

PODSTAWY CHEMII

Praca zbiorowa pod kierunkiem
prof. dr. hab. Mikołaja Tarasiewicza



BIAŁYSTOK 1998

Zespół autorski

prof. dr hab. HELENA PUZANOWSKA-TARASIEWICZ (rozdziały 10, 12, 13)

prof. dr hab. MIKOŁAJ TARASIEWICZ (rozdziały 1, 3, 4)

dr SŁAWOMIR GRABOWSKI (rozdział 5)

mgr ALINA GRUDNIEWSKA (rozdział 4)

dr JADWIGA JAROSZYŃSKA-TURULSKA (rozdział 6)

dr JOANNA KARPIŃSKA (rozdział 7)

dr EWA KLESZCZEWSKA (rozdział 1)

dr ANATOL KOJŁO (rozdział 9)

mgr LUDMIŁA KUŹMICKA (rozdział 2)

dr JACEK MICHAŁOWSKI (rozdział 3)

dr WIESŁAWA MISIUK (rozdział 8)

dr BARBARA STARCZEWSKA (rozdział 12)

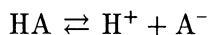
dr ELŻBIETA WOŁYNIEC (rozdziały 10, 11)

Rozdział 9

Kwasy i zasady

9.1. Teoria Arrheniusa

Teoria dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa (1887) stała się podstawą pierwszej naukowej teorii kwasów i zasad. Arrhenius założył, że kwasy (HA) dysocjują w roztworze wodnym, odszczepiając jony wodorowe zgodnie z równaniem:



Jony H^+ są odpowiedzialne za znane od dawna i nazywane kwasowymi takie właściwości ich roztworów wodnych, jak kwaśny smak, barwienie niektórych barwników roślinnych i wydzielanie wodoru w reakcji z metalami. Zgodnie z tą definicją kwasami są np. HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , ale także jony A^- zawierające wodór zdolny do dysocjacji, a więc również HSO_4^- czy też H_2PO_4^- . Natomiast zasadom Arrhenius przypisał wzór ogólny MeOH , a jony OH^- powstające w wyniku dysocjacji:



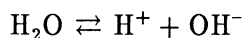
są, jak stwierdził, odpowiedzialne za właściwości zasadowe roztworów, takie jak: inna niż w przypadku kwasów zmiana barwy niektórych barwników roślinnych, gorzki smak czy też zobojętnianie kwasów prowadzące do powstania soli.

Teoria Arrheniusa w wielu przypadkach nie potrafi jednak wyjaśnić, dlaczego liczne związki w roztworach wodnych przejawiają typowe właściwości kwasowe lub zasadowe, a nie zawierają jonu wodorowego bądź wodorotlenowego. Przykładem mogą być roztwory wielu soli wykazujące typowe właściwości kwasowe (np. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3) i wiele soli wykazujących typowe właściwości zasadowe (np. Na_2S , K_2CO_3). Typowe właściwości kwa-

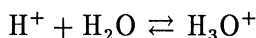
sowe przejawiają także wodne roztwory CO_2 , a zasadowe – roztwory NH_3 . Początkowo zakładano, że CO_2 i NH_3 reagują z wodą, tworząc odpowiednio kwas węglowy (H_2CO_3) i wodorotlenek amonu (NH_4OH). Okazało się jednak, że tylko niecałe 1% CO_2 przekształca się w H_2CO_3 , a w roztworach wodnych amoniaku w ogóle nie stwierdzono obecności cząsteczek NH_4OH . Większość opisanych tu zjawisk można jednak wytłumaczyć na podstawie dysocjacji wody.

9.2. Dysocjacja wody

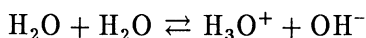
Na podstawie bardzo dokładnych pomiarów elektrycznych stwierdzono, że czysta woda w bardzo niewielkim stopniu przewodzi prąd elektryczny. Jest to dowód na nieznaczną, jednak istotną, dysocjację wody, która przebiega według równania:



Jon H^+ jest cząstką bardzo małą i obdarzoną ładunkiem elektrycznym – nie może zatem, ze względów energetycznych, istnieć samodzielnie. Reaguje on z polarnymi cząsteczkami wody będącymi w ogromnym nadmiarze i ulega uwodnieniu, w wyniku czego powstaje *jon hydroniowy*:



Bardziej poprawny zapis dysocjacji wody opisuje zatem następujące równanie:



Woda jest słabym elektrolitem, o czym świadczy fakt, że z każdych 554 milionów cząsteczek wody tylko jedna jest zdysocjowana. Wynika stąd, że *stopień dysocjacji* wody definiowany jako stosunek cząsteczek zdysocjowanych do ogólnej liczby cząsteczek wynosi:

$$\alpha = \frac{1}{5,54 \cdot 10^8} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

Reakcję dysocjacji wody możemy scharakteryzować za pomocą wyrażenia na stałą równowagi:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{lub} \quad K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Niewielki stopień dysocjacji pozwala założyć, że stężenie wody jest stałe

($55,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i można je uwzględnić w wartości stałej K_w . Wyrażenie na stałą reakcji dysocjacji wody przyjmuje wtedy postać:

$$K_w = K'[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

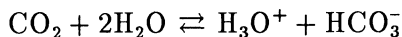
lub

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

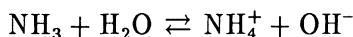
i nosi nazwę *iloczynu jonowego wody*. Wartość tego iloczynu w temperaturze 25°C wynosi 10^{-14} , a stężenie jonów hydroniowych w czystej wodzie jest równe stężeniu jonów wodorotlenowych i wynosi $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztwory, w których $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ nazywamy obojętnymi, natomiast te, w których $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ – kwaśnymi, a te, w których $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ – roztworami zasadowymi. Stężenia jonów hydroniowych zmieniają się zwykle w bardzo szerokim zakresie, wygodniej jest wtedy posługiwać się wartościami ujemnego logarytmu stężenia tych jonów, oznaczanego jako pH ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$). Pojęcie to wprowadził do powszechnego użytku w 1909 roku duński uczony Sørensen. W podobny sposób można także wyrażać stężenie jonów wodorotlenowych, $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$, a także stężenia dowolnych innych jonów lub wartości różnych wielkości, jak np. iloczynu jonowego wody $\text{p}K_w = -\log K_w$. Równanie wyrażające w formie logarytmicznej iloczyn jonowy wody przybiera zatem następującą postać:

$$\text{p}K_w = \text{pOH} + \text{pH}$$

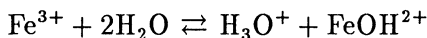
Posługując się wykładnikiem jonów wodorowych możemy powiedzieć, że roztwory, dla których $\text{pH} = 7$, są obojętne. W roztworach kwaśnych $\text{pH} < 7$, natomiast w zasadowych $\text{pH} > 7$. Stan równowagi między jonami hydroniowymi i hydroksylowymi w czystej wodzie, opisany za pomocą iloczynu jonowego wody, może się zmieniać przez dodawanie do wody innych substancji. Jeśli wprowadzona do wody substancja zwiększy w niej stężenie jonów hydroniowych (wtedy stężenie jonów hydroksylowych zmniejsza się tyle samo razy), to substancję taką nazywamy kwasem, a jeżeli zwiększa w niej stężenie jonów hydroksylowych (wtedy stężenie jonów hydroniowych zmniejsza się tyle samo razy), to substancję taką nazywamy zasadą. W ten sposób uogólniliśmy definicję Arrheniusa, tak że możliwe jest już wytłumaczenie kwasowych i zasadowych właściwości tych substancji, które zgodnie z pierwotnymi definicjami nie zaliczają się do tych kategorii związków. Można zatem powiedzieć, że wspomniany wcześniej ditlenek węgla CO_2 jest kwasem, ponieważ wprowadzony do wody zwiększa w niej stężenie jonów hydroniowych w stosunku do ich stężenia w czystej wodzie:



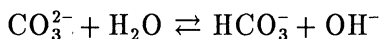
Podobnie wprowadzony do wody amoniak powoduje wzrost stężenia jonów hydroksylowych – jest zatem zasadą:



Kwasowe właściwości roztworów soli żelaza (III) można wytłumaczyć wzrostem stężenia jonów hydroniowych zgodnie z reakcją:



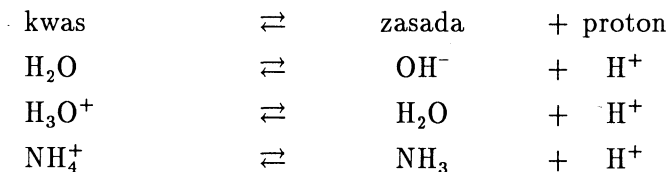
natomiast zasadowe właściwości roztworów węglanów wzrostem stężenia jonów hydroksylowych w wyniku reakcji:

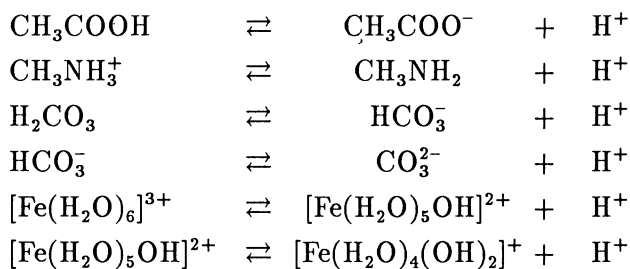


We wszystkich wymienionych przypadkach następuje odpowiednie, zgodne z regułą przekory Le Chateliera i Brauna, przesunięcie równowagi dysocjacji wody.

9.3. Teoria protonowa Brönsteda i Lowry’ego

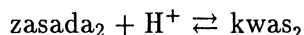
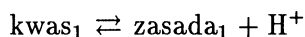
Teoria kwasów i zasad Arrheniusa ogranicza się tylko do roztworów wodnych i nie wyjaśnia wielu faktów związanych z równowagami kwasowo-zasadowymi w rozpuszczalnikach niewodnych. Okazuje się, że substancje będące według teorii jonowej kwasami lub zasadami, w innych rozpuszczalnikach mogą zmieniać swój charakter nawet na przeciwny, co jest sprzeczne z założeniami Arrheniusa. Te zjawiska i szereg innych związanych z układami kwasowo-zasadowymi w różnych rozpuszczalnikach protonowych (np. w H_2O , NH_3 , CH_3OH , CH_3COOH itp.) w sposób jednolity interpretuje inna powszechnie dziś stosowana teoria, zaproponowana w 1923 roku niezależnie przez dwóch uczonych: Brönsteda i Lowry’ego. W teorii tej, zwanej też protonową, kwas definiuje się jako substancję, która jest donorem protonów, natomiast zasadę jako substancję będącą ich akceptorem. Zgodnie z tą definicją dowolny kwas po oddaniu protonu staje się zasadą zdolną do jego przyłączenia w reakcji odwrotnej. Taki układ nazywa się sprzężoną parą kwasu i zasady. Przykłady takich par ilustrują następujące równania:



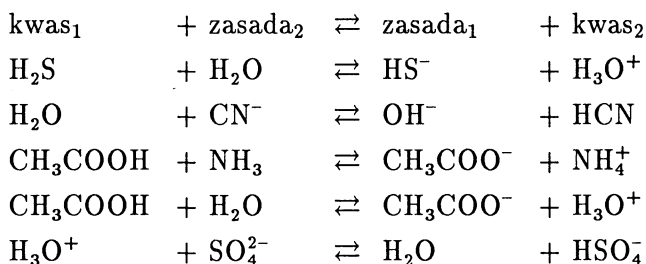


Przedstawione przykłady świadczą o tym, że zgodnie z teorią protonową, kwasami i zasadami mogą być zarówno cząsteczki obojętne, jak i obdarzone ładunkiem – kationy lub aniony. Wśród przytoczonych przykładów znajdujemy także takie, w których dana substancja może być rozpatrywana jako donor bądź akceptor protonów; takie substancje nazywamy *amfiprotycznymi*.

Teoria Brönsteda i Lowry'ego zakłada, że reakcje między kwasami i zasadami polegają na przeniesieniu protonu z cząsteczki kwasu do cząsteczki zasady. Odszczepienie protonu jest możliwe jedynie wtedy, gdy w układzie istnieje akceptor (zasada) zdolny do jego przyjęcia:



Obie reakcje zachodzą łącznie, a proton przechodzi od kwasu₁ do zasady₂, zgodnie z równaniem:



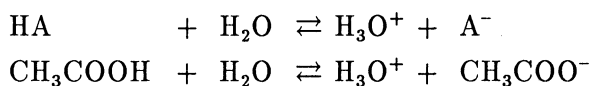
Przytoczone przykłady reakcji między sprzężonymi parami kwas-zasada pokazują, że rozpuszczalnik (w tym przypadku woda) w tych reakcjach może spełniać funkcję zarówno akceptora, jak i donora protonów (jest rozpuszczalnikiem amfiprotycznym). W reakcjach tych obowiązuje także ogólna reguła, według której w pierwszej kolejności reagują ze sobą najmocniejszy w danych warunkach kwas z najmocniejszą zasadą (np. jeśli w roztworze wodnym kwasu octowego znajduje się amoniak, to przeniesienie protonu następuje na cząsteczkę amoniaku, który jest silniejszym akceptorem pro-

tonów niż woda). Reakcje takie przebiegają zawsze w kierunku utworzenia słabszego kwasu i słabszej zasady.

9.3.1. Stałe dysocjacji sprzężonego kwasu i zasady

Zdolności donorowo-akceptorowe sprzężonych par kwas-zasada, czyli ich moc, można porównywać jedynie względem określonego rozpuszczalnika, w którym ustala się stan równowagi charakteryzującej reakcję przebiegającą między kwasem (zasadą) a cząsteczkami tego rozpuszczalnika.

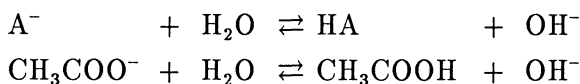
Jeżeli kwas HA (np. CH_3COOH) znajduje się w roztworze wodnym, to między kwasem a wodą przebiegnie reakcja:



i ustali się stan równowagi, który jest miarą zdolności tego kwasu do oddawania protonów cząsteczkom wody. Stan tej równowagi opisuje *stała dysocjacji kwasowej* (K_a):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{lub} \quad K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla dowolnej zasady, w tym również dla zasady anionowej A^- sprzężonej z kwasem HA. W tym przypadku stan równowagi w roztworze wodnym zasady A^- opisuje równanie:



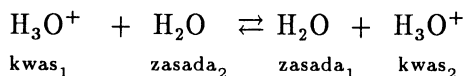
oraz *stała równowagi zasadowej* (K_b):

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \text{lub} \quad K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Łatwo zauważyć, że iloczyn stałej dysocjacji kwasu i stałej dysocjacji sprzężonej z nim zasady jest wielkością stałą, równą iloczynowi jonowemu wody:

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

Najsilniejszym donorem protonów, czyli najmocniejszym kwasem w roztworze wodnym jest jon hydroniowy. Wynika to z następującej równowagi:

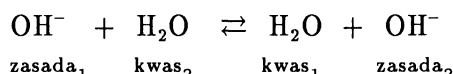


opisanej za pomocą stałej dysocjacji:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_2\text{O}] = 55,4$$

Stężenie wody (zasady₂) jako rozpuszczalnika jest w tym przypadku praktycznie stałe i zawarte w wartości stałej dysocjacji. Wartość stałej dysocjacji zasady H_2O sprzężonej z kwasem H_3O^+ obliczonej na podstawie zależności $K_a \cdot K_b = K_w$ wynosi $1,8 \cdot 10^{-16}$. Woda jest zatem najsłabszą zasadą, jaka może istnieć w środowisku wodnym.

Równowaga reakcji dysocjacji jonu OH^- przedstawiona za pomocą równania:



wskazuje na jon OH^- jako na najmocniejszą zasadę, jaka może istnieć w roztworze wodnym. Stała równowagi powyższej reakcji, wobec stałości stężenia wody (kwas₂) występującej w roli rozpuszczalnika, wynosi:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_2\text{O}] = 55,4$$

Cząsteczka wody jest w tym przypadku kwasem sprzężonym z zasadą OH^- , najsłabszym ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$) jaki może istnieć w środowisku wodnym. W tabeli 9.1 podano kilka wartości stałych dysocjacji kwasów K_a i stałych dysocjacji sprzężonych z nimi zasad K_b . Wartości tych stałych zawarte są w przedziałach $55,4$ - $1,8 \cdot 10^{-16}$, a iloczyny obu stałych dla każdej sprzężonej pary kwas-zasada są oczywiście równe iloczynowi jonowemu wody $K_w = 10^{-14}$.

Tabela 9.1. Stałe dysocjacji niektórych kwasów i sprzężonych zasad

Kwas	Stała dysocjacji kwasu, K_a	Sprzężona zasada	Stała dysocjacji zasady, K_b
H_3O^+	55,4	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
HSO_4^-	$1,2 \cdot 10^{-2}$	SO_4^{2-}	$8,3 \cdot 10^{-13}$
HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	NO_2^-	$2,5 \cdot 10^{-11}$
CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	CH_3COO^-	$5,9 \cdot 10^{-10}$
NH_4^+	$5,9 \cdot 10^{-10}$	NH_3	$1,7 \cdot 10^{-5}$
HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$	CN^-	$2,5 \cdot 10^{-5}$
H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	OH^-	55,4

9.3.2. Kwasy i zasady w rozpuszczalnikach niewodnych

Największą zaletą teorii protonowej jest jednakowe traktowanie układów kwasowo-zasadowych zarówno w wodzie, jak i w rozpuszczalnikach niewodnych (wiele cieczy organicznych i nieorganicznych). Rozpuszczalniki, ze względu na właściwości donorowo-akceptorowe, dzielą się na dwie grupy: rozpuszczalniki *aprotyczne (bierne)* i *protonowe (czynne)*. Rozpuszczalniki aprotyczne, do których zalicza się np. węglowodory alifatyczne i ich fluorowcopochodne, ciekły SO_2 i N_2O_4 , nie są zdolne do reakcji z protonem. Rozpuszczalniki protonowe mogą natomiast przyłączać bądź oddawać protony i dzielą się na:

1) *rozsuszczałniki zasadowe* (protono-akceptorowe), które łatwo przyłączają protony, np. dimetyloformamid, pirydyna, ketony i eter;

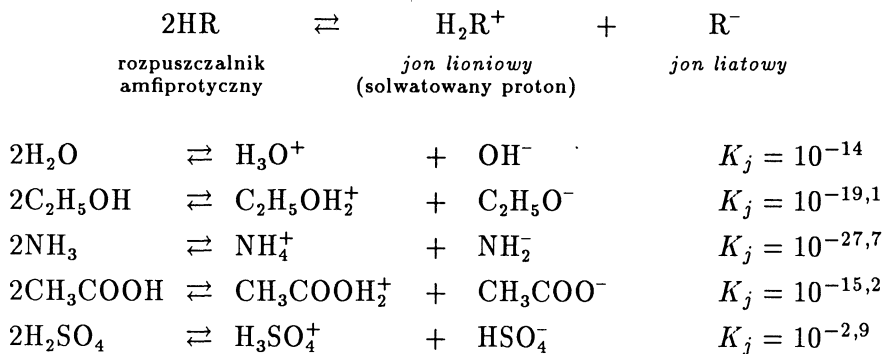
2) *rozsuszczałniki amfiprotyczne* (amfoteryczne) mające zróżnicowane właściwości donorowo-akceptorowe, które z kolei wygodnie jest porównać pod tym względem z wodą, dzieląc je na trzy grupy:

a) *rozsuszczałniki* o właściwościach donorowo-akceptorowych podobnych do wody (H_2O i alkohole alifatyczne);

b) *rozsuszczałniki protonogenne*, które w porównaniu z wodą są mocniejszymi kwasami, ale słabszymi zasadami (np: CH_3COOH , HCOOH , H_2SO_4 , HClO_4);

c) *rozsuszczałniki protonofilne*, które w porównaniu z wodą są mocniejszymi zasadami, ale słabszymi kwasami (np: ciekły amoniak, etylenodiamina).

Rozpuszczalniki amfiprotyczne, podobnie jak woda, ulegają *autodysocjacji* przebiegającej według następujących równań:

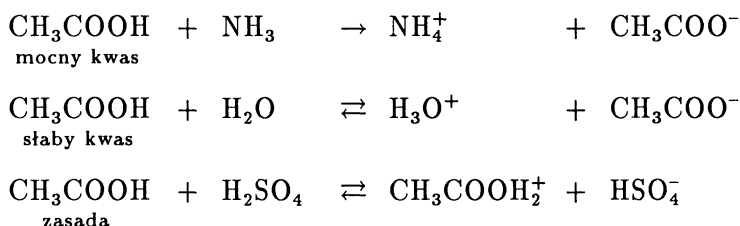


Podobnie jak w przypadku wody, iloczyn stężeń jonów, na które dysocjuje dany rozpuszczalnik niewodny, są w danej temperaturze wielkościami stałymi (wartości iloczynów jonowych K_j podano dla temperatury 25°C).

Kwasem w rozpuszczalniku niewodnym amfiprotycznym jest ta substancja, która po rozpuszczeniu zwiększa w nim stężenie jonów lioniowych H_2R^+ (jest ich nadmiar w stosunku do jonów liatowych HR^-). Jeśli zaś substancja rozpuszczona powoduje wzrost stężenia jonów liatowych, których jest nadmiar w stosunku do jonów lioniowych, to będzie ona miała charakter zasady.

Przez analogię do układów kwasowo-zasadowych w roztworach wodnych stwierdzono, że najmocniejszym kwasem jaki może być obecny w roztworze rozpuszczalnika niewodnego jest solwatowany proton (jon lioniowy), zaś najmocniejszą zasadą – jon liatowy.

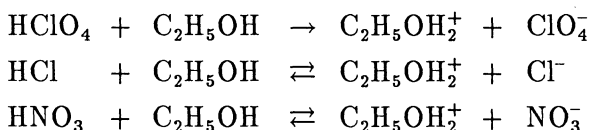
Moc kwasów i zasad w rozpuszczalnikach protonowych zależy od właściwości donorowo-akceptorowych rozpuszczalnika. Ten sam kwas rozpuszczony w różnych rozpuszczalnikach może mieć w stosunku do każdego z nich inną moc. Będzie on kwasem mocniejszym w rozpuszczalniku zasadowym, który mając tendencję do przyłączania protonu będzie sprzyjał oddawaniu protonu przez rozpuszczony w nim kwas. W rozpuszczalniku amfiprotycznym protonofilnym moc tego kwasu będzie już znacznie mniejsza, a w rozpuszczalniku amfiprotycznym protonogennym, który sam ma dużą łatwość oddawania protonów, rozpatrywana substancja będzie już tylko słabym kwasem, a może nawet uzyskać właściwości zasady. Przykładem może być kwas octowy, który jest mocnym kwasem w ciekłym amoniaku, słabym kwasem w wodzie, a w bezwodnym kwasie siarkowym przyjmuje właściwości zasady. Zmiany te obrazują następujące reakcje:



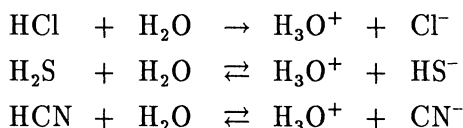
Kwasy, takie jak np.: HClO_4 , HCl , HNO_3 , są mocnymi elektrolitami w roztworze wodnym. Dysocjują one całkowicie na jony, wytwarzając ilościowo jony hydroniowe, które są najmocniejszym kwasem, jaki może istnieć w roztworze wodnym. Moc wymienionych kwasów jest zatem sprowadzona do tego samego poziomu odpowiadającego jonom H_3O^+ . Mamy tu do czynienia z tzw. *efektem wyrównującym* rozpuszczalnika. Woda jest więc rozpuszczalnikiem wyrównującym w stosunku do mocnych kwasów (HClO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4). Woda zachowuje się podobnie wobec mocnych zasad, takich jak: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, NH_2^- , H^- , tzn. reaguje z nimi w nieodwracalnej reakcji,

wytwarzając ilościowo jony OH^- , które są najmocniejszą zasadą w środowisku wodnym.

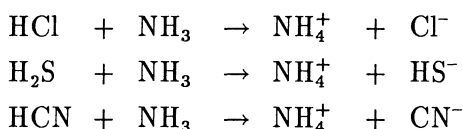
Wspomniane wyżej kwasy (HClO_4 , HCl , HNO_3) rozpuszczone w bezwodnym etanolu będą miały zróżnicowaną moc. HClO_4 zostanie nadal mocnym kwasem, a dwa pozostałe słabymi:



Bezwodny etanol okazał się w stosunku do wymienionych kwasów *rozpuszczalnikiem różnicującym* ich moc. Kwasy HCl , H_2S i HCN rozpuszczone w wodzie mają zróżnicowaną moc. Woda w stosunku do tych kwasów jest rozpuszczalnikiem różnicującym:



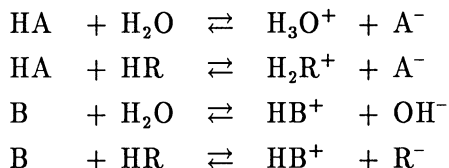
Wymienione kwasy rozpuszczone w bezwodnym amoniaku reagują z nim nieodwracalnie, wytwarzając ilościowo jony NH_4^+ , które są najmocniejszym kwasem, jaki istnieje w bezwodnym amoniaku. Amoniak wykazuje zatem w stosunku do rozpatrywanych kwasów właściwości wyrównujące ich moc:



9.3.3. Reakcje protolityczne

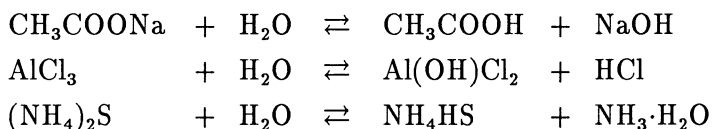
Reakcje kwasowo-zasadowe przebiegające w rozpuszczalnikach protonowych określa się terminem *reakcji protolitycznych*. Teoria protonowa tłumaczy przebieg wszystkich tych reakcji w sposób jednolity, a mianowicie przekazaniem protonu z kwasu na zasadę. W klasycznej jonowej teorii kwasów i zasad istnieje kilka terminów dla różnych, szczególnych przypadków protolizy: *reakcje dysocjacji*, *hydrolizy* i *zobojętniania*.

W reakcjach dysocjacji kwasów (HA) i zasad (B) woda lub inny rozpuszczalnik protonowy spełnia, zgodnie z teorią Brönsteda, rolę akceptora lub donora protonów:

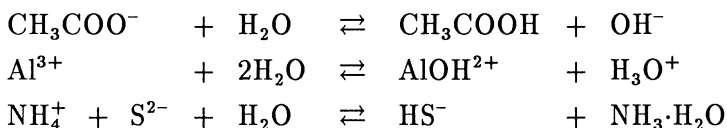


W przypadku teorii jonowej pojęcie dysocjacji stosowano głównie do cząsteczkowych kwasów i zasad, a wodzie przypisywano tylko rolę korzystnego środowiska, w którym przebiega reakcja powstawania odpowiednich jonów.

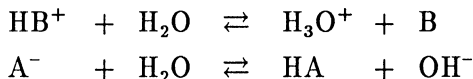
Reakcje hydrolizy soli w ujęciu teorii jonowej polegają na przemianie soli słabych kwasów i słabych zasad pod wpływem wody. Hydrolizie ulegają sole wywodzące się od słabych kwasów (zasad) i mocnych zasad (kwasów) lub słabych kwasów i zasad. Reakcji tej nie ulegają sole mocnych kwasów i mocnych zasad. Przykładami takich reakcji są:



Roztwory wodne tych soli wykazują odpowiednio odczyn słabo zasadowy (wskutek tworzenia się mocnej zasady NaOH), słabo kwaśny (wskutek tworzenia się mocnego kwasu HCl) i bliski obojętnego. Jonowy zapis tych reakcji odzwierciedla współczesną interpretację tego procesu:



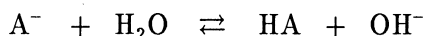
Sole ulegające hydrolizie dysocjują w wodzie na jony, wytwarzając odpowiednio kationowy kwas lub anionową zasadę, które z cząsteczkami wody wymieniają proton, co prowadzi do utworzenia sprzężonych zasad lub kwasów:



Widać zatem, że reakcje hydrolizy w tym ujęciu różnią się od reakcji dysocjacji tylko tym, że biorące w nich udział kwasy i zasady mają ładunek elektryczny (obecne w roztworze jony o znakach przeciwnych, zobojętniające odpowiednio ładunek kwasu bądź zasady nie biorą udziału w reakcji).

Pozostając przy terminologii stosowanej w teorii Arrheniusa można powiedzieć, że równowagę chemiczną w roztworze soli hydrolizującej opisuje

stała K_h , zwana stałą hydrolizy. W przypadku soli słabego kwasu i mocnej zasady reakcję hydrolizy opisuje równanie:



i stała hydrolizy:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

gdzie stężenie H_2O jest zawarte w wartości K_h , ponieważ jest ono stałe. Stała ta jest związana prostą zależnością ze stałą dysocjacji (K_a) słabego kwasu HA, od którego wywodzi się rozpatrywana sól. Mnożąc licznik i mianownik wyrażenia na stałą hydrolizy przez stężenie jonów hydroniowych otrzymujemy:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-][H_3O^+]}{[A^-][H_3O^+]}$$

Uwzględniając wyrażenie na stałą dysocjacji kwasu HA:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

oraz na iloczyn jonowy wody:

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

stała hydrolizy przyjmuje postać:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = K_b$$

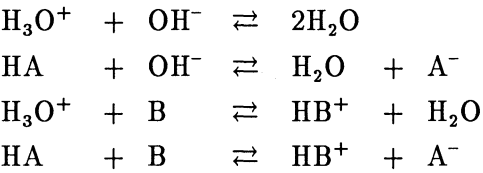
Powyższa zależność pokazuje, że stała hydrolizy soli mocnej zasady i słabego kwasu jest ilorazem iloczynu jonowego wody i stałej dysocjacji kwasu HA. Stała hydrolizy jest więc tylko inną nazwą stałej dysocjacji zasady A^- sprzężonej z kwasem HA. Podobne rozumowanie przeprowadzone w przypadku hydrolizy soli słabej zasady i mocnego kwasu prowadzi do zależności:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = K_a$$

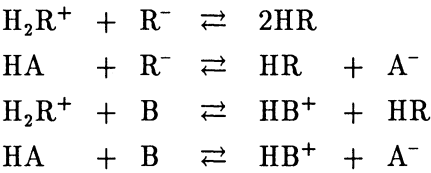
Zatem, zgodnie z teorią Brönsteda i Lowry'ego, stała hydrolizy jest tylko inną nazwą stałej dysocjacji, a obie stałe w myśl tej teorii noszą nazwę *stałej protolizy*.

Reakcje zubożniania, w ujęciu jonowej teorii kwasów i zasad, przebiegają między cząsteczkowym kwasem i cząsteczkową zasadą, w wyniku czego powstaje sól i woda. Teoria Brönsteda traktuje te reakcje, podob-

nie jak reakcje dysocjacji czy hydrolizy, jako przeniesienie protonu z kwasu na zasadę. Możemy tu mieć do czynienia z przeniesieniem protonu z jonu hydroniowego na jon hydroksylowy, z cząsteczki słabego kwasu na jon hydroksylowy, z jonu hydroniowego na słabą zasadę lub ze słabego kwasu na słabą zasadę:



Wszystkie wymienione tu reakcje, oprócz reakcji słabego kwasu ze słabą zasadą, tym tylko różnią się od reakcji dysocjacji i hydrolizy, że woda jest tutaj produktem, a nie substratem reakcji. Reakcje zobojętniania w rozpuszczalnikach niewodnych będą miały analogiczny przebieg jak w przypadku wody:



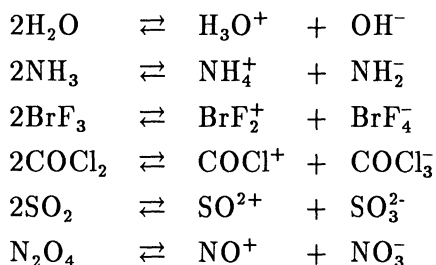
W tabeli 9.2 przedstawiono przykłady omawianych reakcji protolitycznych i ich tradycyjne nazwy.

Tabela 9.2. Reakcje protolityczne

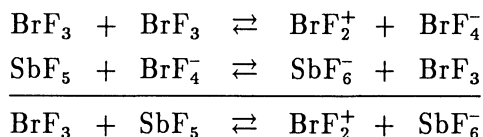
Reakcja według terminologii Arrheniusa	Przebieg reakcji zgodny z teorią Brönsteda kwas ₁ +zasada ₂ ⇌ kwas ₂ +zasada ₁
Autodysocjacja wody	H ₂ O+H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ +OH ⁻
Autodysocjacja NH ₃	NH ₃ +NH ₃ ⇌ NH ₄ ⁺ +NH ₂ ⁻
Dysocjacja H ₂ S w H ₂ O	H ₂ S+H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ +HS ⁻
Dysocjacja H ₂ S w NH ₃	H ₂ S+NH ₃ ⇌ NH ₄ ⁺ +HS ⁻
Hydroliza NH ₄ Cl w H ₂ O	NH ₄ ⁺ +H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ +NH ₃
Hydroliza Na ₂ CO ₃ w H ₂ O	H ₂ O+CO ₃ ²⁻ ⇌ HCO ₃ ⁻ +OH ⁻
Zobojętnianie HCl przez NaOH	H ₃ O ⁺ +OH ⁻ ⇌ H ₂ O+H ₂ O
Zobojętnianie CH ₃ COOH przez NaOH	CH ₃ COOH+OH ⁻ ⇌ H ₂ O+CH ₃ COO ⁻
Zobojętnianie HCl przez NH ₃	H ₃ O ⁺ +NH ₃ ⇌ NH ₄ ⁺ +H ₂ O
Zobojętnianie CH ₃ COOH przez NH ₃	CH ₃ COOH+NH ₃ ⇌ NH ₄ ⁺ +CH ₃ COO ⁻

9.4. Teoria rozpuszczalnikowa

Rozpuszczalnikowa teoria kwasów i zasad, opracowana przez Franklina i Germana (1925), rozpatruje układy kwasowo-zasadowe we wszystkich rozpuszczalnikach ulegających w istotnym stopniu autodysocjacji. Jest to zatem teoria bardziej ogólna niż teoria Brönsteda, ograniczająca się tylko do rozpuszczalników protonowych, ale z wieloma do niej analogiami. Oto kilka przykładów autodysocjacji rozpuszczalników zarówno protonowych, jak i nieprotonowych:

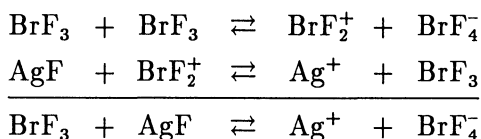


Powstające w tych reakcjach kationy i aniony traktowane są odpowiednio jako kwas i zasada oraz są podstawą definicji tych pojęć. W myśl teorii rozpuszczalnikowej kwasem jest każda substancja, która po wprowadzeniu do dysocjującego rozpuszczalnika zwiększa w nim stężenie jego kationów. Zasadą natomiast jest ta substancja, która zwiększa stężenie anionów charakterystycznych dla jej rozpuszczalnika. Zgodnie z podaną definicją, wszystkie sole amonowe rozpuszczalne w ciekłym amoniaku mają charakter kwasowy, zwiększając w nim bowiem stężenie jonów amonowych NH_4^+ . Kwasem jest także chlorek siarczyny SOCl_2 rozpuszczony w skroplonym SO_2 , ponieważ powoduje zwiększenie stężenia kationów SO^{2+} . Z kolei amidki litowców rozpuszczone w ciekłym amoniaku zwiększają w nim stężenie anionów NH_2^- , a siarczany(IV) tych metali dysocjują w ciekłym SO_2 z wytworzeniem anionów SO_3^{2-} charakterystycznych dla tego rozpuszczalnika. Wymienione związki litowców wykazują zatem w rozpatrywanych rozpuszczalnikach właściwości zasadowe. W przedstawionych dotychczas przykładach zwiększenie stężenia kationów bądź anionów charakterystycznych dla rozpuszczalnika było wynikiem dysocjacji omawianych substancji. Istnieją także takie związki, których właściwości kwasowe lub zasadowe są wynikiem ich reakcji z kationami lub anionami rozpuszczalnika. Na przykład SbF_5 rozpuszczony w trifluorku bromu BrF_3 wykazuje właściwości kwasowe, ponieważ w wyniku zachodzących reakcji:

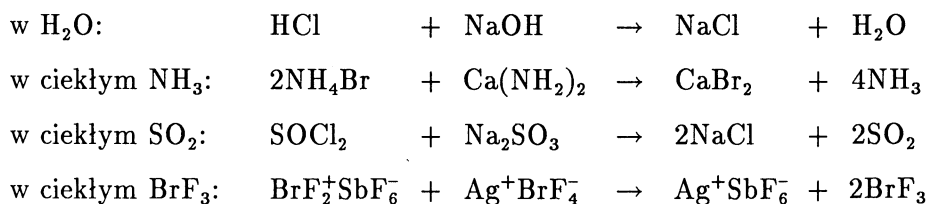


następuje zwiększenie stężenia jonów BrF_2^+ charakterystycznych dla rozpuszczalnika.

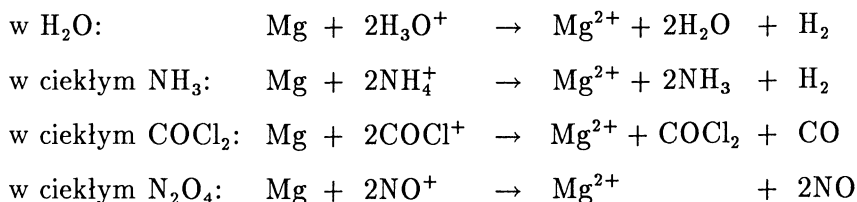
Przykładem związku wykazującego w wyniku reakcji z rozpuszczalnikiem charakter zasadowy może być fluorek srebra AgF rozpuszczony w ciekłym BrF_3 . W tym przypadku stężenie anionów BrF_4^- , charakterystycznych dla rozpuszczalnika, zwiększa się w wyniku reakcji:



Reakcje zobojętnienia kwasów i zasad we wszystkich rozpuszczalnikach autodysocjujących przebiegają analogicznie jak w rozpuszczalnikach protonowych. Ich istota polega na połączeniu się kationów rozpuszczalnika z jego anionami i utworzeniu cząsteczek rozpuszczalnika oraz na utworzeniu soli z kationu zasady i anionu kwasu. Poniższe równania przedstawiają kilka przykładów reakcji zobojętniania, przebiegających w różnych rozpuszczalnikach:

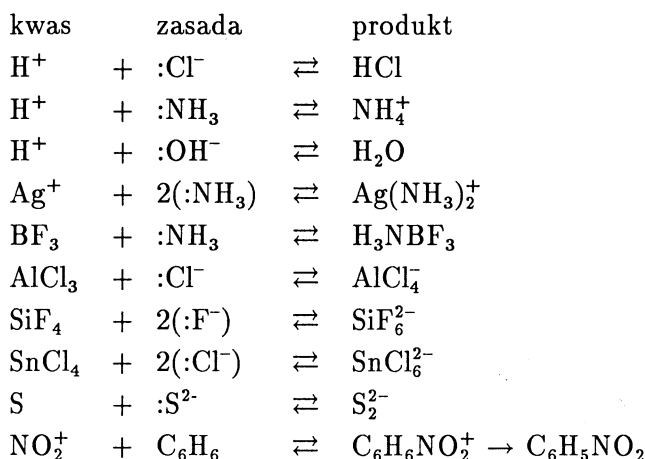


Inną analogią są reakcje kwasów z metalami, których mechanizm we wszystkich rozpuszczalnikach jest podobny – ma tu miejsce reakcja kwasowo-zasadowa połączona z procesem redukcji. Oto kilka przykładów:



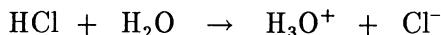
9.5. Teoria elektronowa Lewisa

Bardziej ogólną niż w teorii Brönsteda i Lowry'ego definicję kwasu i zasady proponuje teoria Lewisa (1923), która opisuje również układy nie zawierające protonów. Teoria ta nie przywiązuje także znaczenia do tego, czy substancje te reagują z rozpuszczalnikiem. Jednocześnie wiąże ona właściwości kwasowo-zasadowe z budową elektronową związków. (W świetle teorii Lewisa większość reakcji chemicznych można rozpatrywać jako oddziaływania typu kwas-zasada. Według teorii Lewisa kwasy definiowane są jako akceptory pary elektronowej, czyli substancje zdolne do jej przyłączenia z utworzeniem trwałego wiązania koordynacyjnego. Zasadą według tej teorii jest natomiast substancja, która spełnia rolę donora wspomnianej pary elektronów. Kwasami są więc: jon wodorowy H^+ , jony metali Me^{n+} , cząsteczki posiadające jeden atom z niecałkowicie zapełnioną walencyjną powłoką elektronową (np. BF_3 , $AlCl_3$), cząsteczki posiadające atom koordynacyjnie niewysycony z niezapełnionymi orbitalami d (np. $SnCl_4$, SiF_4 , SbF_5), atomy siarki i tlenu zawierające sześć elektronów walencyjnych, kationy będące pośrednimi produktami reakcji (jon karboniowy – RCH_2^+ , jon nitroniowy – NO_2^+ , jon acyliowy $R-CO^+$). Zasadami natomiast są cząsteczki o zapełnionych orbitalach, które nie tworzą wiązań kowalencyjnych (H_2O , NH_3), aniony o charakterze ligandowym (F^- , Cl^- , OH^-) oraz cząsteczki o spolaryzowanych wiązaniach wielokrotnych, w których atom bardziej ujemny ma charakter zasady Lewisa ($CH_2=CH_2$, $R-CO-R$). W tym przypadku atom bardziej dodatni spełnia rolę kwasu Lewisa, a o ostatecznych właściwościach takiej cząsteczki decydują właściwości kwasowo-zasadowe partnera reakcji. Poniżej podano przykładowo szereg reakcji przebiegających między kwasami i zasadami Lewisa:

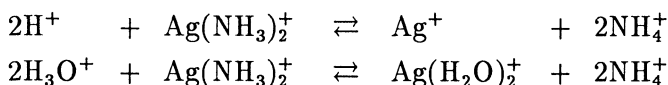


Łatwo zauważyć, że kwasy protonowe Brönsteda nie są kwasami w sensie definicji Lewisa. Są one produktami reakcji (związkami kompleksowymi, kompleksami kwasowo-zasadowymi) między jonem wodorowym H^+ (kwas Lewisa) a resztą kwasową (zasada Lewisa). Natomiast każda zasada Brönsteda może się łączyć z jonem wodorowym (protonem) – jest zatem zasadą także w sensie teorii Lewisa.

Rozpatrując reakcję protolizy chlorowodoru w wodzie:

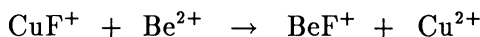


łatwo dojdziemy do wniosku, że w teorii Lewisa jest ona przykładem wypierania z kompleksu kwasowo-zasadowego HCl słabej zasady (Cl^-) przez mocniejszą zasadę H_2O . Natomiast reakcja:



przedstawia proces wypierania słabego kwasu Ag^+ przez mocniejszy kwas H^+ .

Nie można jednak, tak jak to jest w teorii Brönsteda, uszeregować kwasów i zasad Lewisa według jednolitej skali ich mocy. Jest to spowodowane dużą różnorodnością typów reakcji kwasowo-zasadowych zgodnych z teorią Lewisa i wieloma czynnikami wpływającymi na powstanie wiązania koordynacyjnego. Z tych powodów teoria Lewisa ma głównie charakter jakościowy. Możemy jedynie porównywać moc kwasów Lewisa w odniesieniu do określonej zasady i odwrotnie. Przykładem mogą być kwasy Be^{2+} i Cu^{2+} , których moc porównano względem dwóch zasad F^- i NH_3 . Reakcja:



wskazuje na to, że kompleks BeF^+ jest mocniejszy aniżeli kompleks CuF^+ , a zatem jon Be^{2+} jest mocniejszym kwasem Lewisa. Ale porównanie mocy tych kwasów w stosunku do innej zasady Lewisa, np. amoniaku, dowodzi już, że mocniejszym kwasem jest tym razem jon Cu^{2+} (tworzy mocniejszy kompleks z amoniakiem). Świadczy to o tym, że skale mocy kwasów dla różnych zasad są względem siebie nieporównywalne.

9.6. Teoria twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona

W 1963 roku Pearson, analizując wzajemne powinowactwo kwasów i zasad Lewisa stwierdził, że można je podzielić na dwie grupy: *kwasy i zasady twarde oraz kwasy i zasady miękkie*. Jednocześnie, na drodze empirycznej,

sformułował regułę mówiącą, że twarde kwasy najchętniej wchodzą w reakcje z twardymi zasadami, a miękkie kwasy z miękkimi zasadami. W ten sposób możliwe stało się dokładniejsze przewidywanie kierunku przebiegu reakcji kwasowo-zasadowych w sensie teorii Lewisa. Zasadniczymi czynnikami charakteryzującymi i odróżniającymi obie grupy kwasów są:

- polaryzowalność cząsteczek, czyli zdolność ich walencyjnych powłok elektronowych do deformacji w zewnętrznym polu elektrycznym partnera reakcji,

- rozmiary atomów spełniających rolę akceptora pary elektronowej w cząsteczce kwasu, a rolę donora w cząsteczce zasady Lewisa.

Miękkie kwasy i miękkie zasady posiadają elektrony walencyjne łatwo polaryzowalne lub łatwo usuwalne. Atomy donora i akceptora mają duże rozmiary, a różnica elektroujemności między nimi jest niewielka. Miękkie kwasy ulegają łatwo redukcji, a miękkie zasady utlenieniu. W przypadku twardych kwasów i twardych zasad ich elektrony walencyjne są mocno związane z jądrem, zatem są trudno usuwalne i charakteryzują się małą polaryzowalnością. Atomy donorowe i akceptorowe twardych zasad i twardych kwasów różnią się znacznie elektroujemnością.

Przykłady twardych i miękkich kwasów oraz zasad podano w tabeli 9.3.

Granica między poszczególnymi grupami nie jest ostra, w związku z czym można wyróżnić kwasy i zasady o charakterze pośrednim.

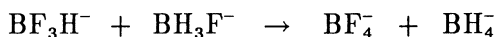
Tabela 9.3. Przykłady twardych i miękkich kwasów i zasad

Twarde	Miękkie	Pośrednie
kwasy		
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , BF_3 , $B(OR)_3$, BCl_3 , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , SO_3 , I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , RCO^+ , CO_2 , HX (np. HCl)	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , BH_3 , $GaCl_3$, I^+ , Br^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , atomy metali	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ir^{3+} , $B(CH_3)_3$, SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$
zasady		
H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- , SCN^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , $(RO)_3P$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , Br^- , SO_3^{2-} , N_2

R oznacza grupę alkilową, taką jak np. $-CH_3$, $-C_2H_5$.

Teoria Pearsona pozwala na przewidywanie przebiegu reakcji chemicznych i tłumaczy szereg prawidłowości. Świadczą o tym następujące przykłady:

1) reakcja zachodząca w środowisku niewodnym



przebiega w podanym kierunku dlatego, że twardy kwas BF_3 preferuje twardą zasadę F^- ($\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$), a miękka zasada H^- chętniej reaguje z miękkim kwasem B_2H_6 ($\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{H}^- \rightarrow 2\text{BH}_4^-$);

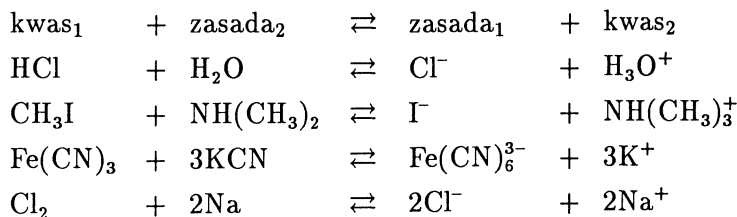
2) fakt, że w niektórych kompleksach jonów metali z jonami tiocyjanianowymi (SCN^-) wiązanie metal-ligand tworzy się poprzez atom azotu (np. $\text{Fe}^{3+}-\text{NCS}^-$), a w innych poprzez atom siarki (np. Au^+-SCN^-), można wytłumaczyć tym, że twardy kwas (Fe^{3+}) ma większe powinowactwo do atomu azotu mającego charakter twardej zasady, a miękki kwas (Au^+) do miękkiej zasady;

3) wapń i magnez występują w przyrodzie głównie jako węglany (zasady twarde), a miedź i rtęć (miękkie kwasy) w postaci siarczków (miękka zasada).

Teoria twardych i miękkich kwasów oraz zasad jest często oznaczana skrótem HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases* – twarde i miękkie kwasy i zasady).

9.7. Teoria Usanowicza

Rozwój teorii kwasów i zasad zmierzał zawsze w kierunku objęcia tymi przeciwstawnymi pojęciami maksymalnie wiele procesów chemicznych. Te warunki spełnia chyba najbardziej ogólna z dotychczasowych teorii, a mianowicie teoria Usanowicza (1939), obejmująca niemal wszystkie rodzaje reakcji chemicznych. W teorii tej kwas jest definiowany jako każda substancja zdolna do odszczepienia kationów, przyłączenia anionów lub elektronów. Zasadą natomiast jest każdy związek chemiczny, który jest w stanie przyłączyć kationy oraz odszczepić aniony albo oddawać elektrony. Pojęcia te najłatwiej jest prześledzić na przykładach reakcji napisanych analogicznie jak w teorii Brönsteda i Lowry'ego:



Reakcje te obrazują przeniesienie od kwasu₁ do zasady₂ kolejno protonu (H^+), kationu (CH_3^+), anionu (CN^-) oraz elektronu (e^-).

Podsumowując rozważania dotyczące omówionych powyżej teorii kwasów i zasad można powiedzieć, że teorie najbardziej ogólne obejmują najwięcej różnorodnych procesów chemicznych, ale jednocześnie właśnie z tego powodu tracą walor klasyfikacyjny teorii prostszych. Zaletą teorii prostszych jest możliwość ilościowego ujęcia procesów kwasowo-zasadowych, co z kolei trudne jest do osiągnięcia w teoriach ogólniejszych. W praktyce bardzo często nasze rozważania ograniczają się do roztworów wodnych i wówczas najbardziej przydatną i zarazem wystarczającą jest teoria Brönsteda.

Pytania

1. Czy na podstawie znanej wartości stałej dysocjacji kwasu można obliczyć stałą dysocjacji zasady sprzężonej z kwasem?
2. Wyjaśnij pojęcie iloczynu jonowego rozpuszczalnika amfiprotycznego.
3. Jak w oparciu o teorię Pearsona można przewidywać kierunek reakcji w układach kwasowo-zasadowych Lewisa?
4. Wyjaśnij pojęcia rozpuszczalnika różnicującego i rozpuszczalnika wyrównującego.
5. Czy kwasy i zasady w sensie teorii Lewisa są także kwasami i zasadami Brönsteda?