

TEORIE KWASÓW I ZASAD.

Teoria Arrheniusa (nagroda Nobla 1903 r).

Kwas – każda substancja, która dostarcza jony H^+ do roztworu.



Zasada – każda substancja, która dostarcza jony OH^- do roztworu.



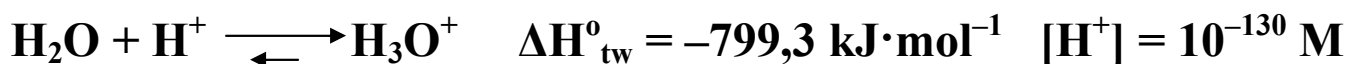
Reakcja zobojętnienia kwas + zasada = woda + sól



$$\Delta H^0 = -52,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Braki teorii Arrheniusa:

1. Brak wyjaśnienia roli wody w procesie dysocjacji
2. Sole powinny mieć zawsze odczyn obojętny
3. Dlaczego amoniak, NH_3 , jest zasadą?
4. Wolny proton H^+ jest niezwykle reaktywny, reaguje on z wodą



Teoria Brønsted'a – Lowry'ego (nagroda Nobla 1923 r).

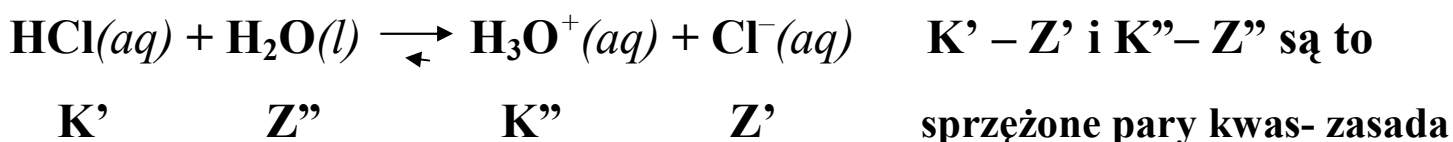
Kwas jest to substancja, z której proton może zostać usunięty. Jest to donor protonu. Utrata protonu to deprotonowanie.

Zasada jest to substancja zdolna do oderwania i związania (zaakceptowania) protonu z kwasu. Jest to akceptor protonu.

Definicje te są ogólne i dotyczą wszelkich roztworów *protycznych*, tzn. nie muszą odnosić się do roztworów wodnych (np. roztwory w ciekłym amoniaku, popatrz teoria rozpuszczalnikowa, będąca odmianą teorii Brønsteda).

Teoria ta dobrze tłumaczy reakcje kwasowo-zasadowe jako polegające na konkurowaniu o proton przez dwie zasady.

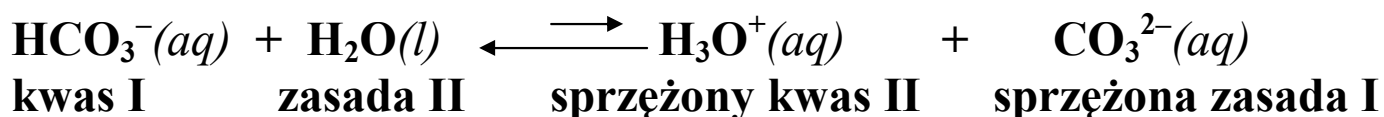
Mocny kwas chlorowodorowy (solny) HCl.



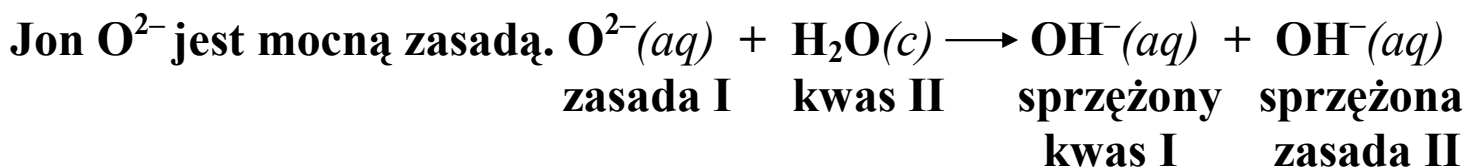
HCl(aq) jest mocniejszym kwasem niż H₃O⁺(aq), a H₂O(l) mocniejszą zasadą niż Cl⁻(aq), dlatego równowaga reakcji ustala się po stronie produktów. H₃O⁺ jest to najsilniejszy kwas w roztworze wodnym.

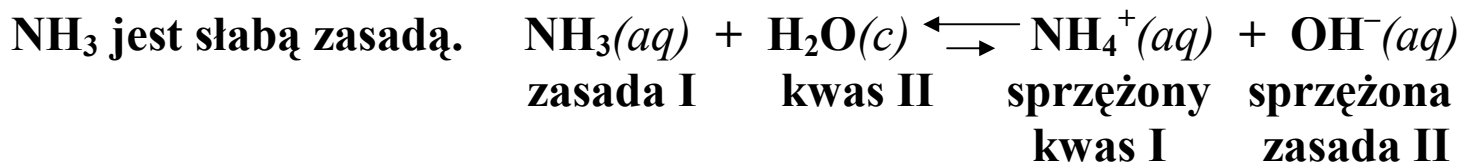
Mocny kwas ulega we wodzie całkowicie deprotonowaniu z wytworzeniem jonów oksoniowych (hydronowych) H₃O⁺. Innymi słowami, mocny kwas jest całkowicie zjonizowany w roztworach wodnych.

Jon wodorowęglanowy jest słabym kwasem, jon H₃O⁺ jest dość silnym kwasem a jon węglanowy CO₃²⁻ jest dość silną zasadą, zatem równowaga poniższej reakcji leży po lewej stronie.



Kwas oddaje proton i przechodzi w sprzężoną zasadę tego kwasu, zasada przyłącza proton i przechodzi w sprzężony kwas tej zasady.



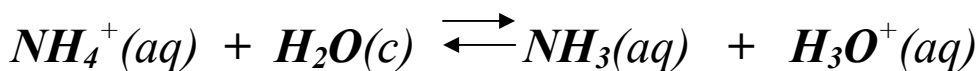
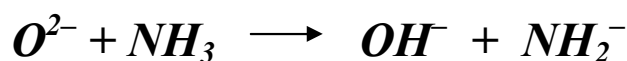


Mocne zasady reagują z wodą całkowicie dając jony wodorotlenkowe (hydroksylowe) OH^- . $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$

Inaczej, mocna zasada jest we wodzie całkowicie sprotonowana. Słaba zasada jest we wodzie tylko częściowo sprotonowana.

OH^- jest to najsilniejsza zasada w roztworze wodnym.

Podaj kwas i zasadę, oraz sprzężony kwas i sprzężoną zasadę w poniższych równaniach reakcji.



Wskaż substancję, która może być: a) kwasem Brønsted'a b) zasadą Brønsted'a c) kwasem i zasadą Brønsted'a. Podaj odpowiednio sprzężony kwas lub zasadę.



a) Definicja Brønsted'a – Lowry'ego:

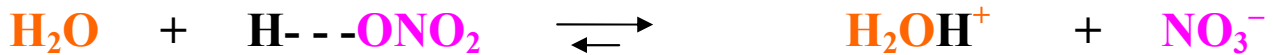
Kwas jest to substancja z której proton może zostać usunięty. Jest to donor protonu. Utrata protonu to deprotonowanie. Po oderwaniu protonu otrzymujemy z kwasu sprzężoną zasadę. Im mocniejszy kwas tym słabsza sprzężona z nim zasada.

Zasada jest to substancja zdolna do oderwania protonu z kwasu i jego zaakceptowania. Jest to akceptor protonu. Po zaakceptowaniu protonu

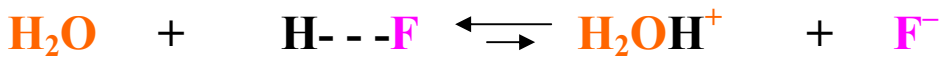
zasada przechodzi w sprzężony z nią kwas. Im silniejsza zasada, tym słabszy sprzężony z nią kwas.

W świetle teorii Brønsted'a zawsze jest rywalizacja różnych zasad o proton.

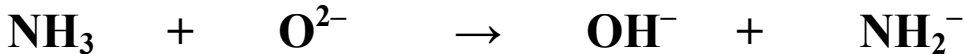
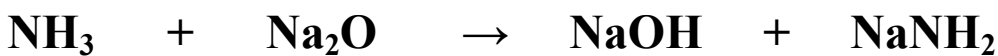
W roztworze wodnym silnego kwasu azotowego (V) o proton rywalizuje jon NO_3^- i woda H_2O ; wygrywa woda. Woda jest silniejszą zasadą niż NO_3^- .



W roztworze wodnym słabego kwasu fluorowodorowego o proton rywalizuje jon F^- i woda H_2O . Wygrywa F^- , który jest silniejszą zasadą niż woda.



Jon tlenkowy O^{2-} - bardzo silna zasada.

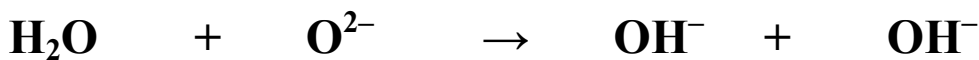
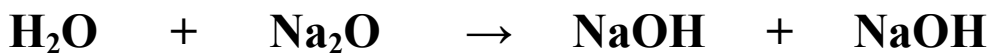


kwas 1

zasada 2

kwas 2

zasada 1



kwas 1

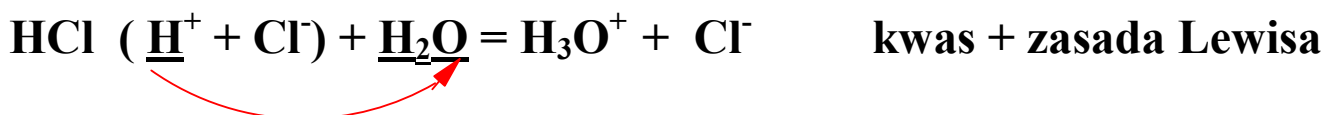
zasada 2

kwas 2

zasada 1

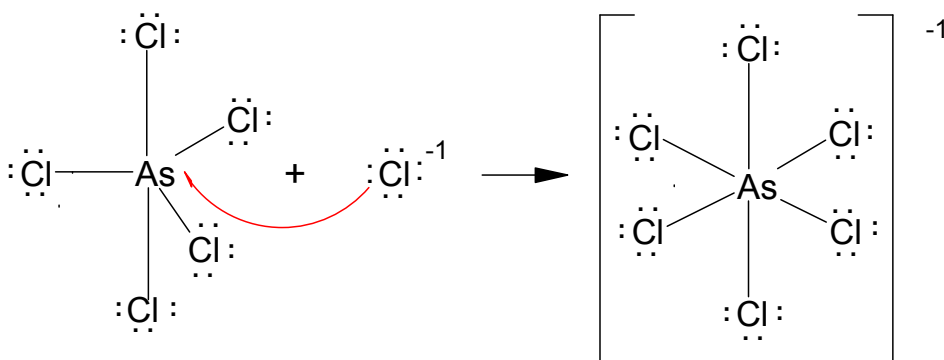
b) Definicja Lewisa:

Kwas jest to akceptor pary elektronowej, zasada jest donorem pary elektronowej. Proton można uważać za akceptor pary elektronowej a aniony OH^- , HSO_4^- , Cl^- za donory pary elektronowej.

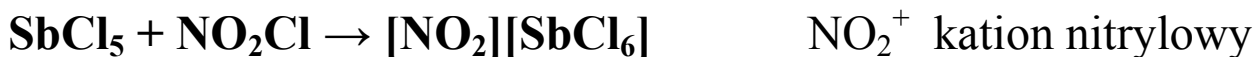


$\text{AsCl}_5 + \text{Cl}^- = \text{AsCl}_6^-$ AsCl_5 to bardzo silny kwas Lewisa. Ma on tendencję do przyłączenia par elektronowych (tu: związanych z jonem Cl^-).

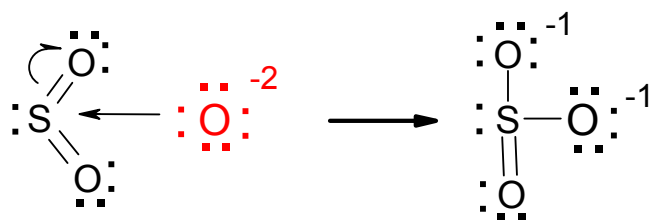
$\text{AsCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AsCl}_4^-$ AsCl_3 jest słabszym kwasem Lewisa. Typowe właściwości dla halogenków pierwiastków trzeciego i wyższych okresów, możliwe przez rozszerzenie oktetu.



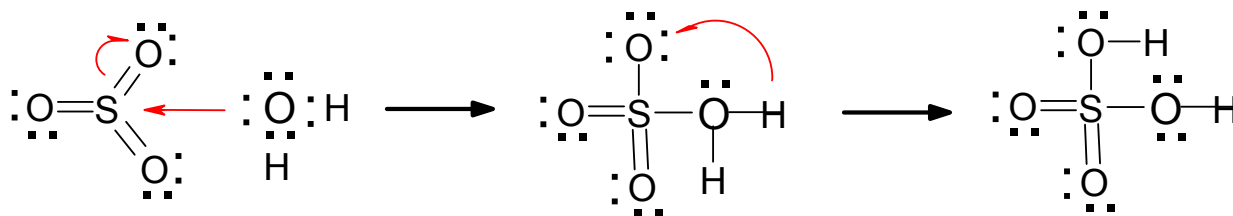
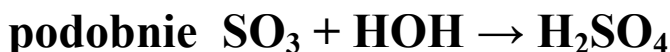
Kwasy Lewisa często generują nietypowe kationy:



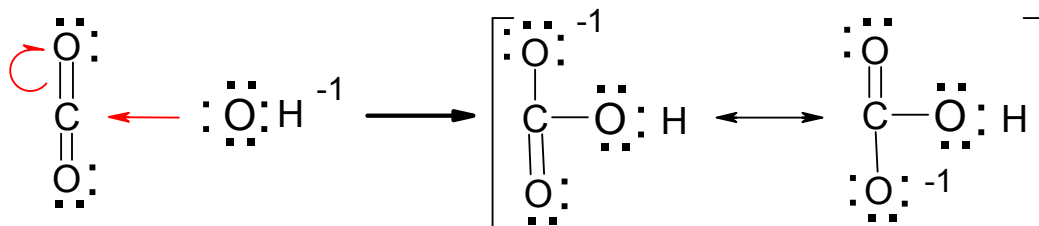
Tlenki niemetalu, szczególnie na wyższych stopniach utlenienia.



Najbardziej prawdopodobna struktura Lewisa dla SO_3^{2-} .



Także tlenki pierwiastków niemetalicznych II okresu

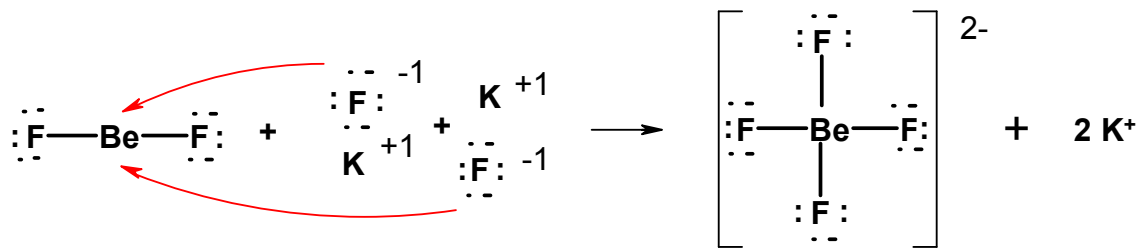


Reguła oktetu musi tutaj być spełniona.

Podobnie typowe kwasy Lewisa, to związki pierwiastków II - grupy,

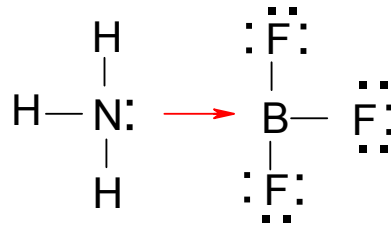
Np. BeF_2 i związki pierwiastków III – grupy, np. BF_3 lub AlCl_3 .

$\text{BeF}_2 + 2\text{KF} \rightarrow \text{K}_2[\text{BF}_4]$ w II okresie spełniona jest reguła oktetu.



Podobnie $\text{H}_3\text{N:} + \text{BF}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{N:BF}_3$ Spełniona jest reguła oktetu.

$(\text{H}_3\text{N—BF}_3)$



Dla glinu (III okres) nie musi być spełniona reguła oktetu. Dlatego możliwa jest reakcja



Jon $[\text{AlH}_4]^-$ spełnia regułę oktetu, jon wodorokowy H^- jest ligandem

Kationy metali są kwasami Lewisa, w roztworze wodnym zawsze hydratowane: $[\text{Al(OH}_2)_6]^{3+}$, $[\text{Be(OH}_2)_4]^{2+}$, $[\text{Na(OH}_2)_4]^+$.

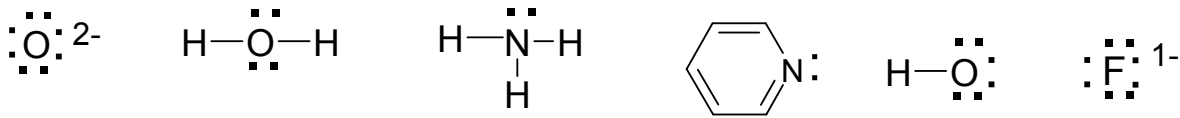
Kationy lub metale bloku *d* są często efektywnymi kwasami Lewisa.



Dysocjacja elektrolityczna tych kompleksów:



Zasady Lewisa - musi być wolna para elektronowa.



c) Definicja rozpuszczalnikowa (tylko dla rozpuszczalników ulegających autodysocjacji): Substancja, która zwiększa stężenie kationów odpowiadających rozpuszczalnikowi, to kwas; substancja, która zwiększa stężenie anionów odpowiadających rozpuszczalnikowi, to zasada.

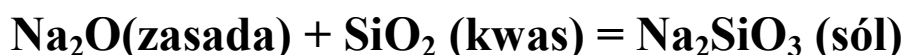


NH_4^+Cl^- - kwas, Na^+NH_2^- - zasada



d) Definicja Luxa – Flooda (dla tlenkowych układów bezwodnych):

Kwas jest to akceptor jonu tlenkowego, zasada jest to donor jonu tlenkowego.



jonowo $O^{2-} + Al_2O_3 = 2 AlO_2^-$ (sól)

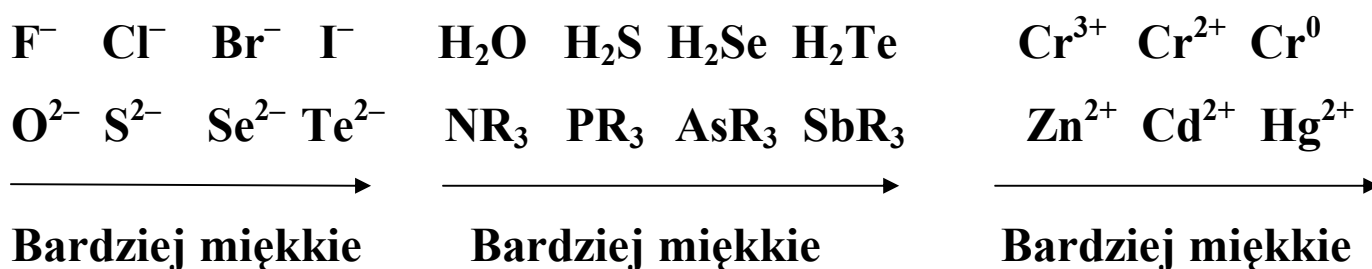
e) Koncepcja twardych i miękkich zasad i kwasów.

Twarde kwasy: małe, słabo polaryzowalne kationy, np. jony litowców, berylowców, Al^{3+} , jony lżejszych metali przejściowych na wysokich stopniach utlenienia, np. Ti^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

Miękkie kwasy: duże, dobrze polaryzowalne kationy, np. jony cięższych metali przejściowych szczególnie na niskich stopniach utlenienia, np. Pt^{2+} , Pt , Cu^+ .

Twarde zasady: małe, słabo polaryzowalne aniony, np. jony O^{2-} , F^- , N^{3-} małe cząsteczki będące zasadami Lewisa H_2O , NH_3 .

Miękkie zasady: duże, dobrze polaryzowalne aniony, np. jony Se^{2-} , I^- , duże cząsteczki będące zasadami Lewisa AsH_3 .



Twarde kwasy reagują chętnie z twardymi zasadami, miękkie kwasy z miękkimi zasadami. Twarde zasady dają z twardymi kwasami bardziej trwałe związki niż z miękkimi kwasami. Miękkie zasady dają z miękkimi kwasami bardziej trwałe związki niż z twardymi kwasami.

Bardziej trwałe jest AlF_6^{3-} niż $AlCl_6^{3-}$, bardziej trwałe jest HgI_4^{2-} niż $HgCl_4^{2-}$.

