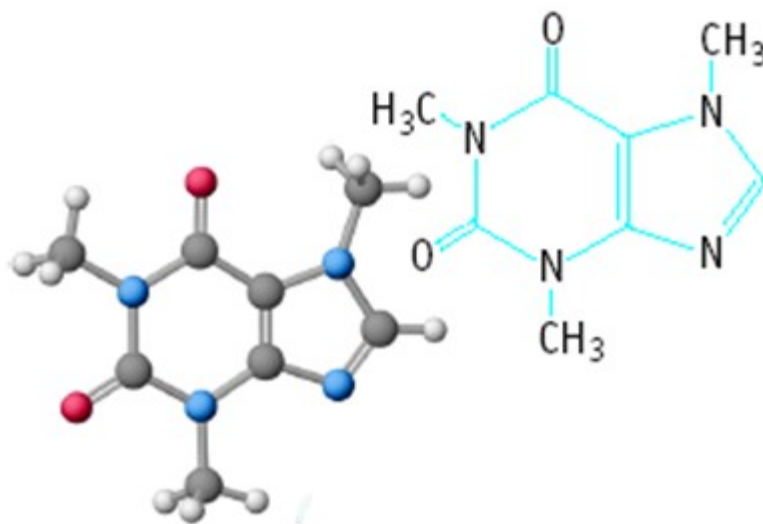
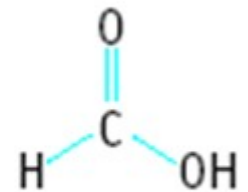
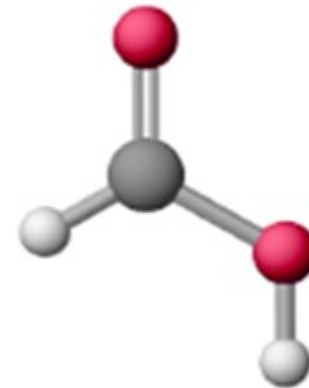


KISELINE / BAZE



Arrheniusova teorija kiselina i baza

Kiseline su tvari koje u vodenoj otopini disociraju dajući hidronijeve ione (**H⁺**).



Baze su tvari koje u vodenoj otopini disociraju dajući hidroksidne ione (**OH⁻**).



Neutralizacija kiselina i lužina može se objasniti reakcijom ta dva iona:

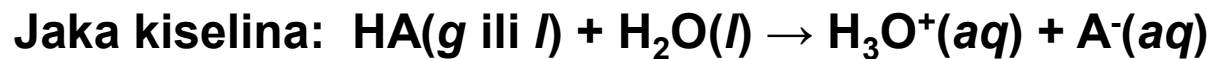
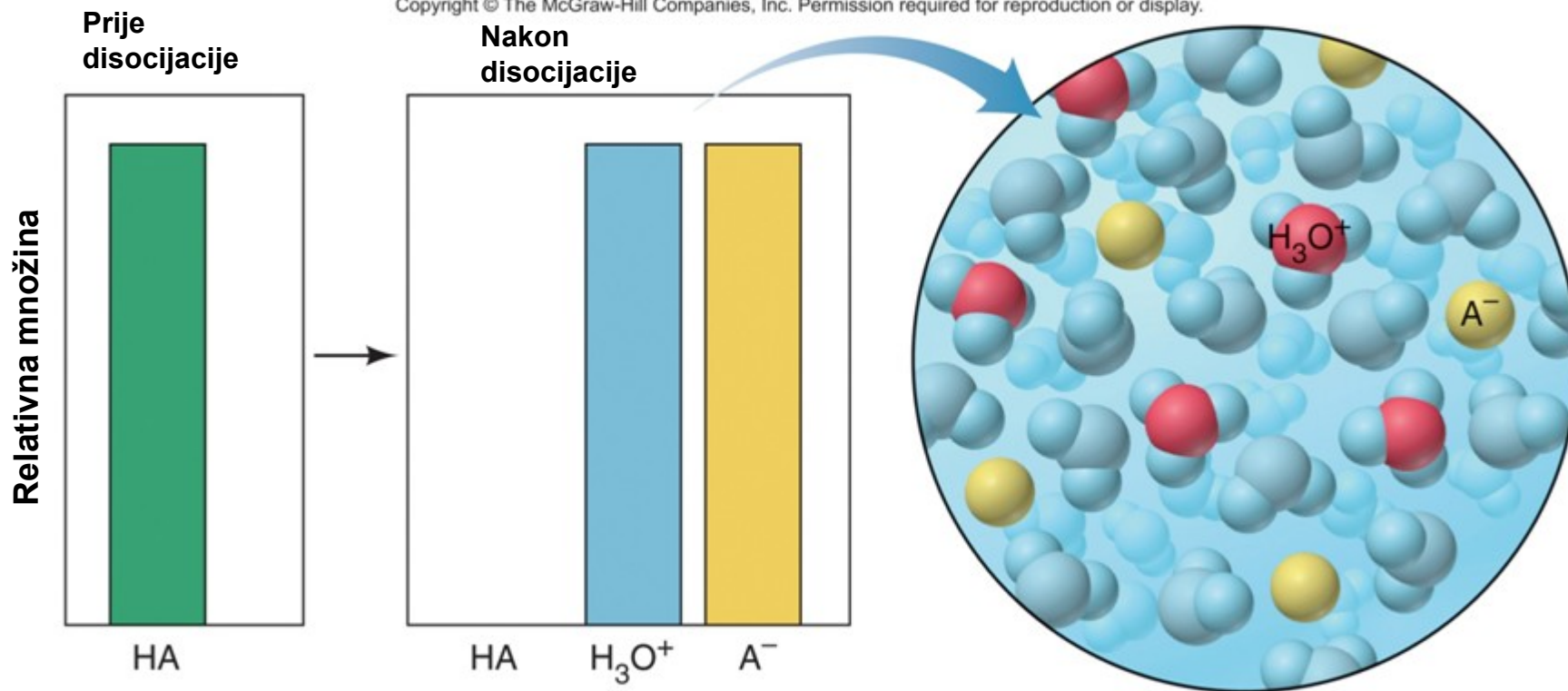


Ovakva definicija kiselina i baza zadržana je 40-tak godina!

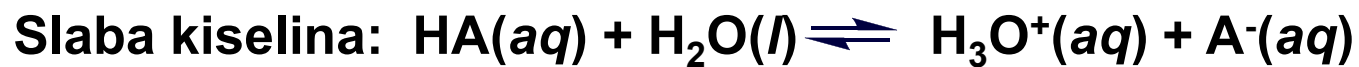
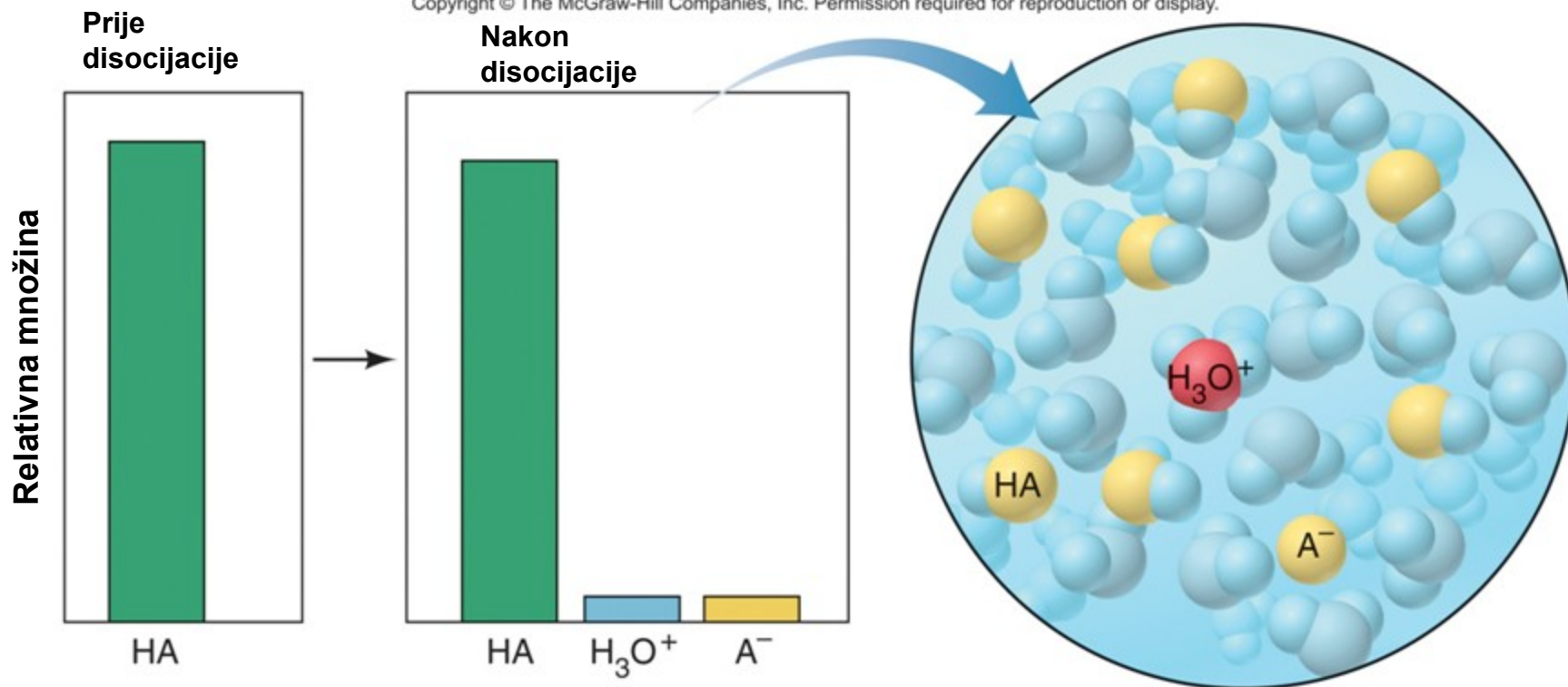
Teorija je urodila uvođenjem pojmova:

- *jaka i slaba kiselina*
- *jaka i slaba baza*
- **konstante disocijacije (ionizacije).**

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Nedoumice vezane za Arrheniusovu teoriju kiselina i baza

Kako je moguće da **nevodeni HCl nije kiselina** jer znamo da ne disocira na ione (ne provodi električnu struju), a nakon dodira s vodom je ipak kiselina jer daje hidronijeve ione (provodi električnu struju)!

Kao **baze** se ponašaju tvari koje u vodenim otopinama ***ne mogu disocirati*** hidroksidni ion (napr. **amini**).

Što je s **nevodenim otopinama** u kojima ne nastaje hidroksidni ion, jer na primjer u metanolu nastaje metoksidni ion (CH_3O^-) a u amonijaku amidni ion (NH_2^-)? Ustanovljeno je da **H^+ ne postoji** nego je solvatiran s nekoliko molekula otapala (H_3O^+ u vodi, CH_3OH_2^+ u metanolu, NH_4^+ u tekućem amonijaku).

Neutralizacija, utjecaj na biljne boje, te **kiselobazna kataliza** su opaženi i u otapalima u kojima **nema hidronijevog** (aprotična otapala) ni drugih iona (slaba električna provodljivost).

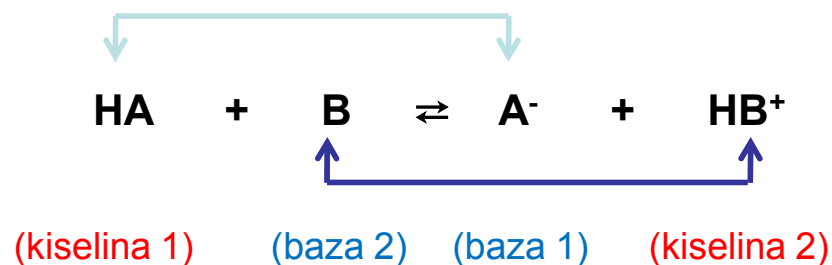
Zbog toga su uvedene ***alternativne teorije***.

Brønsted-Lowry teorija kiselina i baza

Kiselina je kemijska vrsta koja u reakciji daje proton (**proton donor**).

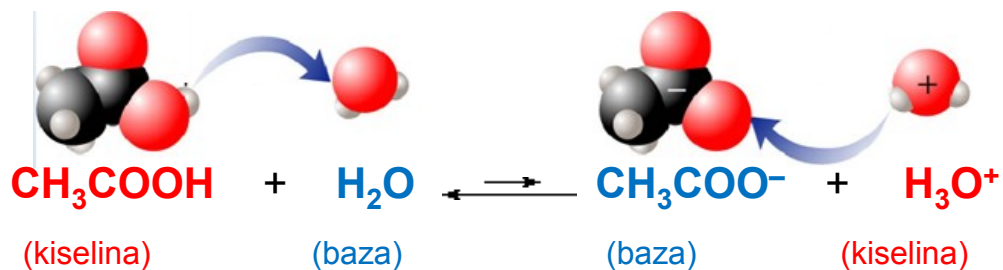
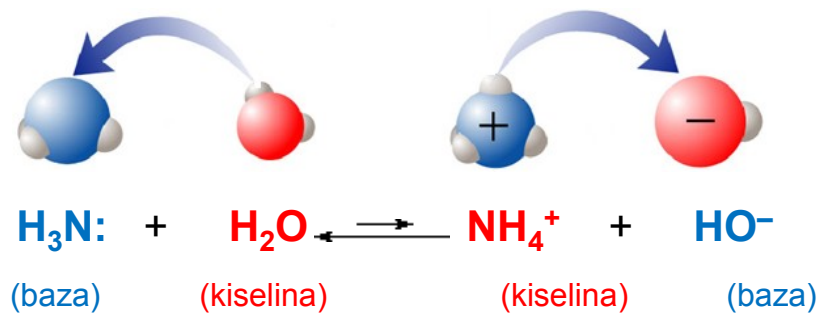
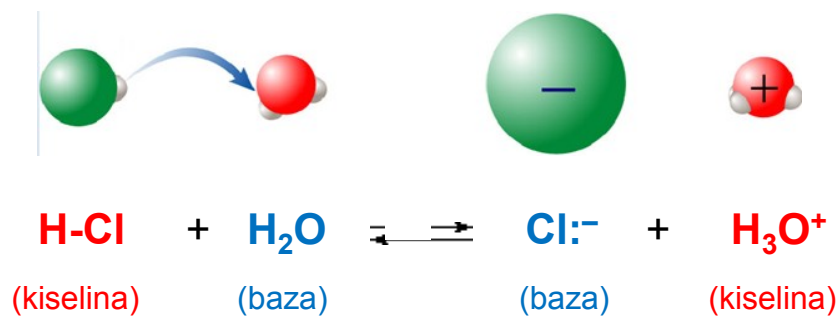
Baza je vrsta koja prima proton (**proton akceptor**).

U kiselobaznoj reakciji **svaka strana jednadžbe** ima **kiselinu i bazu** kao reaktante ili produkte, a oni mogu biti molekule ili ioni.



Strukturno povezane kiselinskobazne parove kao što su AH i A⁻ ili HB⁺ i B zovemo **konjugirani parovi**.

Tvari koje mogu djelovati kao **kiseline i baze** su **amfoterne**.



Primjeri Brønsted-Lowryovih kiselinsko-baznih ravnoteža

\rightleftharpoons				

Vrijednosti *konstanti disocijacije* definiraju podjelu kiselina (i baza) na *jake i slabe*.

Opće pravilo za kiselinsko-bazne parove: što *jača konjugirana kiselina* to *slabija konjugirana baza* (vrijedi i obrat) neke tvari.

Jake i slabe kiseline

Skupina	pK _a vodikovih spojeva			
	4	5	6	7
	CH ₃ -H ca. 50	NH ₂ -H 34	HO-H 15.74	F-H 3.2
			HS-H 6.97 (pK _{a1})	Cl-H -3
			HSe-H 3.8 (pK _{a1})	Br-H -6
			HTe-H 2.6 (pK _{a1})	I-H -7

Voda je $\sim 10^{35}$ puta kiselija od metana a H–F je $\sim 10^{12}$ puta kiseliji od vode.

Zašto se pK_a vrijednosti ovih relativno jednostavnih spojeva tako jako razlikuju?

Dva su osnovna razloga: **1. polarnost X-H veze (elektronegativnost)**

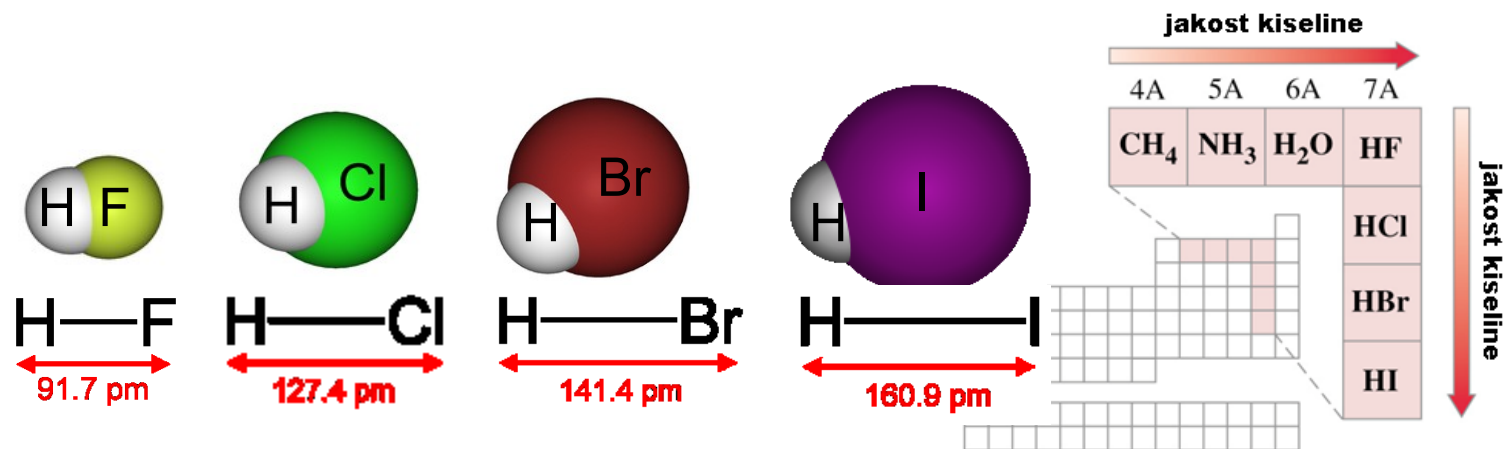
2. veličina atoma

1. Polarnost X-H veze (elektronegativnost)

- energija H–O veze je 464 kJ/mol a H–F veze je 565 kJ/mol
- atomi druge periode su slične veličine, kovalentnih polumjera $0.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$
- zbog razlike elektronegativnosti, veće razdvajanje naboja je u H-F što olakšava **odvajanje protona**.
- atomi sumpora i klora također imaju jednake polumjere ($1.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$) pa elektronegativnost objašnjava razliku u pK_a između H_2S i HCl

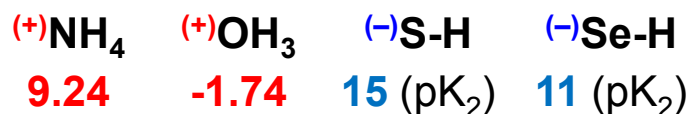
2. Veličina atoma

- spojevima 6A i 7A skupine raste kiselost od vrha prema dnu što je nasuprotno promjeni elektronegativnosti
- negativni naboj nastalog aniona je manje gustoće u većem atomu (gustoća naboja na kloru je polovina one na fluoru, a isto vrijedi za par S/O) pa to stabilizira konjugiranu bazu
- stabilizacija baze energijski nadmašuje suprotan učinak elektronegativnosti na jakost kiseline



pK _a vodikovih spojeva			
4	5	6	7
CH₃-H	NH₂-H	HO-H	F-H
ca. 50	34	15.74	3.2
		HS-H	Cl-H
		6.97 (pK ₁)	-3
		HSe-H	Br-H
		3.8 (pK ₁)	-6
		HTe-H	I-H
		2.6 (pK ₁)	-7

Naboj ima znatan utjecaj na kiselost (bazičnost).



Amonijev i hidronijev ion su pozitivno nabijeni pa im je kiselost **10²⁵** odnosno **10¹⁴** puta povećana u odnosu na molekule amonijaka odnosno vode.

Hidrogensulfid i hidrogenselenid ioni su negativno nabijeni pa im je kiselost smanjena više od **10⁸** odnosno **10⁷** puta.

Pravilo vrijedi i za druge di- i poliprotone kiseline.

Učinak razlike elektronegativnosti može se prenositi kroz niz kovalentnih veza tzv. **induktivnim učinkom**.

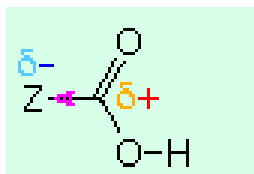
Induktivan prijenos polarnosti se postepeno **smanjuje** porastom broja kovalentnih veza u nizu između drugog elektronegativnog atoma i disocirajućeg vodikovog atoma.

Učinak više jako elektronegativnih atoma je **kumulativan**.

2-flouretanol, $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{—O—H}$, je **neznatno kiseliji** od etanola, $\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{—O—H}$.

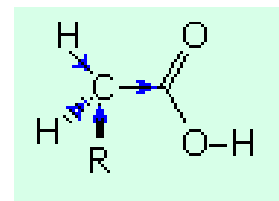
2,2,2-trifluoretanol, $\text{F}_3\text{CCH}_2\text{—O—H}$, je oko **10^4 puta kiseliji** od etanola, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{—O—H}$.

pK_a vrijednosti nekih alifatskih karboksilnih kiselina (25 °C u H₂O)



induktivni učinak
elektronegativnog
supstituenta

Spoj	pK _a
H CH ₂ CO ₂ H	4.76
Br CH ₂ CO ₂ H	3.13
Cl CH ₂ CO ₂ H	2.85
Cl ₂ CHCO ₂ H	1.25
Cl ₃ CCO ₂ H	0.77
NC CH ₂ CO ₂ H	2.50
HO CH ₂ CO ₂ H	3.82
CIH ₂ C CH ₂ CO ₂ H	3.95
BrH ₂ C CH ₂ CO ₂ H	4.00
IH ₂ C CH ₂ CO ₂ H	4.06
H CH ₂ CO ₂ H	4.76
H ₃ C CH ₂ CO ₂ H	4.87
H ₃ CH ₂ C CH ₂ CO ₂ H	4.91



induktivni učinak
alkilne skupine

ZAKLJUČAK

Kiselost Brønsted-Lowry-ovih kiselina ovisi o 5 faktora:

1. Polarnost X-H veze (elektronegativnost, induktivni učinak)
2. Veličini (veći polumjer - stabilniji anion)
3. Naboju (pozitivniji anion jače odbija proton)
4. Otapalu (bazičnije otapalo – jača kiselina)
5. Temperaturi (reakcijska entalpija)

9. predavanje:

Važnije postavke Brønsted-Lowry-ove teorije

1. Definicija kiselina i baza je **neovisna o otapalu**. Ioni koji nastaju iz otapala (H_3O^+ i OH^- u vodi ili NH_4^+ i NH_2^- u tekućem amonijaku) nemaju posebnosti u odnosu na sve ostale ione nego su primjeri kiselina i baza kao svi ostali.
2. Pojavljuju se **dvije nove vrste ionskih kiselina**.
 - Prva vrsta se sastoji od aniona nastalih **iz kiselina koje sadrže više od jednog H**, napr. HSO_4^- , primarni i sekundarni fosfati, H_2PO_4^- i HPO_4^{2-} nastali iz fosforne kiseline (H_3PO_4) itd.
 - Druga vrsta su **kationi nastali vezanjem protona na molekulnu bazu**. To je napr. amonijev ion (NH_4^+), koji nastaje iz amonijaka (NH_3). Toj vrsti pripada i hidronijev ion.
3. Molekule kao što su **amonijak i organski amini su baze** zbog njihovog nastojanja **vezivanja protona**. Kovinski hidroksidi kao natrijev hidroksid posjeduju bazična svojstva zbog samog hidroksidnog iona. I neki drugi ioni (napr. acetatni ion) moraju biti svrstani u baze jer imaju svojstvo vezivanja protona. Formalno se **anion bilo koje kiseline može smatrati bazom jer veže proton**. Anioni jakih kiselina slabo vezuju proton (kloridni anion se praktično nikad ne promatra kao baza) a neki od njih mogu se smatrati slabim kiselinama. Slično, svi spojevi koji sadrže vodikov atom mogu se smatrati kiselinama, ali napr. **većina ugljikovodika ne gube proton pa se za njih ne primjenjuje izraz kiselina**.
4. Većina tvari, uključujući molekule i ione, posjeduju kiselina i bazična svojstva te ih zovemo **amfoterni** spojevi. **Voda i amonijak** su amfoterni ($\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ i $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3 - \text{NH}_2^-$). Drugi primjer je **sekundarni fosfat**, HPO_4^{2-} , koji može dati ili primiti proton: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$ odnosno $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Amfoterna svojstva vode su naročito važna u određivanju njenih svojstva kao **otapala** za kiselobazne reakcije.

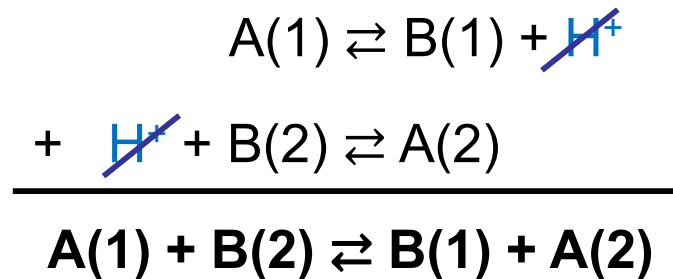
9. predavanje:

5. Brønsted-Lowryova jednadžba $A \rightleftharpoons B + H^+$, ne predstavlja reakciju koju se može stvarno opaziti jer se slobodni proton, H^+ , može opaziti samo u plinovitoj fazi. **U otopini proton je uvijek solvatiran** kao napr. H_3O^+ . Zato su sve opazive acidobazne reakcije u otopini spoj parova: $A(1) + B(2) \rightleftharpoons B(1) + A(2)$.

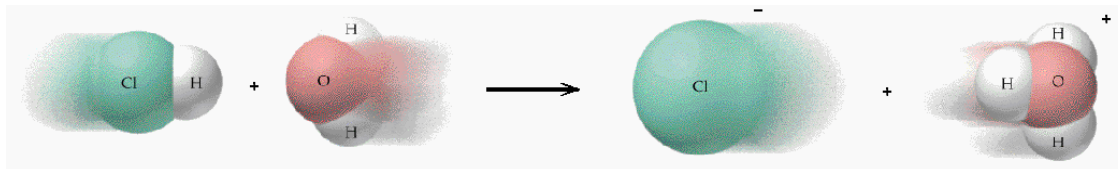
Prijenos protona (proton transfer)

Brønsted-Lowryova reakcija, $A \rightleftharpoons B + H^+$, se **ne odvija u otopinama** jer **ne postoji slobodan proton**.

Tipična acidobazna reakcija je predstavljena kombinacijom dviju reakcija:



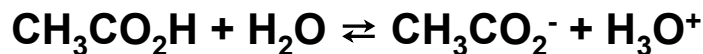
Ta reakcija predstavlja prijenos protona (proton transfer) od $A(1)$ na $B(2)$, stvaranjem $B(1)$ i $A(2)$.



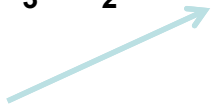
9. predavanje:

Disocijacija kiselina i baza

Disocijacija molekulnih kiselina u vodi



voda djeluje kao baza



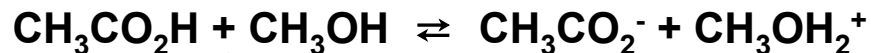
Disocijacija baza u vodi



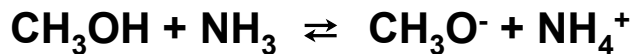
voda djeluju kao kiselina



Disocijacija kiselina i baza u nevodenim otapalima



CH₃OH djeluju kao baza

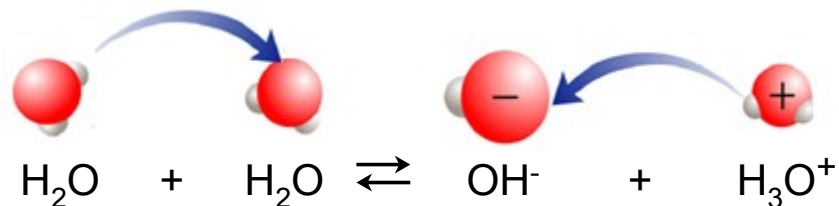


CH₃OH djeluju kao kiselina



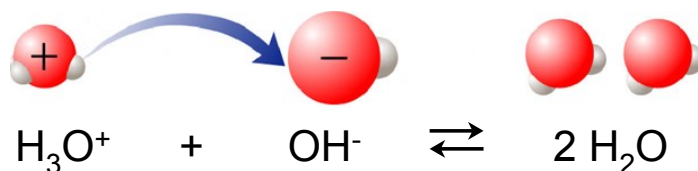
Reakcije su analogne reakcijama u vodi.

Disocijacija amfoternih otapala

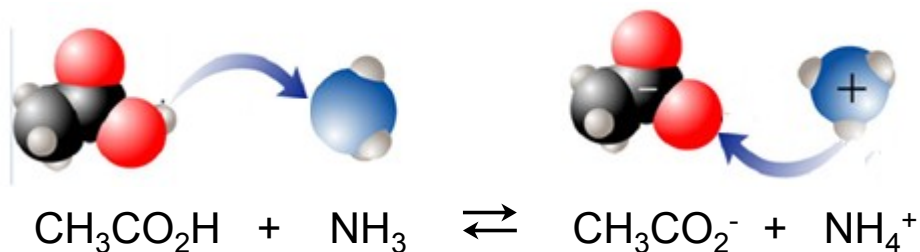


Neutralizacija

Za **jake** kiseline i (anorganske) baze, neutralizacija u vodi se svodi na reakciju «**protona**» i **hidroksida**.



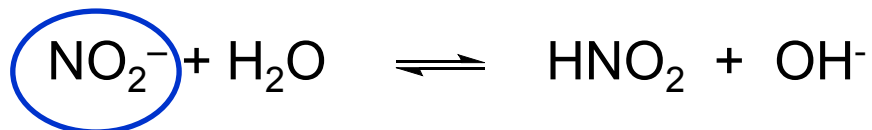
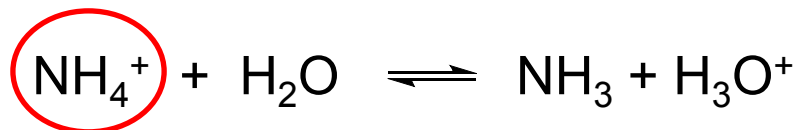
Za **slabe** kiseline i baze neutralizaciju je bolje promatrati kao direktan **prijenos protona** s kiseline na bazu.



Ova jednačba **ne uključuje otapalo** pa može opisivati neutralizaciju u **aprotičnom** otapalu kao što je napr. **benzen**.

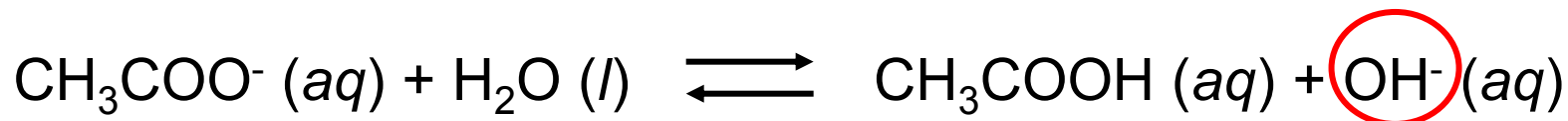
HIDROLIZA SOLI

➤ Reakcije iona s vodom u kojima nastaju H_3O^+ ili OH^- ioni.



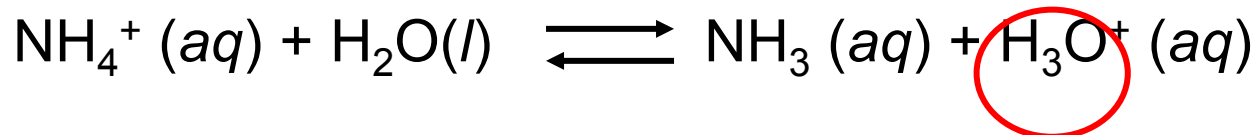
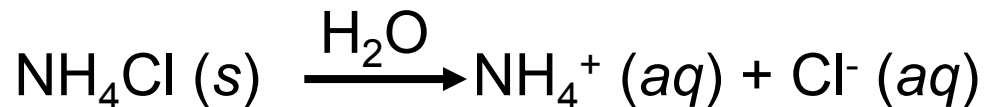
➤ U smislu Brønsted-Lowryeve teorije hidroliza je prirodna posljedica **kiselih svojstava kationa** nastalih iz **slabih** baza, odnosno **bazičnih svojstava aniona** nastalih iz **slabih** kiselina.

Soli *jakih baza* i *slabih kiselina*



Natrijev acetat zalužuje vodenu otopinu zbog hidrolize acetatnog iona koji je konjugirana baze slabe kiseline. Voda se ponaša kao kiselina a proton se prenaša na acetatni ion.

Soli *jakih kiselina* i *slabih baza*



Amonijev klorid zakiseljava vodenu otopinu zbog hidrolize amonijevog iona koji je konjugirana kiselina slabe baze. Voda se ponaša kao baza i preuzima proton stvarajući hidronijev ion.

Hidroliza metalnih soli višestruko nabijenih kationa

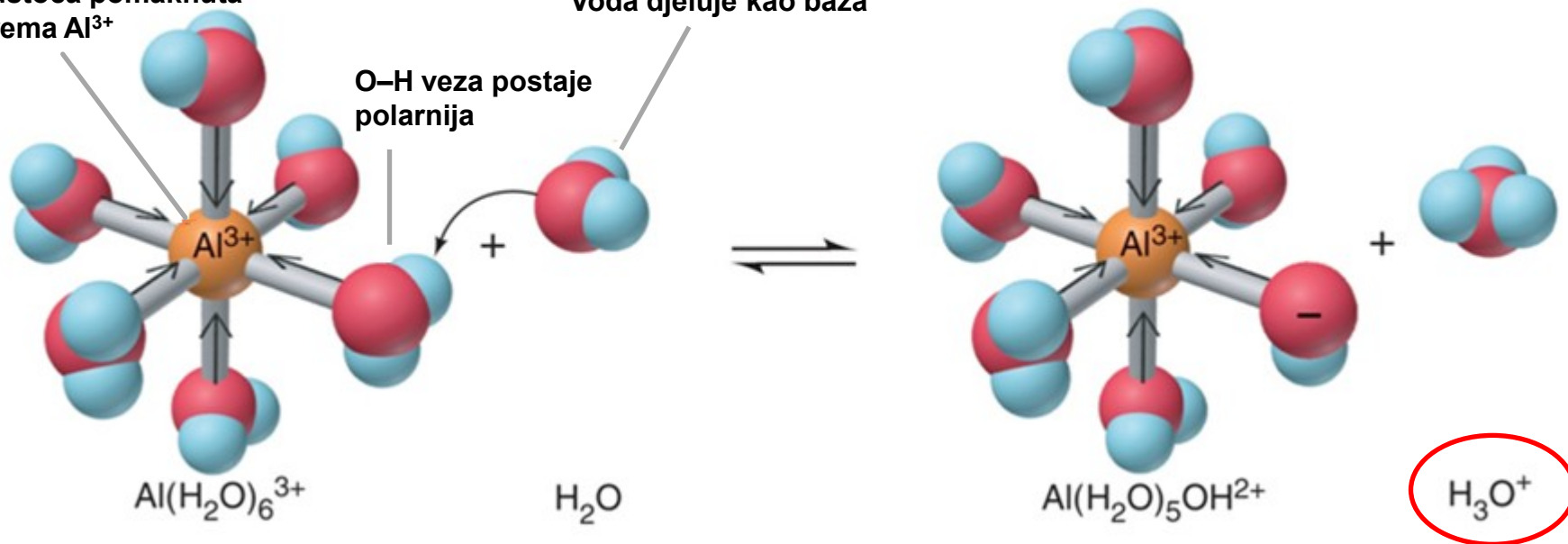
Metalni kationi hidratizirani su u vodenoj otopini, a neki od ovih hidratiziranih kationa hidroliziraju. Npr. Otopine AlCl_3 , ZnCl_2 i FeCl_3 su kisele zbog hidrolize kationa.



Elektronska
gustoća pomaknuta
prema Al^{3+}

Voda djeluje kao baza

O–H veza postaje
polarnija



Nastali hidronijev ion (H_3O^+) uzrok je mjerivoj kiselosti vodenih otopina takvih soli.

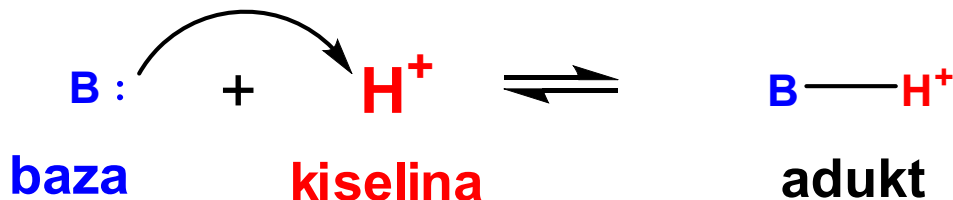
Mali kationi visokog naboja stvaraju hidratne specije koje se u hidrolitičkoj reakciji ponašaju kao Brønstedove kiseline.

Lewisova teorija kiselina i baza

Gilbert N. Lewis (1923)

Baza je kemijska vrsta koja posjeduje nepodjeljeni elektronski par s kojim može stvoriti kovalentnu vezu s atomom, molekulom ili ionom

Kiselina je kemijska vrsta koja može sudjelovati u stvaranju kovalentne veze prihvatanjem nepodijeljenog elektronskog para baze.

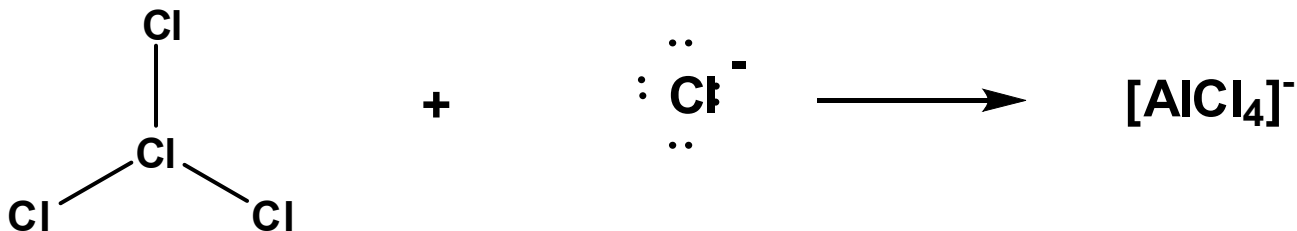
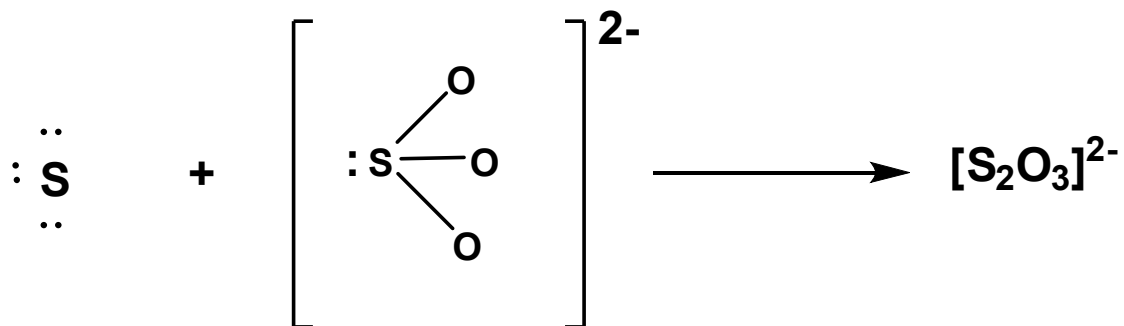
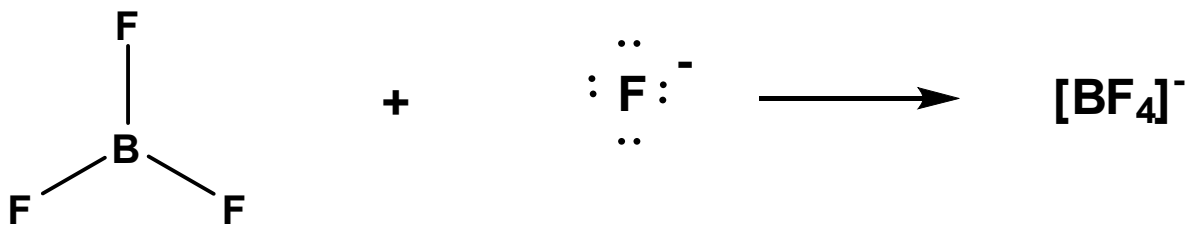


Brønsted-Lowryove baze su molekule ili ioni koji posjeduju nepodjeljen elektronski par kojim može privući i zadržati proton, dok je kiselina vrsta koja bazu može opskrbiti protonom. ⇒ **Brønsted-Lowryeve baze su i Lewisove baze.**

Lewisove kiseline kao što su na primjer AlCl_3 , Mg^{2+} , BF_3 **nisu** Brønsted-Lowryove kiseline jer **ne sadrže proton**. Lewisove kiseline uključuju molekule ili atome koji nemaju oktet, nemaju osam elektrona u valentnoj ljusci

Znatno proširen broj kemijskih vrsta koje se mogu smatrati kiselinama!

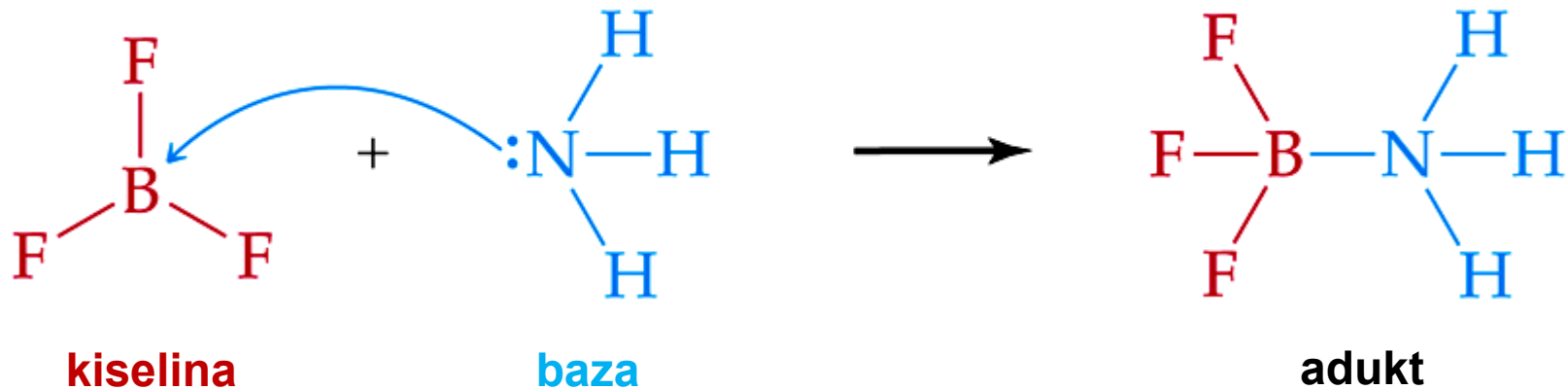
Lewisove kiseline i baze mogu biti atomi, molekule ili ioni



Sva tri tetraedarska kompleksna iona nastaju neutralizacijom Lewisovih kiselina Lewisovim bazama. Baza je akceptor a kiselina donor elektronskog para

Reakcije Lewisovih kiselina

- stvaranje adukta u kojem su obje vrste povezane kovalentnom vezom

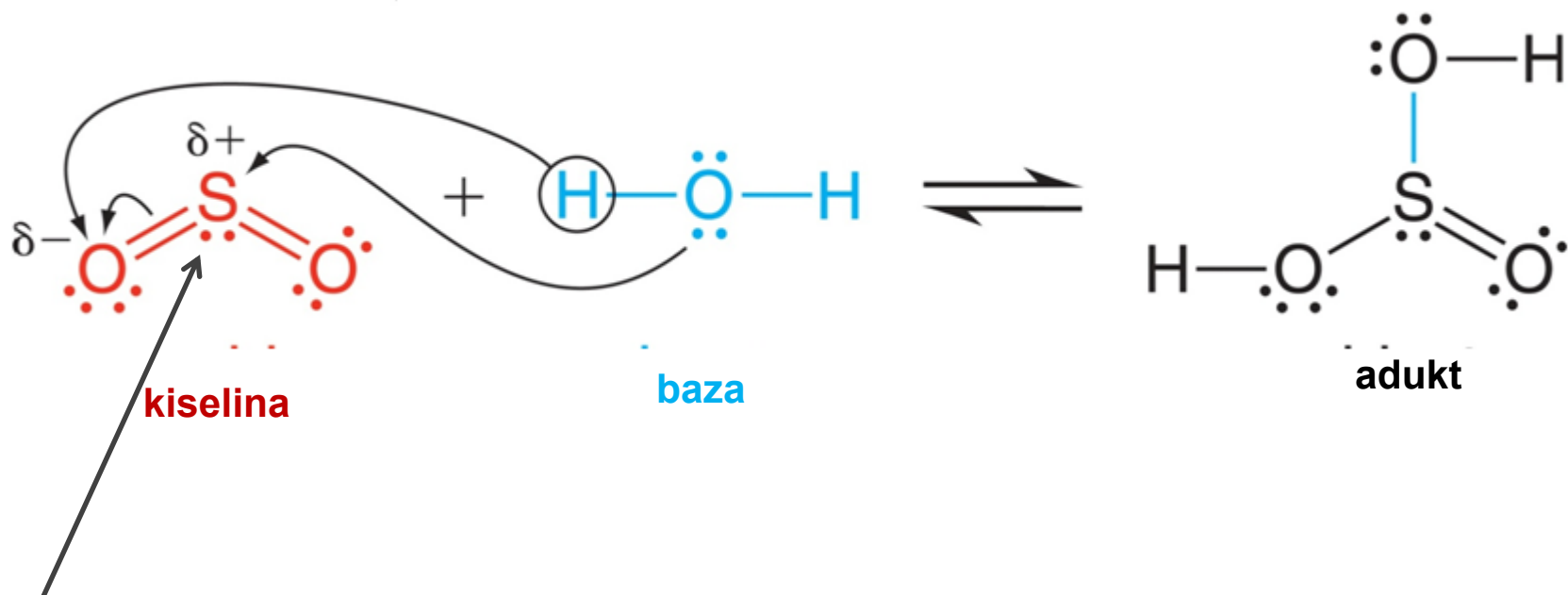


Amonijak donira borovom trifluoridu nepodjeljeni elektronski par \Rightarrow bor postiže oktet uz stvaranje kovalentne B – N veze

Pri stvaranju adukta B mijenja hibridizaciju ($sp^2 \rightarrow sp^3$)

Ako su kiselina i baza nenabijene vrste nastala veza je *kvalentno-koordinativna*.

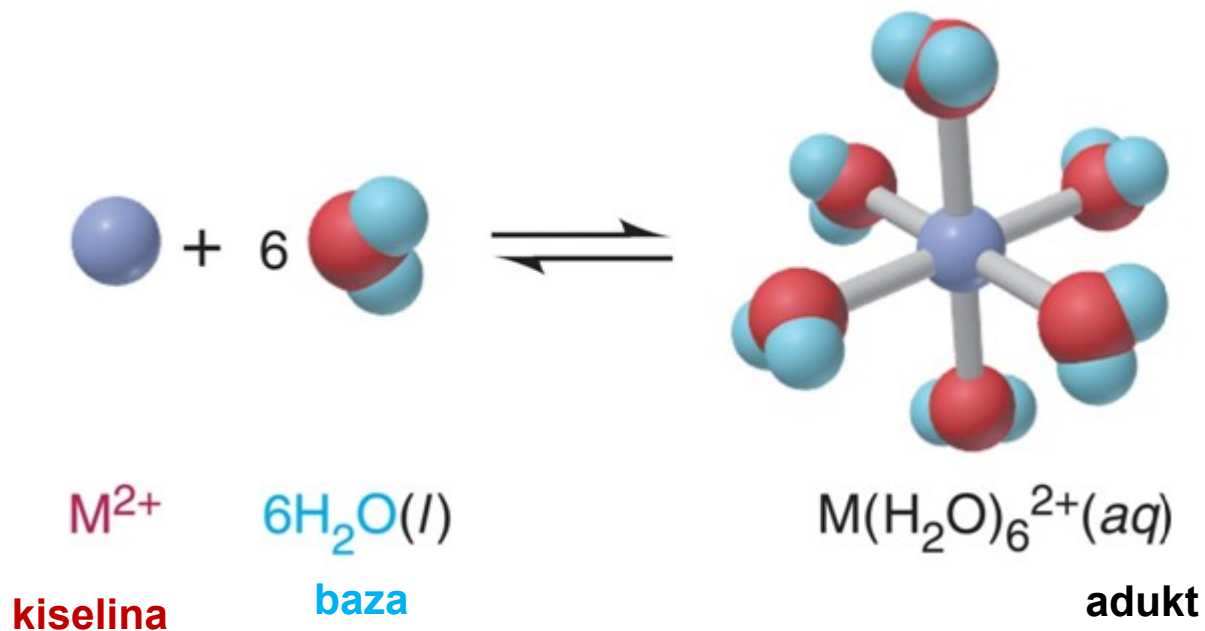
Molekule s dvostrukim polarnim vezama često se ponašaju kao Lewisove kiseline



“kiseli atom” – mjesto samnjene elektronske gustoće

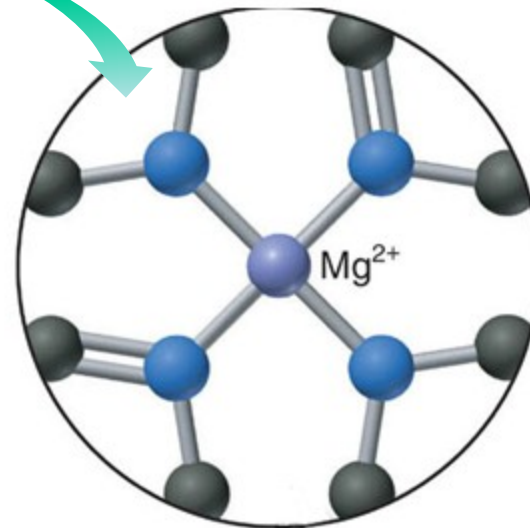
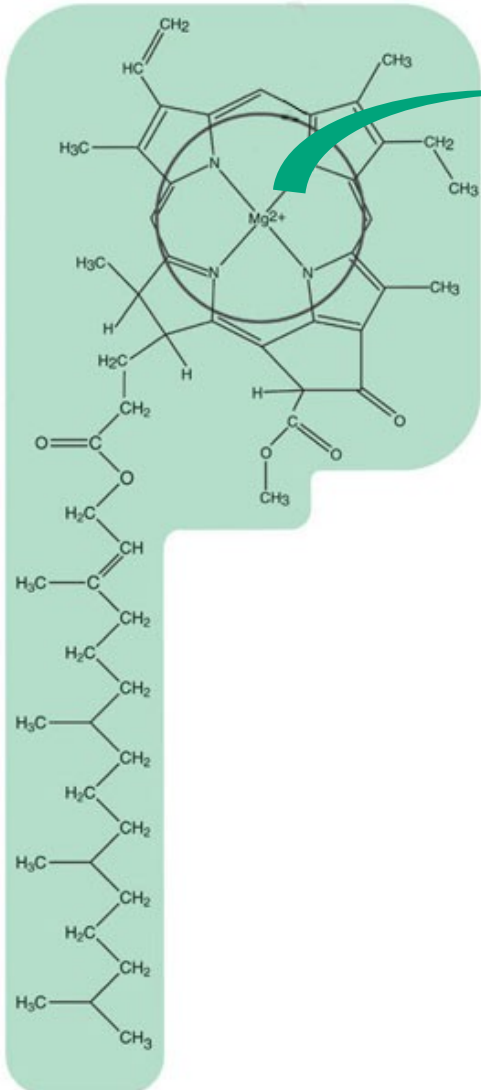
Kisikov atom molekule vode donira nepodjeljen elektronski par kiselom atomu sumpora tvoreći novu S – O σ vezu a istovremeno se kida jedna S – O π veza

Metalni kationi kao Lewisove kiseline



Kisik donira nepodijeljen elektronski par u prazne orbitale metalnog kationa

Mg^{2+} ion kao Lewisova kiselina u molekuli klorofila



Lewisove kiseline i baze (uključujući H^+ i OH^-) mogu se načelno podijeliti u dvije skupine:

1. **tvrde** Lewisove kiseline i baze,
2. **meke** Lewisove kiseline i baze.

Tvrde kiseline čvrsto vežu tvrde baze uglavnom *elektrostatskim interakcijama*. Energije HOMO baze i LUMO kiseline se jako razlikuju te zbog slabog orbitalnog prekrivanja nastaje **ionska** veza.

Meke kiseline čvrsto vežu meke baze jer su uključene orbitale bliske energijom dajući maksimalno prekrivanje MO za **kovalentno** vezivanje.

Tvrda kiselina - mali promjer, velik pozitivan naboj i velika energije LUMO.

Tvrda baza - mali promjer, velik negativan naboj i mala energije HOMO.

Zbog toga je **H^+ tvrda** a **Ag^+ meka** kiselina, odnosno **F^- je tvrda** a **I^- meka** baza.