

ASİTLER ve BAZLAR



Yrd.Doç.Dr. İbrahim İsmet ÖZTÜRK

Asit-Baz Kimyası

Asit-baz kavramı, farklı tanımlarla sürekli kapsamı genişletilen ender kavramlardan biridir. İlk zamanlarda, tadı ekşi olan maddeler asit, bu tadı gideren maddeler ise baz olarak tanımlanmaktaydı.

18.yüzyılın sonlarında Lavoisier, bir maddeye asitlik özelliği veren elementin oksijen olduğunu ileri sürmüştür. Hidroklorik asidin sadece hidrojen ve klor elementlerini içerdiğinin ortaya konulması üzerine, Davy, asitlik özelliğinin, hidrojen elementlerinden kaynaklandığını önermiştir.



1880-1890 yıllarında Oswald ve Arrhenius'un sulu çözeltiler ile ilgili çalışmaları ve özellikle Arrhenius'un iyonlaşma kuramı, asit-baz kimyasının ilk kez moleküler düzeyde açıklanmasına olanak sağlamıştır.



Asit-Baz Kavramları

Arrhenius Tanımı

Bünyesinde hidrojen bulunduran ve sulu çözeltide hidrojen iyonu (H^+ veya proton) vericisi olan kimyasal tür asit, bünyesinde hidroksit bulunduran ve sulu çözeltide hidroksit iyonu (OH^-) vericisi olan bazdır. Arrhenius asidi H_nA ve bazı ise $M(OH)_n$ şeklinde formüle edilebilir. Burada A ve M bir atom yada atomlar grubu olabilir. n ise 1,2,3,... değerlerini alır.

Bir Arrhenius asit baz tepkimesi řu řekildedir.

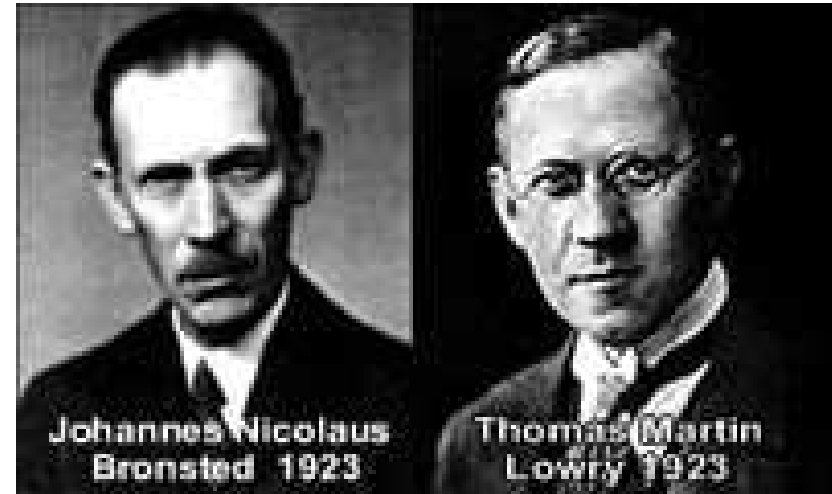


Arrhenius tanımı birçok bakımdan eksiklikler içermektedir. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- 1- Yanlızca sulu çözeltilerle sınırlıdır.
- 2- Bazı maddelerin sulu çözeltide asit ve bazlığını açıklayamamaktadır.
- 3- Hidrojen iyonunun sulu çözeltide hidrosyonu göz önüne alınmamıştır.

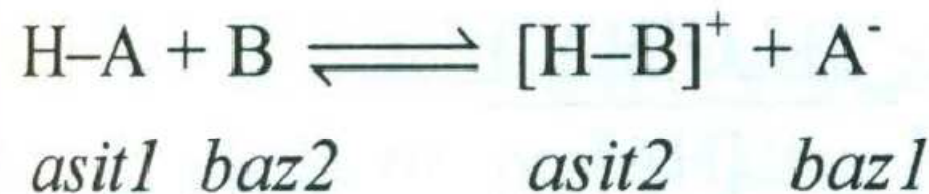
Lowry-Brönsted Tanımı

1923 yılında İngiliz Lowry ve Danimarkalı Brönsted, asidi proton verici ve bazı ise proton alıcı olarak tanımlamışlardır.



Bu asit-baz kavramı, Arrhenius kavramından oldukça kapsamlı olup, proton aktarımının olduğu her ortamda uygulanır. Arrhenius asitlerinde olduğu gibi, bir Lowry-Brönsted asidi H_nA şeklinde formüle edilebilir. Bu yüzden tüm Arrhenius asitleri aynı zamanda birer Lowry-Brönsted asididir. Lowry-Brönsted bazı, protonu kendine bağlamak için en azından kolay verilebileceği bir elektron çifti bulunduran bir kimyasal tür olarak düşünülmelidir.

Bir Lowry-Brönsted asit-baz tepkimesi



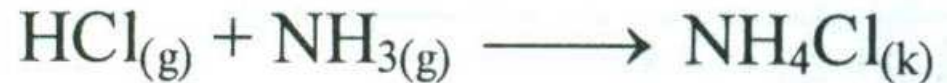
şeklinde gösterilebilir.

İleri yöndeki tepkimeye göre HA proton verdiği için asit, B ise proton aldığı için bazdır. Geri yöndeki tepkimeye göre HB⁺ asit, A⁻ ise bazdır. Görüldüğü üzere, bir Lowry-Brönsted asit-baz tepkimesinde iki asit ve iki baz bulunmaktadır. Birbirinden sadece bir proton bakımından farklı olan asit-baz çiftine ***eşlenik (konjuge) asit-baz çifti*** denir.

Lowry-Brönsted tanımı, sadece sulu çözelti ile sınırlı olmayıp diğer fazlarda proton aktarımı ile gerçekleşen kimyasal tepkimeleride kapsar. Örneğin, sıvı amanyakta gerçekleşen aşağıdaki tepkime ile



Gaz-katı fazları içeren aşağıdaki tepkime birer Lowry-Brönsted tepkimesidir.



Çizelge 2-1. Bazı Lowry-Brönsted asit ve bazları*

Asitler	
Kimyasal tür	Örnek
VIA ve VIIA Grubu hidrürleri	HF, HCl, HBr, HI, H ₂ S, H ₂ O
Oksiasitler	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , H ₃ PO ₄
Oksianyonlar (oksoanyonlar)	HSO ₄ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻
Hidratize metal katyonları	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [Sc(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [Al(H ₂ O) ₆] ³⁺
Metal oksitler	Na ₂ O, CaO, SrO, K ₂ O
Bazı çok atomlu katyonlar	NH ₄ ⁺ , H ₃ O ⁺ , NH ₂ NH ₃ ⁺
Bazlar	
Kimyasal tür	Örnek
IA ve IIA Grubu hidrürleri	NaH, KH, CaH ₂ , BaH ₂
Amonyak ve türevleri	NH ₃ , CH ₃ NH ₂ , (CH ₃) ₃ N, NH ₂ OH, (t-büt) ₃ N
Ametal oksitler	SO ₂ , SO ₃ , P ₂ O ₅
Oksianyonlar (oksoanyonlar)	HPO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻
Bazı anyonlar	OH ⁻ , CN ⁻ , HS ⁻ , S ²⁻ , O ²⁻

*Asit-baz ayırımı H₂O'ya göre yapılmıştır.

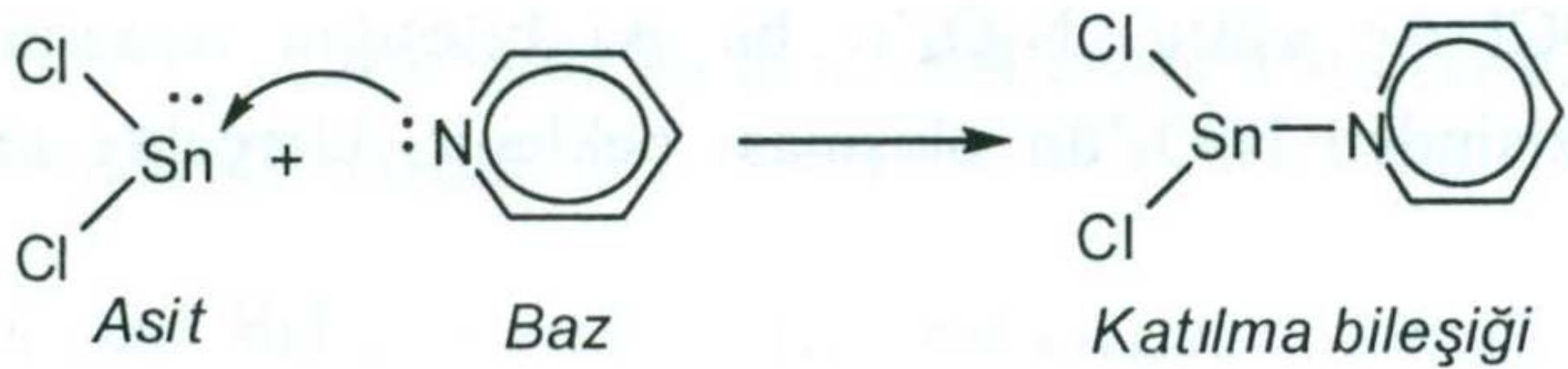
Lewis Tanımı

1923'te Lewis, asidi elektron çifti alıcısı, bazı ise elektron çifti vericisi olan bir kimyasal olarak tanımlamıştır. A Lewis asidi ve B Lewis bazı olmak üzere, B'den A'ya elektron çifti aktarımı sonucu bir koordine-kovalent bağ oluşur.

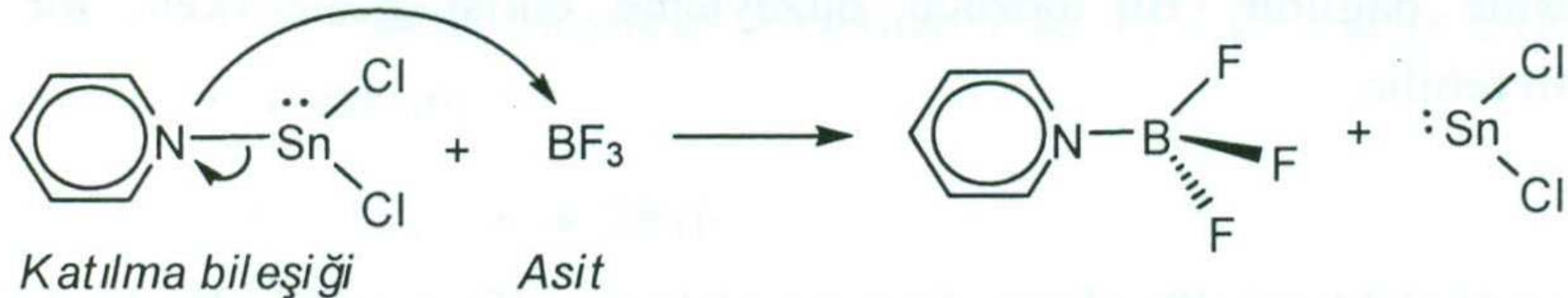
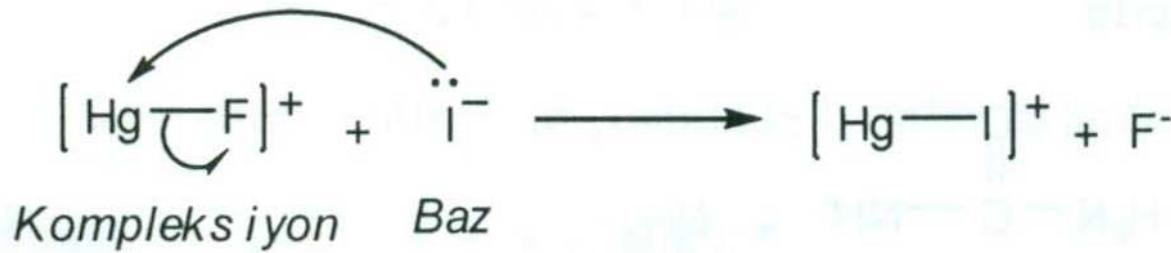
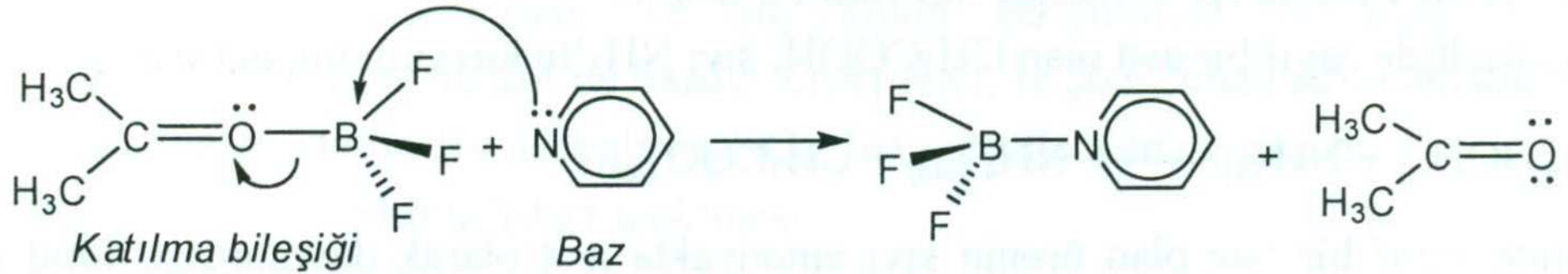


Lewis asit-baz tepkimeleri üç ana gruba ayrılabilir:

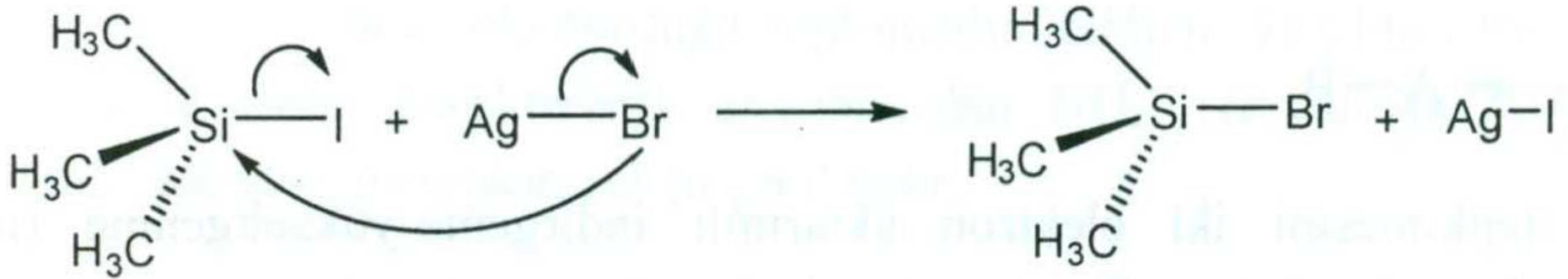
a. *Kompleks Oluşum Tepkimeleri:* Lewis asit ve bazlarının etkileşerek katılma ürünü oluşturdukları tepkimelerdir.



b. Yerdeğiştirme Tepkimeleri: Bu tepkimelerde bir Lewis bazı bir diğer Lewis bazı ile yada bir Lewis asidi bir diğer Lewis asidi ile yer değiştirir.



c. Metatez (ikili yerdeğiştirme) Tepkimeleri: Bu tepkimelerde hem asit hem de bazlar yer değiştirmektedir.



Lewis asit-baz kavramı oldukça kapsamlı bir kavramdır. Arrhenius, Brönsted-Lowry ve çözücü sistemi kavramlarına göre asit yada baz olarak tanımlanan bir çok kimyasal türü kapsamaktadır. Bu tanım, özellikle iki kimyasal türün etkileşime girip girmediğini, giriyorsa oluşan ürünleri öngörmede oldukça yararlıdır. Bu nedenle, anorganik kimya ve organik kimyada yaygın olarak kullanılır.

Lewis Asitleri:

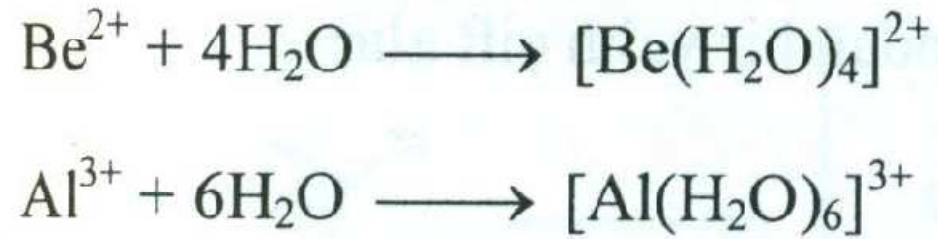
Bir kimyasal türün Lewis asidi olarak davranabilmesi için ya elektron çiftini alacak düşük enerjili boş orbitale ya da elektron çiftini çekecek bir pozitif merkeze sahip olması gerekir.

Bu özellikleri taşıyan bazı Lewis asitleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

a. H^+ iyonu: En basit Lewis asidi olup, 1s orbitali boştur. Bu orbitaline bir Lewis bazından elektron çifti alır



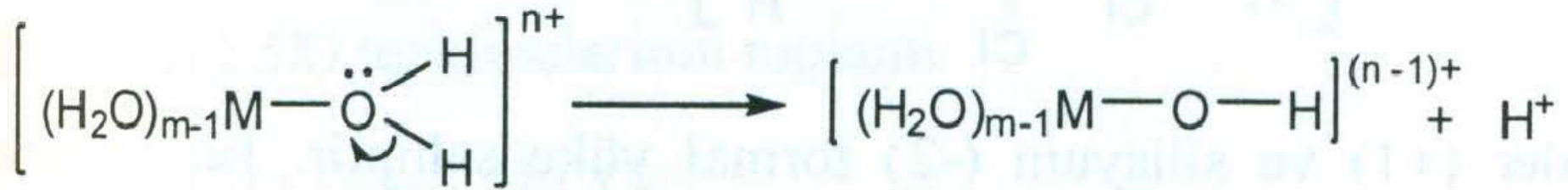
b. Yük/yarıçap oranı büyük olan element katyonları: Bu iyonların değerlik elektronları boştur. Bunlara Be^{2+} , Mg^{2+} ve Al^{3+} örnek verilebilir. Be^{2+} 'da dört, diğer iki elementte ise altı boş değerlik orbitali vardır. Be^{2+} , bir Lewis bazı olan suyun dört molekülü ile, Al^{3+} ise altı molekülü ile bağlanmaya girer



Katyonlar her su molekülünden bir yalın çift alırlar. Aşağıda gösterildiği gibi, koordine olan su molekülündeki oksijenin formal yükü (+1) dır. İkinci yalın çift vermesi durumunda formal yük (+2) olur. Bu, oldukça elektronegatif olan oksijen için enerji açısından uygun değildir.

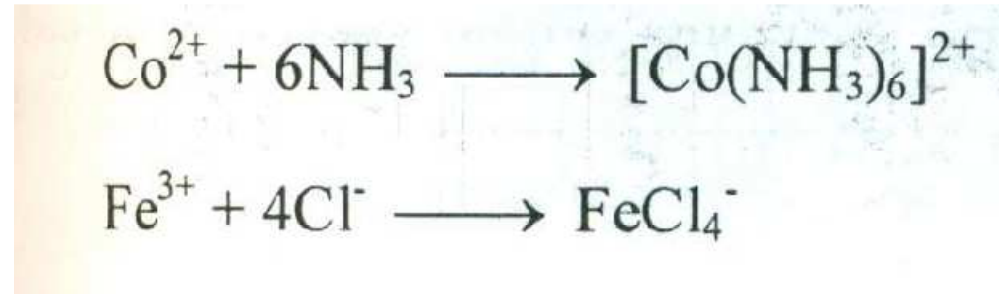


Bunun yerine aşağıdaki ayrışma gerçekleşir.

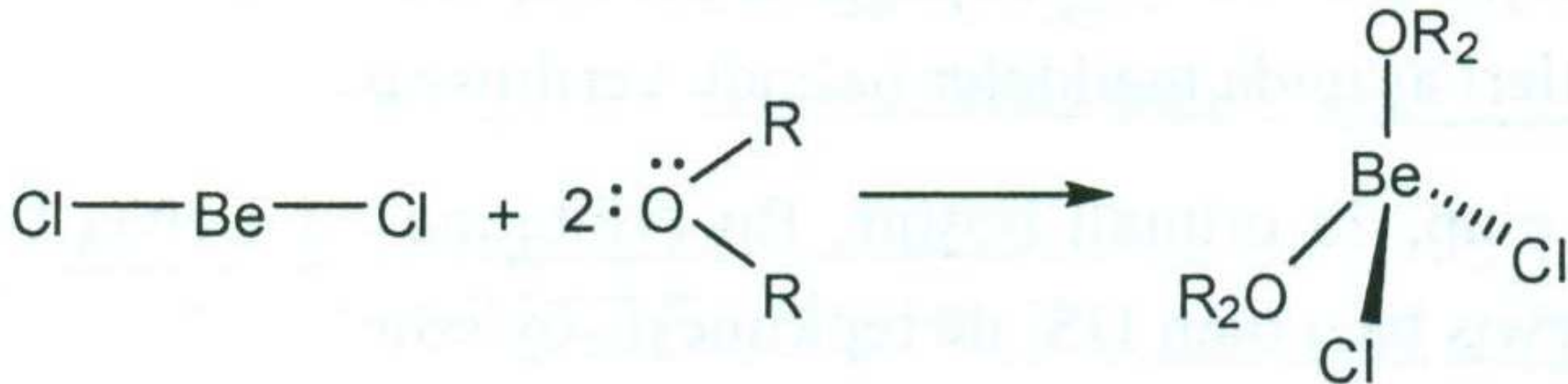


Böyle katyonların sulu çözeltilerinin asidik oluşu, bu ayrışmanın bir sonucudur. Yük/yarıçap oranı küçük katyonların su gibi Lewis bazları ile koordine-kovalent bağlanmadan çok, iyon-dipol etkileşimine girdikleri kabul edilir.

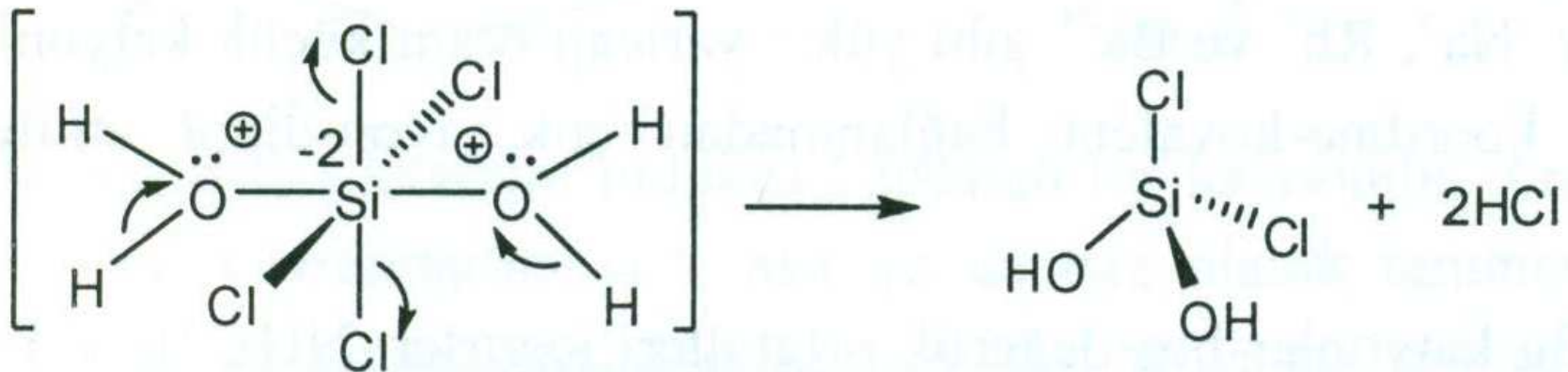
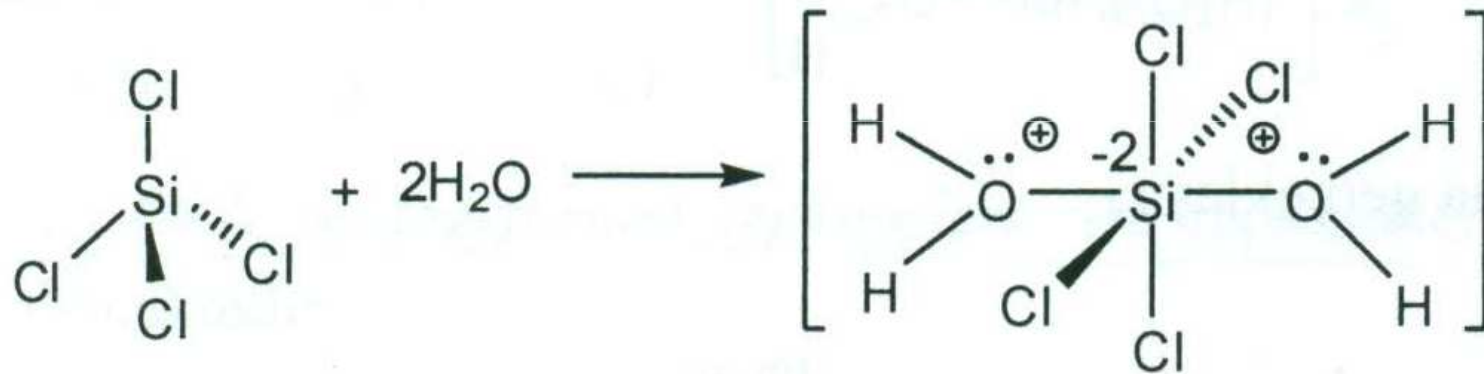
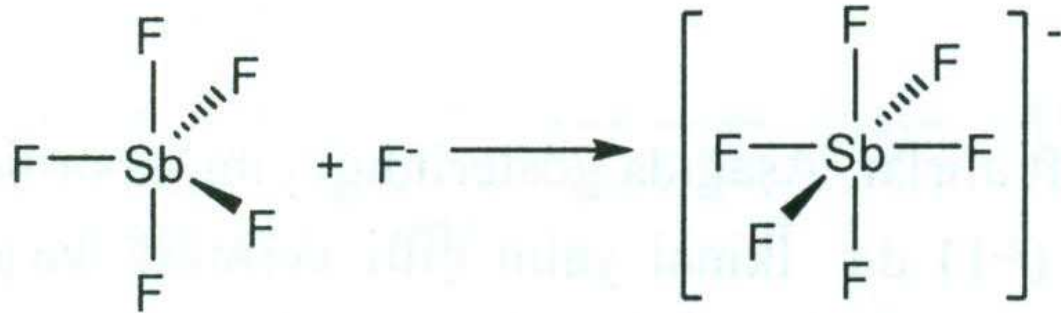
c. Geçiş Metal Katyonları: Bu katyonlar boş değerlik elektronu içerirler. NH_3 , H_2O , F^- ve Cl^- gibi Lewis bazlarından elektron çiftlerini alırlar.



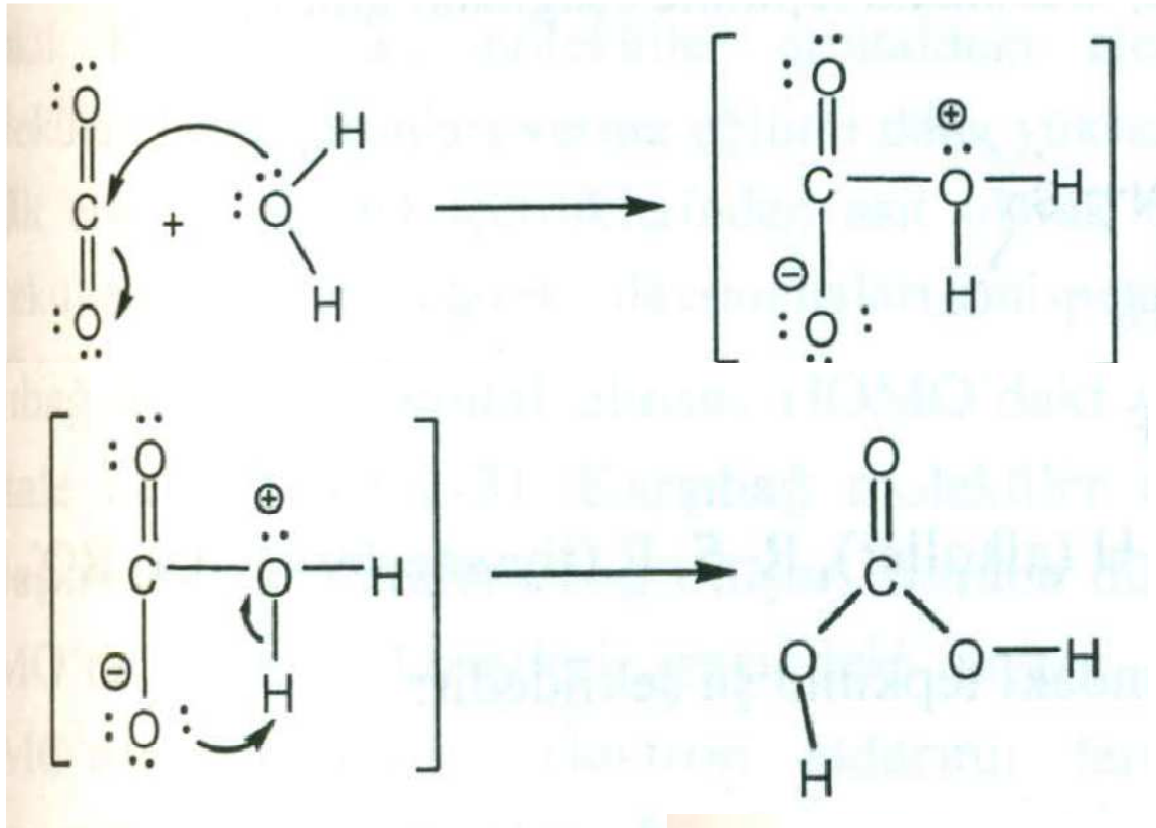
d. Oktedini Tamamlamamış Moleküller: Bunlara BeCl_2 , BF_3 , AlCl_3 gibi moleküller örnek verilebilir. Bu iyonların birincil rezonans yapılarında merkezi atomlar boş değerlik orbitalleri içermektedir.



e. Boş d orbitali içeren Moleküller



f. Elektronegatiflikleri farklı atomlar arasında çoklu bağ içeren moleküller



g. Bazı Geçiş Metalleri



Lewis Bazları

Değerlik bağ kuramına göre yalın çift bulunduran ya da kolay verebileceği elektron çifti olan her kimyasal tür bir Lewis bazı olarak davranabilir. Etkin Lewis bazı olan bazı kimyasal türler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

a. H^- (Hidrür) iyonu.



b. VA Grubu Hidrürleri, eşlenik bazları ve türevleri.

Hidrürler: NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3

Eşlenik bazlar: NH_2^- , PH_2^- , AsH_2^- , SbH_2^-

Türevler: $(CH_3)_3N$, CH_3NH_2 , CH_3NH^- , $(CH_3)_3P$, NF_3 , NCl_3 , $(CH_3)_3Sb$, NCl_2^-

c. VIA Grubu Hidrürleri, eşlenik bazları ve türevleri.

Hidrürler: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te

Eşlenik bazlar: OH^- , HS^- , SeH^- , TeH^-

Türevler: ROR (eterler), R-O-H (alkoller), R-S-R (tiyoeterler), OCl^- , RO^- ,

d. Halojenürler ve oksoanyonlar.

e. Bazı iki atomlu moleküller

Lux-Flood Asit-Baz Tanımı

Demir elde etmekte kullanılan yüksek fırınlardaki tepkimeler yüksek sıcaklıklarda oluşur. Böyle tepkimeler için su fazı söz konusu değildir. Tepkimeye giren maddelerin özelliklerini proton alışverişi ile açıklamak mümkün olmaz. Bu nedenle özellikle yüksek sıcaklık kimyasında kullanılmak üzere 1939 yılında bir asit baz tanımı önerilmiştir. Bu tanıma göre, asitler oksit iyonu alan, bazlarda oksit iyonu veren maddelerdir.



Usanovich Asit-Baz Tanımı

1939 yılında, Lewis'in asit baz tanımı redoks tepkimelerini de kapsayacak şekilde genişletilmiştir. Bu tanıma göre asitler, katyon veren, anyon veya elektron alan maddelerdir. Bazlar da anyon veya elektron veren, katyon alan maddelerdir.

Asit ve Bazlarda Sertlik ve Yumuşaklık

Yapılan incelemelerde bazı ligandların, d orbitalleri dolu veya doluya yakın merkez iyonları ile bağ yapmaya yatkın oldukları gözlenmiştir. Ag^+ , Hg^{+2} ve Pt^{+2} gibi böyle iyonlara B sınıfı asitler denilmiştir. Bazı ligandlar ise, d orbitallerinde elektron bulunmayan, yüksek elektrik yüklü küçük merkez iyonlarına yatkınlık duymaktadırlar. Al^{+3} ve Ti^{+4} gibi böyle iyonlara A sınıfı asitler denilmiştir.

Bazlarda bu iyonlara olan yatkınlıklarına göre sınıflandırılmışlardır. A sınıfı iyonlarla bağ yapmaya yatkın olan ligandlara A sınıfı, B sınıfı iyonlara yatkın olan ligandlara da B sınıfı bazlar denilmiştir. Hg^{+2} , Pd^{+2} gibi iyonlara yatkın olan fosfin ve tiyoeter gibi ligandlar B sınıfı bazlara, Be^{+2} , Ti^{+4} gibi iyonlara yatkın olan amonyak, su ve florür iyonu gibi ligandlar da A sınıfı bazlara dahil edilmişlerdir.

Bu gözlemler 1963 yılında sert ve yumuşak kavramlarını önermeye yöneltmiştir. Sert kavramı, asit ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır.

Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Bu genel tanıma göre A sınıfı asitler ve bazlar sert, B sınıfı asit ve bazlar yumuşaktır.

Sert asitler sınıfına giren iyonların artı yükü yüksek olmalı ve çapları küçük olmalıdır. Kimyasal kuvvetler konusunda söz edilen yük/çap oranı büyük olmalı. Böyle iyonlar elektrostatik etkileşim yapmaya daha yatkındır. Sert asitlerde d orbitallerinde diğer orbitallere göre elektronun bulunma olasılığı daha geniş bir uzaklık aralığına yayılmıştır. d orbitallerinin girginliği veya çekirdeğe yaklaşma kabiliyeti küçüktür ve bu orbitaldeki elektronlar göç etmeye daha yatkındırlar.

Bu nedenle d orbitalleri dolu veya doluya yakın iyonlar, yumuşak asit özelliğine yatkındırlar. Yarı çapları büyük, yükleri küçük ağır metal iyonlarının yumuşak asit olarak davranmaları beklenir. Bu iyonlar bağ oluşturuken kovalent ağırlıklı etkileşim gösterirler.

Sert bazlar içinde benzer özellikler düşünülebilir. Bu bazların çapları küçük, üzeründeki eksi yük düşük olmalıdır. Elektron göçü güç olan sert bazların, Lewis asitleriyle yaptığı bağlarda elektrostatik etkileşime yatkın oldukları söylenebilir. Elektron göçü kolay, polarlaşabilirliği yüksek olan yumuşak bazlar da, beklendiği gibi eksi yükü yüksek, çapı büyük iyonlar olmalıdır. Böyle iyonlar da kovalent etkileşim yapmaya yatkındırlar.

Sertlik ve yumuşaklık özelliklerini etkileyen nedenlerden biride π bağlarının varlığıdır. π bağları elektronların yayılmasına yardım ettiği için, yumuşaklık özelliğini arttırır. CN^- iyonu ve CO molekülünün yumuşak baz olmasının nedeni yapılarında π bağlarının bulunmasıdır.