моноанион след дисоциацията на H^+ показва, че стабилизацията на ClO_4^- е най-голяма в сравнение с NO_2^- , H_2PO_4^- и HCO_3^- поради делокализация на отрицателния заряд върху четири кислородни атома в ClO_4^- в сравнение с два в останалите аниони.

Степента на окисление на централния атом в дадените киселини също може да се използва като критерий за преценка на относителната им киселинност. Тази степен на окисление зависи от броя нехидроксилни кислородни атоми – колкото броят им е по-голям, толкова по-висока е степента на окисление. Хлорният атом в перхлорната киселина е в най-висока степен на окисление +7, в сравнение с останалите централни атоми – фосфор +5, въглерод +4 и азот +3. Следователно, хлорът е свързан с най-голям брой нехидроксилни кислородни атоми. Те влияят най-силно върху полярността на връзката O–H в перхлорната киселина и тя се проявява като най-силната сред изброените в условието киселини.