

2. Właściwości kwasowo-zasadowe związków organicznych

2.1. Teoria Bronsteda-Lowriego

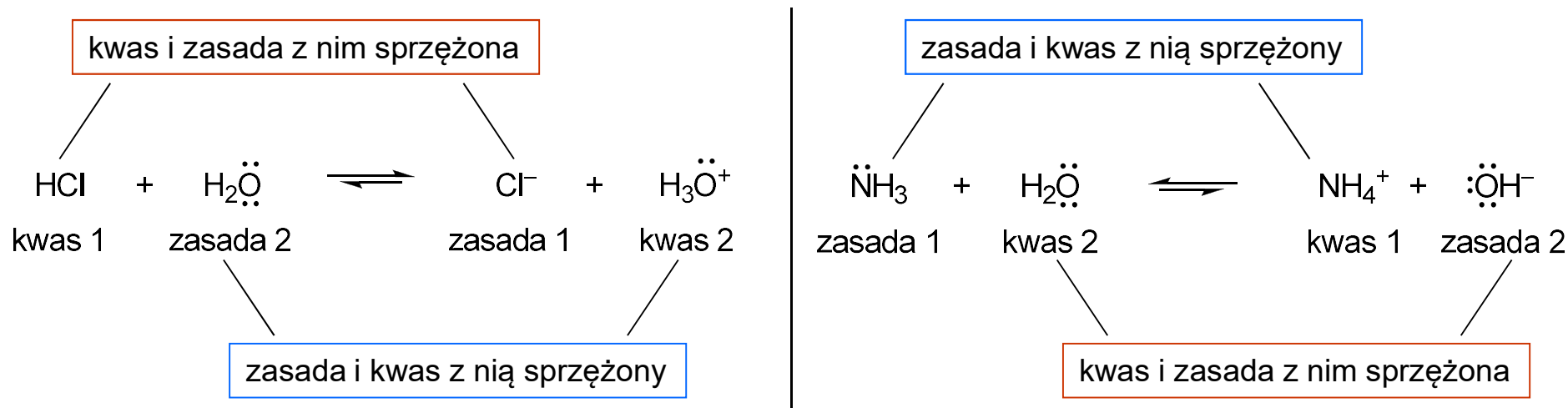
- Kwas - indywiduum chemiczne oddające proton
Zasada - indywiduum chemiczne przyjmujące proton
Proton - kation wodorowy

Kwasem (potencjalnym) może być indywiduum chemiczne posiadające wiązanie Atom–H.
Zasadą (potencjalną) może być indywiduum chemiczne posiadające wolną parę elektronową.

Reakcje kwasowo-zasadowe są odwracalne.

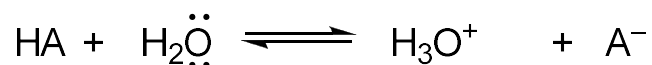
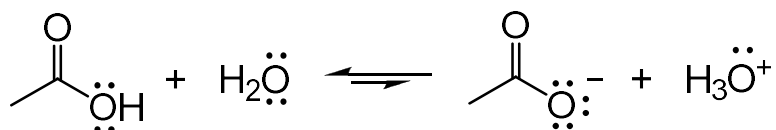
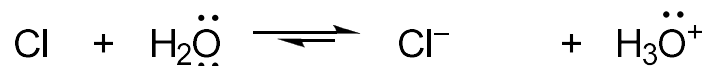
H₂O może pełnić rolę kwasu lub zasady.

Im mocniejszy kwas, tym słabsza zasada z nim sprzężona.



2.1.1. Teoria Bronsteda-Lowriego – pK_a i pH

stan równowagi reakcji kwasowo-zasadowej jest przesunięty w stronę słabszego kwasu.



dłuższa strzałka –

- kierunek przesunięcia stanu równowagi, tj.
- wskazuje indywidua wstępujące w przewodzie w stanie równowagi

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

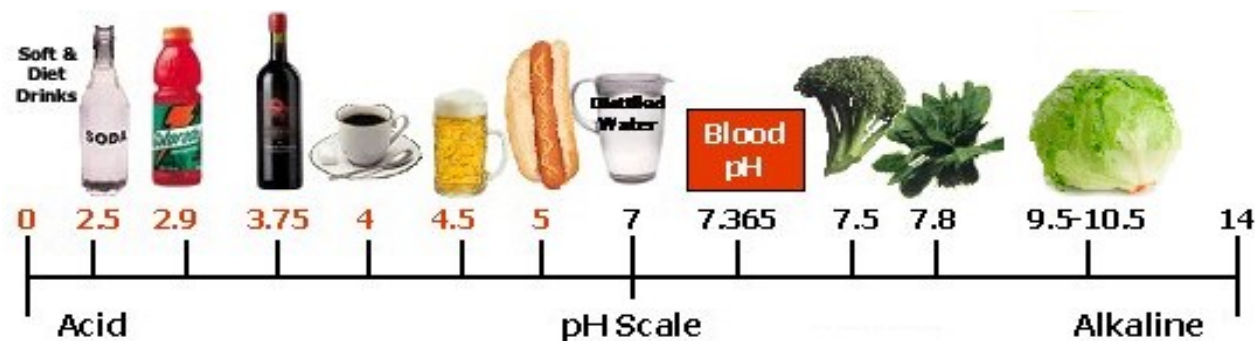
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K [\text{H}_2\text{O}]$$

K_a - stała dysocjacji

[H₂O] = const
(w stanie równowagi)

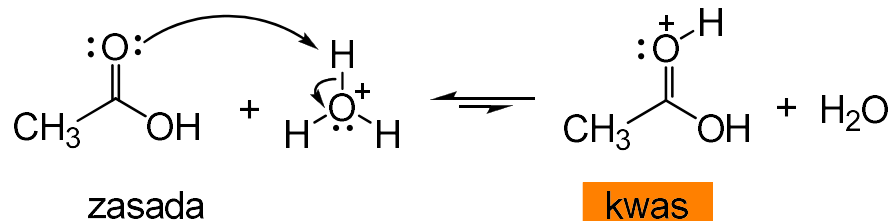
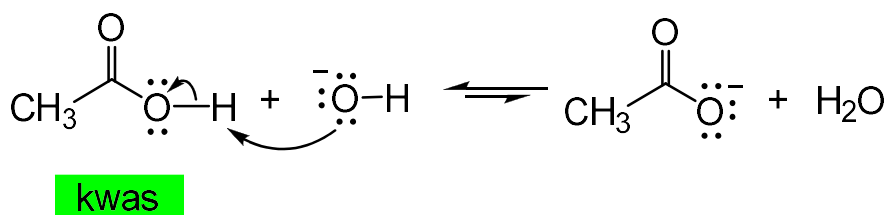
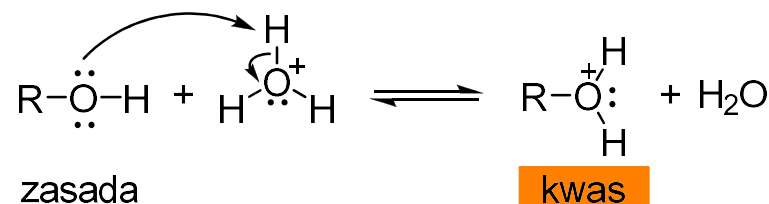
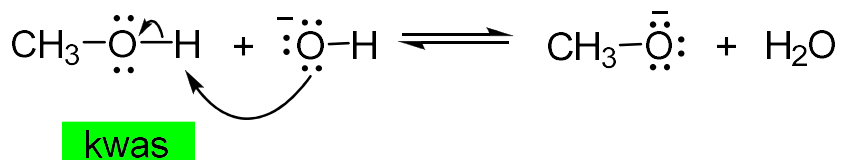
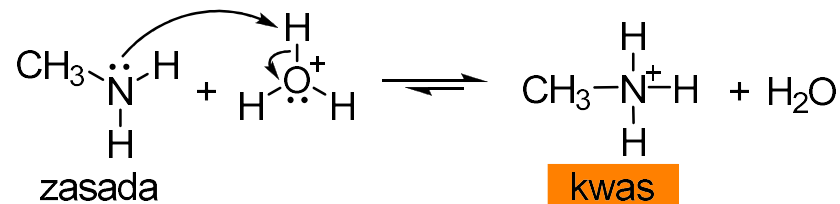
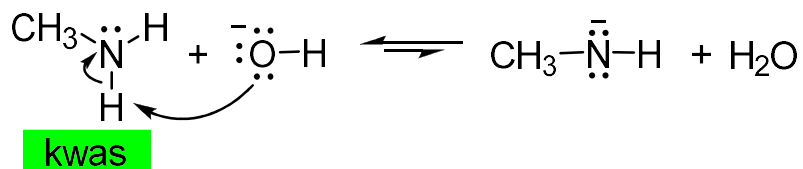
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

pK _a	< 1	1 - 3	3 - 5	5 - 15	> 15
Kwas	bardzo mocny	średniej mocy	słaby	bardzo słaby	ekstremalnie słaby

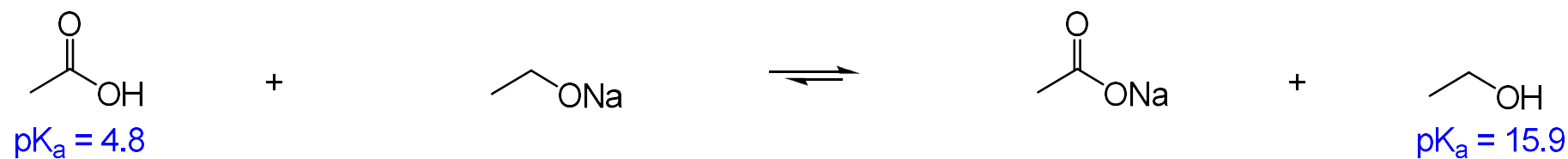
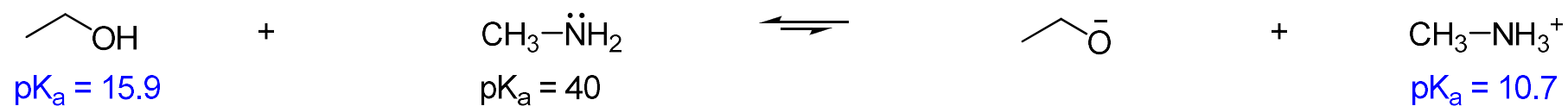
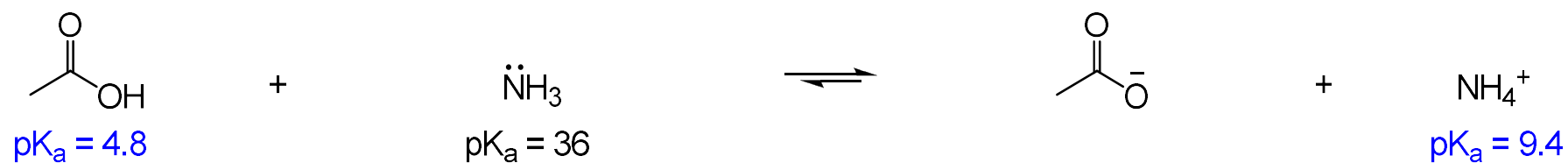


2.1.2. Teoria Bronsteda-Lowriego - organiczne kwasy i zasady

$pK_a \sim 40$	$pK_a \sim 15$	$pK_a \sim 10$	$pK_a \sim 5$	$pK_a < 0$
RNH_2	H_2O ROH	RNH_3^+	$R-C(=O)OH$	ROH_2^+ H_3O^+ $R-C(=O)OH_2^+$



2.1.3. Teoria Bronsteda-Lowriego - stan równowagi r. kwasowo-zasadowej



2.1.4. Teoria Bronsteda-Lowriego - budowa kwasu a wartość jego pK_a

1

atom	C	N	O	F
elektroujemność				
kwas	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
moc kwasu				
zasada	$\ominus\text{CH}_3$	$\ominus\text{NH}_2$	$\ominus\text{OH}$	$\ominus\text{F}$
stabilność zasady				
moc zasady				

Tym mocniejszy kwas, im bardziej elektroujemny atom związany z protonem

Tym mocniejszy kwas, im większy promień Van der Waalsa atomu związanego z protonem

3

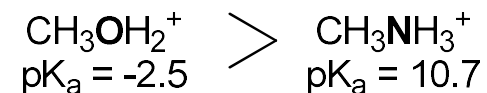
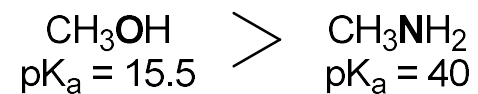
atom	F	Cl	Br	I
rozmiar atomu				
kwas	HF	HCl	HBr	HI
moc kwasu				

Tym mocniejszy kwas, im większy udział orbitalu s w hybrydyzacji atomu związanego z protonem

2

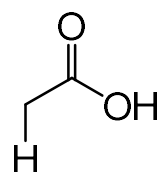
hybrydyzacja	sp^3	sp^2	sp
związek	H ₃ C-CH ₃	H ₂ C=CH ₂	HC≡CH
moc kwasu			
zasada	H ₃ C-CH ₂ [⊖]	H ₂ C=CH [⊖]	HC≡C [⊖]

Przykłady:

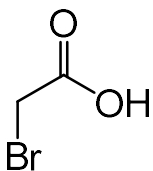


6

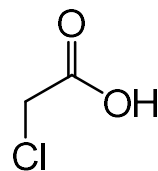
2.1.5. Teoria Bronsteda-Lowriego - wpływ podstawników na kwasowość kwasów organicznych



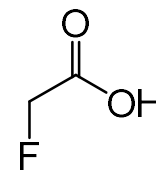
$pK_a = 4.8$



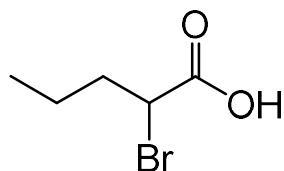
$pK_a = 2.86$



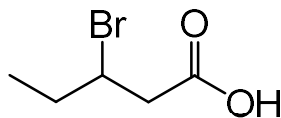
$pK_a = 2.81$



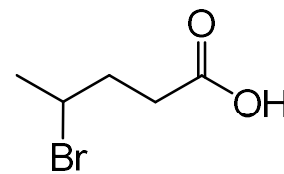
$pK_a = 2.66$



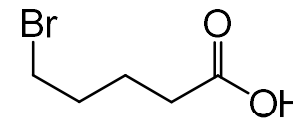
$pK_a = 2.97$



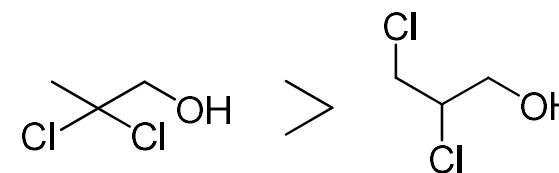
$pK_a = 4.01$



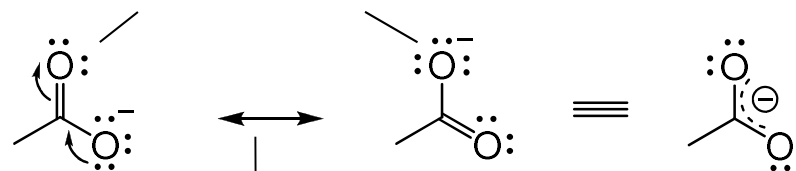
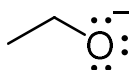
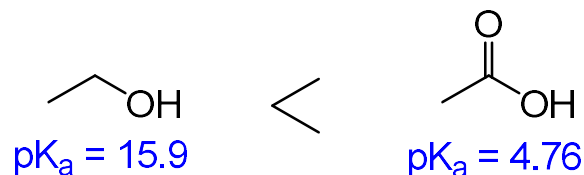
$pK_a = 4.59$



$pK_a = 4.71$



2.1.6. Teoria Bronsteda-Lowriego - delokalizacja elektronów a kwasowość kwasów organicznych



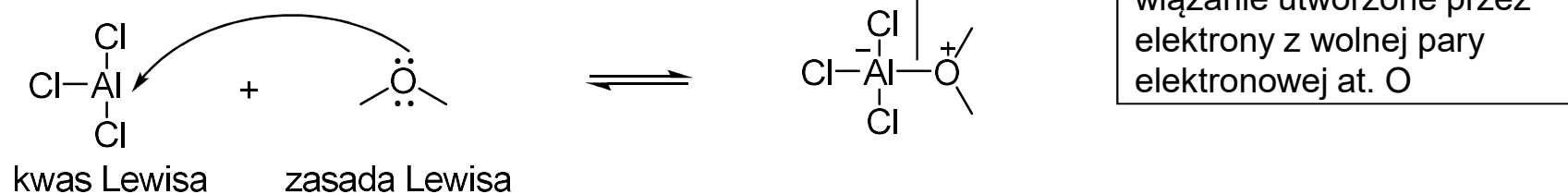
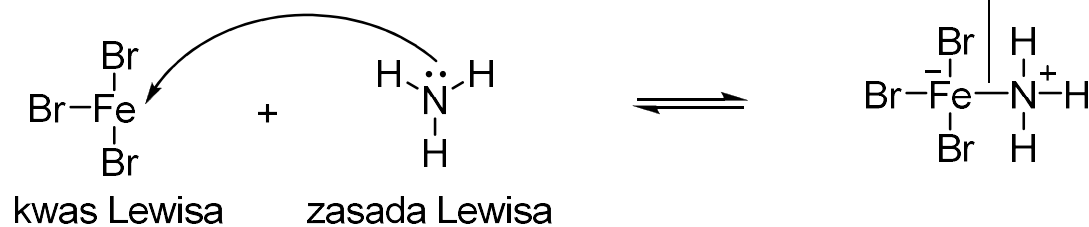
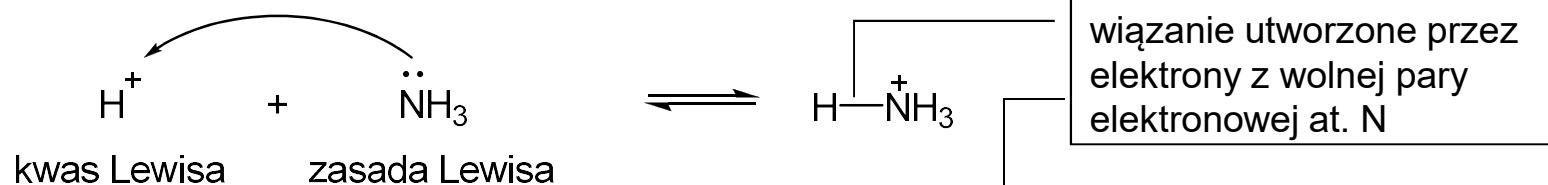
równowaga rezonansowa
(taka strzałka zawsze wskazuje
przemieszczanie się elektronów, a nie
przemieszczanie się atomów)

Reguły dotyczące struktur rezonansowych (McMurry, rozdział 2.4 i 2.5)

1. Poszczególne struktury rezonansowe nie są rzeczywiste, lecz urojone. Prawdziwa struktura cząsteczki jest złożona z różnych struktur, inaczej mówiąc jest ich hybrydą rezonansową.
2. Struktury rezonansowe różnią się między sobą jedynie rozmieszczeniem ich elektronów π lub elektronów niewiązanych.
3. Struktury rezonansowe związku chemicznego nie muszą być równocenne.
4. Struktury rezonansowe muszą być zgodne ze wzorami Lewisa i muszą spełniać ogólnie przyjęte zasady wartościowości (walencyjności).
5. Hybryda rezonansowa jest bardziej trwała niż poszczególne struktury rezonansowe.

2.2. Teoria Lewisa (1923)

Kwas – przyjmuje parę elektronową
Zasada – oddaje parę elektronową



Inne kwasy Lewisa: