

УДК 543

В. Ф. Зінченко¹, В. В. Менчук², Л. В. Садковська¹¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,
86, Люстдорфська дорога, Одеса, 65080, Україна, e-mail: vfzinchenko@ukr.net²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, 2 Дворянська вул.,
м.Одеса, 65026, Україна, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ТА СИЛА КИСЛОТ І ОСНОВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Запропоновано як параметр кислотності-основності оксидів та гідроксидів елементів величину електронегативності, розраховану з термохімічних даних. Встановлено характер впливу гідратації оксидів різного типу з перетворенням на гідроксиди на значення електронегативності. Виявлено наявність кореляції між величинами електронегативностей гідроксидів та відповідними константами дисоціації гідроксидів за кислотним та основним механізмами. Обґрунтовано поняття амфотерності за значенням електронегативності сполуки.

Ключові слова: амфотерність, електронегативність, гідратація, константи кислотності-основності

Питання щодо кислотно-основних властивостей сполук, зокрема, неорганічних, займає чільне місце у хімічній науці. Здебільшого при визначенні кислот та основ мають на увазі гідроксиди елементів або, у більш вузькому розумінні – їхні водні розчини. Окреме місце займають водні розчини безокисених сполук (HCl, HBr, HI, H₂S, NH₃ тощо). У випадку водних розчинів найбільше застосування має концепція Брьонстеда – Лоурі (Лаурі) [1]. В основі визначення кислотності-основності, запропонованого зазначеними авторами незалежно один від одного, лежить здатність до передачі (віддачі або прийняття) протона. Отже, кислота – це сполука-донор протона, а основа – це сполука-акцептор протона. Це визначення перегукується із теорією електролітичної дисоціації Арреніуса, згідно якої кислота – це речовина, що дисоціює у розчині з утворенням катіона H⁺, а основа – речовина, що дисоціює з утворення аніона OH⁻.

Важливим є встановлення взаємозв'язку між кислотно-основними властивостями вихідних сполук (кислот та основ) та їхніх водних розчинів, з якими найчастіше мають справу у своїй діяльності фахівці з неорганічної та аналітичної хімії. Звичайно, для визначення кислотно-основних властивостей конденсованих речовин (твердих або рідких) підхід за Брьонстедом-Лоурі є неприйнятним, оскільки при їх взаємодії одне з одним здебільшого ніякої передачі протонів не відбувається. У цьому випадку, якщо йдеться про оксигенвмісні кислоти або основи, застосовують концепцію Лукаса – Флуда [1]. За її визначенням, мірою прояву кислотності-основності є здатність до передачі (прийняття або віддачі) аніона O²⁻; за кислоту вважають речовину-акцептор йонів O²⁻, а основою – донор O²⁻. Це визначення є основою класифікації широкого кола оксигенвмісних сполук – від бінарних і складних оксидів до гідроксидів (кислот та основ) та оксигеновмісних солей. Відгалуженням концепції Лукаса – Флуда є концепція оксокислотності, яку широко застосовують до розчинів-розплавів галогенідних систем, що містять

окисигенвмісні сполуки. Для визначення вмісту йонів O^{2-} в них, а отже, їх кислотно-основних властивостей, широко застосовують метод вимірювання електрорушійних сил ланцюгів з кисневим електродом [2].

Очевидно, має бути певна кореляція між кислотно-основними характеристиками окисигенвмісних кислот і основ, з одного боку, та силою тих же сполук у водних розчинах – з іншого.

ОЦІНКА ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ

Нещодавно нами розроблено концепцію кислотності – основності, що базується на термохімічній шкалі т.зв. ефективної електронегативності оксидів [3-5]. Розглянемо взаємодію, що відбувається у парі оксидів елементів, які суттєво відрізняються за своїми кислотно-основними властивостями, наприклад, BaO та SO_3 . Згідно концепції Лукса – Флуда, суть взаємодії між ними має полягати у передачі йона O^{2-} від BaO (основи) до SO_3 (кислоти). В результаті такого процесу відбувається координація йону O^{2-} навколо позитивно зарядженого центру $S(VI)$ у «молекулі» SO_3 з утворенням складного аніона SO_4^{2-} з одночасним посиленням ступеня ковалентності зв'язків $S-O$ у згаданому йоні порівняно з таким же у SO_3 . Через різке зменшення поляризації йона Ba^{2+} у складному оксиді завдяки значно більшим розмірам йона SO_4^{2-} у порівнянні з O^{2-} (відповідно, 0,121 та 0,244нм) йонність зв'язків $Ba-O$ (точніше, $Ba-SO_4$) суттєво зростає [3]. Це має призвести до значного термічного ефекту ($-\Delta H_{утв.}^{\circ}$) згідно з відомим рівнянням Полінга:

$$I_{M-O} = 1 - e^{\Delta H_{утв.} / n}, \quad (1)$$

де I_{M-O} – йонність зв'язку, $\Delta H_{утв.}$ – ентальпія утворення одиничного зв'язку $Ba-SO_4$ (eB/ зв'язок), $n = 4 \div 5$.

Таким чином, чим сильнішим є ефект зміни йонності зв'язку за рахунок кислотно-основної взаємодії, тим більшим є термічний ефект останньої. Отже, його величина може слугувати мірою кислотно-основної взаємодії. Для стандартизації цього показника скористалися вельми вдалим прийомом, що використано Л. Полінгом [6] при розробці т.зв. термохімічної шкали електронегативностей елементів. Проте, при розробці концепції кислотності – основності виникли й певні відмінності. Оскільки при окисно-відновних реакціях відбувається передача електрона від відновника до окисника, енергетичний ефект розраховується саме на електрон. Натомість часткою, що переноситься у кислотно – основних реакціях, є йон O^{2-} , через що термохімічні розрахунки мають бути віднесені саме на цей йон. Як точку відліку запропоновано узяти оксид Сульфуру (VI), тобто SO_3 . Це пов'язано з тим, що термохімія сульфатів є найбільш дослідженою, а самі сполуки є вельми стабільними, а значення ентальпій утворення – надійними. Отже, значення електронегативності (χ) триоксиду сульфуру прийнято рівним 3,0, оскільки у цьому випадку шкала електронегативностей, за нашою оцінкою, має охоплювати все оксиди – як основні, так і кислотні – в області додатних значень. Звідси випливає наступна схема розрахунку значень електронегативності:

$$\chi = \chi_{\text{SO}_3} - \sqrt{\frac{\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}}{n \cdot 96485}} \quad (2)$$

де $\chi_{\text{SO}_3} = 3.0$, а значення $\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}$ (eV/O²⁻) = $\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}$ (Дж/моль O²⁻)/96485.

$\Delta H_{\text{утв., 298}}^{\circ}$, r – ентальпія утворення сульфату металу з оксиду металу та триоксиду Сульфуру, n – число йонів O²⁻, що беруть участь у одиничній кислотно-основній взаємодії, 96485 – перехідний коефіцієнт від Дж/моль до eV/O²⁻.

Розраховані таким чином значення χ оксидів металів виявилися цілком передбачуваними й такими, що узгоджуються із загальними уявленнями про кислотно-основні властивості оксидів елементів згідно з їхнім положенням у періодичній системі [3].

Дійсно, найнижчі значення χ (тобто найнижча кислотність, а отже – найвища основність) спостерігається для оксидів лужних і, далі, лужноземельних елементів (табл. 1). При цьому зростання порядкового номера призводить до того, що значення χ закономірно зменшуються.

Таблиця 1

Значення електронегативності основних та кислотних оксидів металів і неметалів, розраховані з термохімічних даних

Table 1

Values of electronegativity of basic and acidic oxides of metals and non-metals, calculated from thermochemical data

Основні оксиди		Кислотні оксиди	
Формула оксиду	χ , eV ^{1/2} /O ²	Формула оксиду	χ , eV ^{1/2} /O ²
Li ₂ O	0,97	SO ₃	3,00
Na ₂ O	0,65	N ₂ O ₅	2,87
K ₂ O	0,43	P ₂ O ₅	2,82
Rb ₂ O	0,39	Sb ₂ O ₅	2,55
Cs ₂ O	0,34	CrO ₃	2,51
Tl ₂ O	1,15	Cl ₂ O ₇	3,14
Ag ₂ O	1,41	Mn ₂ O ₇	2,86
MgO	1,42	CO ₂	2,43
CaO	1,07	B ₂ O ₃	2,35
SrO	0,90	SiO ₂	2,27
BaO	0,77		
H ₂ O	2,04	H ₂ O	1,77

До цієї групи оксидів металів примикають оксиди Талію(+1) Tl₂O, Аргентуму(+1) Ag₂O, а також, ймовірно, EuO. Третю позицію за основністю займають оксиди лантанідів у їхньому звичному ступені окиснення Ln(+3). Оксиди p- і d-металів, а також оксиди лантанідів у вищому ступені окиснення (+4) вже виявляють помітно виражені кислотні властивості.

Для оцінки електронегативності інших, крім SO_3 , оксидів неметалів проведено термохімічні розрахунки відповідних складних оксидів лужних металів та неметалів, як правило, у вищому ступені окиснення. Деякі з них представлено у табл. 1. Значення χ кислотних оксидів змінюються протилежним до основних оксидів чином, а саме: зі зростанням порядкового номера елемента у періоді значення електронегативності оксиду зростає, у той час, як у групі, навпаки, падає. Слід зазначити, що це стосується не тільки оксидів неметалів, але й оксидів металів у найвищих ступенях окиснення, що також відносяться до кислотних оксидів.

Крім оксидів з основними та кислотними властивостями, існує широке коло оксидів біфункціональної природи, т.зв. амфотерні оксиди. Вони володіють значеннями електронегативності, що примикають до середнього арифметичного значення $\bar{\chi} = 1,74 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$. До них відносяться оксиди складу BeO , ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 та ін. Через біфункціональну природу їм притаманні різні значення електронегативності залежно від природи оксиду – партнера. Так, Al_2O_3 має значення електронегативності 1,77 та 2,20 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$ для основної та кислотної функцій, відповідно, що свідчить про помітне переважання кислотних властивостей сполуки над основними.

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДИ

Загально відомим є той факт, що вода є амфотерним оксидом і гідроксидом водночас, оскільки проявляє як кислотні, так і основні властивості. За концепцією Брьонстеда–Лоурі про це свідчить схема автопротолізу молекули води:



тобто електролітичної дисоціації (за Арреніусом) з наступною гідратацією утворених іонів. Проте, частка йонізованих за зазначеним механізмом молекул становить незначну величину, й переважна частка води залишається у молекулярному стані.

З позицій концепції оксокислотності Лукса-Флуда суть кислотних властивостей води полягає у приєднанні йона O^{2-} молекулою води за схемою:



Натомість основні властивості, навпаки, полягають у віддачі йона O^{2-} молекулою води:



Першій зі схем відповідає значення електронегативності, що становить 1,77 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, другій – дещо більше значення (2,04 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$).

Проведемо оцінювання енергетичних балансів описаних вище схем основного й кислотного процесів за різницею електронегативностей води й найбільш кислотного (Cl_2O_7) та найбільш основного (Cs_2O) оксидів:

$\Delta\chi_1 = \chi_{\text{Cl}_2\text{O}_7} - \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 3,14 - 1,77 = 1,37 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, або, у перерахунку на енергію, біля 181 кДж/моль;

$\Delta\chi_2 = \chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{Cs}_2\text{O}} = 2,04 - 0,34 = 1,70 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, або, у перерахунку на енергію, біля 289 кДж/моль.

Таким чином, з енергетичної точки зору основні властивості H_2O майже у 1,6 рази поступаються кислотним. Ця властивість тісно пов'язана з характером перебудови структур при приєднанні чи, навпаки, віддачі йона O^{2-} . Так, у випадку кислотного оксиду SO_3 приєднання O^{2-} спричиняє суттєву перебудову з утворенням зародків йонної структури, а саме 2H^+ та SO_4^{2-} , що веде до суттєвих енергетичних витрат. Це проявляється, зокрема, у різкому зростанні температури кипіння (з 45 до 280°C). При приєднанні йона O^{2-} до молекули H_2O та наступного утворення гідроксиду металу з оксиду суттєвої зміни структури не відбувається. Так, наприклад, Na_2O сам по собі й продукт його гідратації, NaOH володіють йонним типом структури, і тому температури їхнього кипіння різняться не надто суттєво (1250 та 1380°C , відповідно). Причина цього явища, очевидно полягає в асиметрії розташування йонів H^+ та O^{2-} в структурі молекули води. Через це гідратація аніонів (наприклад, F^-) з розміром, співставним з таким для катіона (наприклад, Na^+) та однаковими за абсолютною величиною зарядами йонів, є суттєво більш виразною, ніж останнього.

ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ ГІДРОКСИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ ТА СИЛА КИСЛОТ І ОСНОВ

Оксиди елементів, особливо тих, що володіють високою (кислотні) або низькою (основні) електронегативністю, є схильними до взаємодії з водою з утворенням гідроксидів (кислот та основ). При цьому, чим вищою є різниця електронегативностей оксиду елемента й води за абсолютною величиною, тим більшим є енергетичний ефект такої взаємодії (природно, екзотермічної).

Виникає резонне запитання, як оцінити значення χ утворюваних сполук, тобто гідроксидів металів і неметалів та у який бік має змінюватися величина електронегативності при гідратації оксидів.

Розглянемо, чим механізм гідратації кислотних оксидів відрізняється від такого для основних оксидів. Складнішими є зміни у структурі при гідратації саме кислотних оксидів, які самі по собі володіють змішаною ковалентно-молекулярною структурою. При взаємодії з молекулами H_2O в них відбувається формування певної подібності до йонних структур типу аніонів SO_4^{2-} , NO_3^- тощо, з одного боку, та катіонів H_3O^+ – з іншого. Це має призводити до певного зменшення кислотності, а отже, й електронегативності завдяки зростанню заряду аніона. При цьому принципово молекулярно-ковалентна структура не змінюється. Відомо, що оксиди лужних і лужноземельних металів мають йонну структуру з домішкою молекулярної (перші) й ковалентної (другі) складових. При перетворенні на гідроксиди загальна структура стає домінуючою. Проте, заміна йона O^{2-} на OH^- має призводити до передбачуваного зростання кислотності, а отже – електронегативності через зменшення заряду аніона. Таким чином, в результаті гідратації значення електронегативностей кислотного й основного оксидів зближуються між собою, наближаючись до певних χ значень води.

Відомо також, що електронегативність елементів у сполуці наближаються одне до одного, тобто відбувається їх вирівнювання. Можна передбачити, що аналогічне явище має місце й у складних сполуках, що утворюються з простих

сполук. У першому наближенні можна вважати, що вирівнювання зводиться до усереднення, тобто набуття середньоарифметичного значення, тобто:

$$\chi_{AB} = (\chi_A + \chi_B)/2 \quad (6)$$

При утворенні HClO_4 значення електронегативності оцінено за схемою:

$$\chi_{\text{HClO}_4} = (\chi_{\text{Cl}_2\text{O}_7} + \chi_{\text{H}_2\text{O}})/2 \quad (7)$$

Отже, у випадку утворення NaOH маємо:

$$\chi_{\text{NaOH}} = (\chi_{\text{N}_2\text{O}} + \chi_{\text{H}_2\text{O}})/2 \quad (8)$$

Очевидно, при гідратації оксидів (як основних, так і кислотних) електронегативність, яку виявляє H_2O , має змінюватися у межах від 1,77 для найбільш кислотних (SO_3 , Cl_2O_7) оксидів до 2,04 для найбільш основних (K_2O , Cs_2O). У першому наближенні можна вважати, що значення $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ змінюється за лінійною залежністю із зміною електронегативності оксиду елементу:

$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = (1,77 + 0,27)/2,8 \times \chi_{\text{M}_x\text{O}_y}, \quad (9)$$

де 0,27 та 2,8 – відповідно, різниця електронегативностей води (кислотної та основної функцій) та оксиду певного елементу. При цьому вважаються, що електронегативність оксиду елементу у певному ступені окиснення є сталою, що є неточним у випадку оксидів, що володіють амфотерними властивостями.

Розраховані за наведеною вище схемою усереднені значення електронегативностей кислот та сильних (лугів) й середньої сили основ представлено у табл. 2. Їхні значення для першої групи сполук лежать у межах 1,92÷2,46, а для другої – 1,19 ÷ 1,73. Отже, значення електронегативностей основ є суттєво більшими, ніж такі для основних оксидів, а для кислот – помітно нижчими, ніж для кислотних оксидів. Для декількох основ вдалося одержати значення електронегативностей безпосередньо з термохімічних параметрів відповідних реакцій:



Розраховані з них значення електронегативностей NaOH та KOH становлять 1,25 та 1,35 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, тобто є достатньо близькими до усереднених значень (табл.2), що свідчить на користь вірності принципу усереднення.

При розчиненні гідрооксидів елементів у воді механізм прояву кислотно-основних властивостей кардинально змінюються, і концепція Лукса-Флуда цілковито втрачає сенс, оскільки йони O^{2-} зникають, поступаючи місцем йонам H_3O^+ та OH^- . Мірою кислотності-основності, згідно концепції Брьонстеда-Лоурі, набувають константи дисоціації за кислотним та основним механізмами:

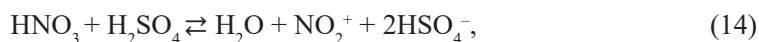
$$K_k = \frac{C_{\text{H}^+}^n \cdot C_{\text{A}^{n-}}}{C_{\text{H}_n\text{A}}} \quad (12)$$

та, відповідно,

$$K_o = \frac{C_{\text{OH}^-}^n \cdot C_{\text{M}^{n+}}}{C_{\text{M(OH)}_n}} \quad (13)$$

Очевидно, має спостерігатися певна кореляція між параметрами кислотності-основності сполук (гідроксидів елементів, зокрема) за концепцією Лукса – Флуда, з одного боку, та аналогічними параметрами відповідних водних розчинів за концепцією Брьонстеда-Лоурі. Дійсно, виявлено чітку кореляцію між значеннями електронегативностей гідроксидів та константами (точніше, їх логарифмічними значеннями $pK_k = -\lg K_k$ та $pK_o = -\lg K_o$) дисоціації за кислотним та основним механізмом у водних розчинах (табл. 2).

Отже, процес гідратації гідроксидів – як кислотних, так і основних не впливає суттєво на співвідношення їхніх кислотних та основних властивостей. Цікаво, що сольватація також не змінює принципово зазначених співвідношень при розчиненні кислотних гідроксидів одне в одному: так, кислота HNO_3 у розчині в H_2SO_4 поводить себе як слабка основа, дисоціюючи за схемою [1]:



у той же час, як HClO_4 у H_2SO_4 поводить себе подібно до слабкої кислоти:



Це явище цілком узгоджується зі співвідношеннями між їхніми електронегативностями.

Хоча подібні процеси у випадку розплавів сильних основ (тобто лугів) досі не виявлено, проте це аж ніяк не виключає можливість прояву кислотно-основних процесів, наприклад, у розчині – розплаві KOH у NaOH .

Проте, через значну різницю електронегативностей гідроксидів та води, що становить 0,85 та 0,62 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, відповідно для основних та кислотних гідроксидів вплив гідратації на кислотно-основні властивості має бути відчутним.

ВИСНОВКИ

1. Проведено оцінку електронегативностей оксидів елементів, значення якої лежать в межах $0,34 \div 3,14 \text{ eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$.

2. Електронегативність води як оксиду змінюється залежно від її кислотно-основної функції від 1,77 до 2,04 $\text{eV}^{1/2}/\text{O}^{2-}$, що узгоджується з її амфотерними властивостями. Запропоновано спосіб оцінки зміни електронегативності H_2O зі зміною кислотно-основних властивостей оксиду-партнера.

3. Значення електронегативностей гідроксидів елементів, розраховані як усереднені величини для води й відповідного оксиду, відрізняються одне від одного значно слабше, ніж у випадку оксидів, і виявляють якісну кореляцію із силою відповідних кислот й основ. Це надає можливість для оцінки констант кислотності (основності) за значеннями електронегативностей гідроксидів елементів, і навпаки.

Автори висловлюють подяку Ю.В. Зінченко за допомогу в оформленні статті.

Таблиця 2

Кореляція усереднених електронегативностей гідроксидів елементів
та констант їх дисоціації у водних розчинах

Table 2

Correlation of averaged electronegativities of hydroxides of elements
and constants of their dissociation in aqueous solutions

Формула гідроксиду	χ , eV ^{1/2} /O ²⁻	pK _к [7,8]	pK _о
Кислотні гідроксиди			
HClO ₄	2,46	~ -8	~22
H ₂ SO ₄	2,39	~ -3 (I ступінь)	~17
HNO ₃	2,33	-1,43	~15,43
HMnO ₄	2,33	?	?
H ₃ PO ₄	2,06	2,14 (I ступінь)	11,86
H ₂ Cr ₂ O ₇	2,28	?	?
H ₂ CrO ₄	2,17	-0,98 (I ступінь)	14,98
H ₂ CO ₃	2,13	6,37 (I ступінь)	7,63
H ₃ BO ₃	1,97	9,14	4,86
Основні й амфотерні гідроксиди			
LiOH	1,48	13,64	0,36
NaOH	1,39	14,18	-0,18
KOH	1,23	14,46	-0,46
RbOH	1,22	?	?
CsOH	1,19	?	?
TiOH	1,56	13,18	0,82
«AgOH»	1,37	11,99	2,01
Ca(OH) ₂	1,51	12,77	1,23 (II ступінь)
Sr(OH) ₂	1,44	13,17	0,83 (II ступінь)
Ba(OH) ₂	1,39	13,36	0,64 (II ступінь)
Be(OH) ₂	1,81	7,50	6,50
Mn(OH) ₂	1,68	10,59	3,41 (II ступінь)
Fe(OH) ₂	1,71	12,08	1,92
Ni(OH) ₂	1,75	10,92	3,08 (II ступінь)
Cu(OH) ₂	1,78	7,34	6,66 (II ступінь)
Zn(OH) ₂	1,75	9,12	4,88
Al(OH) ₃	1,87	5,87	8,13
Ga(OH) ₃	1,91	4,02	9,98
In(OH) ₃	1,85	5,12	8,88
Sc(OH) ₃	1,83	7,81	6,19

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Huheey J.E.* Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity. Third edition. New York: Harper & Row, Publishers, 1983. □ 889 p.
2. *Чергинец В.Л.* Химия оксосоединений в ионных расплавах. □ Харьков: Монокристаллы, 2004. □ 437 p.
3. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В.* Кислотно-основные свойства неорганических соединений: монография. Одесса: Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, 2016. – 144 с.
4. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В.* Влияние гидратации на основно-кислотные свойства оксидов элементов // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3(67). – С. 6-15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797).
5. *Зинченко В.Ф., Менчук В.В.* Амфотерність оксидних сполук як критерій й основа створення плівкоутворюючих матеріалів // Вісник ОНУ. Хімія. – 2020. – Т. 25, № 3(75). – С. 43-55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721).
6. *Pauling L.* The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry. Third edition. New York, Ithaca: Cornell University Press, 1960. – 655 p.
7. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Справочник по неорганической химии: Константы неорганических веществ / Ред. Р.А Лидин. М.: Химия, 1987. – 320 с.
8. *Gordon J.A., Ford R.A.* The chemist's companion. A handbook of practical data, techniques and references. A Willey-interscience publication, John Willey and Sons. New York – London – Sidney – Toronto, 1972. – 537 p.

Стаття надійшла до редакції 27.02.2022

V. F. Zinchenko¹, V. V. Menchuk¹, L. V. Sadkovska¹

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odessa, Ukraine, e-mail: vfinchenko@ukr.net

²I.I.Mechnikov Odessa national university, 2 Dvorianska Str., 65026, Odessa, Ukraine, e-mail: menchuk@onu.edu.ua

ELECTRONEGATIVITY AND STRENGTH OF ACIDS AND BASES IN AQUEOUS SOLUTIONS

Concepts of acidity-basicity for systems of different types are considered. The application of the parameter of effective electronegativity for estimating the acidity is proposed, the value of which is calculated from the thermochemical data of acid-base reactions in the condensed state (liquid, solid). The basis is the value of electronegativity of SO_3 , which should be equal to 3.00. Its values are in the range of $2.0 \div 3.1$ for acid oxides and $0.3 \div 1.6$ for oxides of basic nature. A significant group consists of oxides of bifunctional nature (amphoteric oxides) whose electronegativity values are $1.7 \div 1.9$. A characteristic feature of amphoteric oxides is the manifestation of two values of electronegativity, corresponding to acid and basic functions. It is shown that the behavior of water as a characteristic amphoteric oxide is similar. Some predominance of acidic properties of water over the basic ones is shown and the possible reason for such behavior is discussed. To take into account this phenomenon, a method of converting the electronegativity of water to its value for the oxide partner during hydration is proposed. The values of electronegativity of hydroxides of elements (acidic, basic and amphoteric) were carried out by averaging them for components on the principle of additivity, the correctness of which is confirmed by direct calculations for individual hydroxides. It is shown that in the formation of hydroxides of elements there is a convergence between the values of electronegativities of acidic and basic oxides, ie the reduction of the former and the growth of the latter. Instead, in the case of amphoteric hydroxides, no noticeable

changes in electronegativities compared to the original oxides occur. There is a qualitative correlation between the electronegativity of the hydroxides of the elements and the acidity (basicity) constants of their aqueous solutions, which is a reflection of their strength. This allows predicting the strength of acids and bases based on the electronegativity of hydroxides.

Key words: electronegativity, amphotericity, hydration, constants of acidity-basicity

REFERENCES

1. Huheey J.E. *Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity*. Third edition. New York, Harper & Row, Publishers. 1983, 889 p.
2. Cherginets V.L. *Khimiia oksosoiedineniy v ionnykh rasplavakh* [Chemistry of oxycompounds in ionic melts] Kharkiv, Monokristally. 2004, 437 p. (in Russian)
3. Zinchenko V.F., Menchuk V.V., Antonovich V.P., Timukhin Ie.V. *Kislотно-osnovnyie svoystva neorganicheskikh soiedineniy : monografiia* [Acid-basic properties of inorganic compounds : a monograph] Odessa, I.I. Mechnikov Odessa national university Publ. 2016, 144 p. (in Russian)
4. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Vliianie gidratatsii na osnovno-kislотnyie svoystva oksidov elementov* [The effect of hydration on the basic-acidic properties of oxides of elements] *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2018, vol. 23, no 3(67), pp. 6-15. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140797](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140797) (in Russian).
5. Zinchenko V.F., Menchuk V.V. *Amfoternist oksydneykh spoluk yak kryteriyi iy osnova stvorennia plivkoutvoriuiuchikh materialiv* [Amphotericity of oxide compounds as a criterion and the basis for the creation of film-forming materials]. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2020, vol.25, no 3(75), pp. 43-55. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).211721](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).211721) (in Ukrainian).
6. Pauling L. *The nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals-An introduction to modern structural chemistry*. Third edition. New York, Ithaca, Cornell University Press. 1960, 655 p.
7. Lidin R.A., Andreieva L.L., Molochko V.A. *Spravochnik po neorganicheskoy khimii: konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Directory on inorganic Chemistry: Constants of inorganic substances] Ed. R.A. Lidin. Moscow, Khimiia, 1987, 320 p. (in Russian)
8. Gordon J.A., Ford R.A. *The chemist's companion*. A handbook of practical data, techniques and references. A Willey-interscience publication, John Willey and Sons. New York – London – Sidney – Toronto, 1972, 537 p.