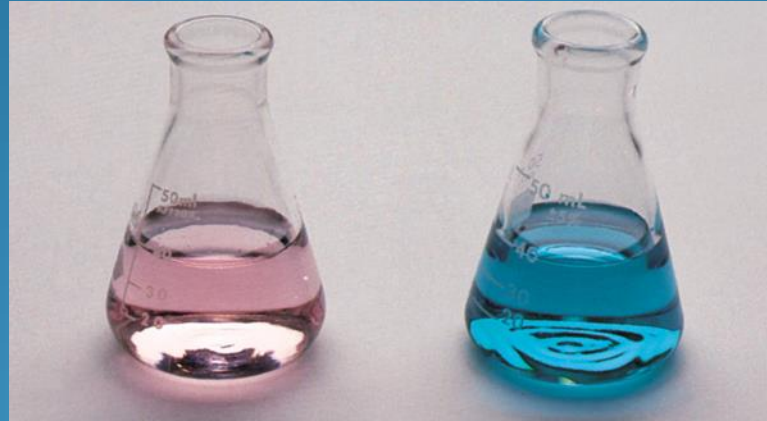


Asitler ve Bazlar



Asitler ve Bazlar

- Asit ve baz teorileri olarak ileri sürülen birkaç teori vardır.
- Aslında bunlar teoriden daha çok asit ve bazın ne olduğunu açıklayan tanımlardır.
- Bu tanımlamalardan herhangi birinin diğerlerine göre daha doğru veya yanlış olduğu iddia edilemez.
- Asit ve bazlarla ilgili herhangi bir olay için hangisi en uygun ise o kullanılır.

Arrhenius Tanımı (1884)

- Kimyanın geliştiği ilk yıllarda asitler, tatlarının acı olmasından ve litmus gibi bazı bitki pigmentleri üzerindeki etkisinden anlaşılırdı.
- Bazlar ise tuz oluşturmak üzere asitlerle reaksiyon veren maddeler olarak bilinirdi.
- 1884'te Arrhenius elektrolitik ayrışma teorisini ileri sürerek suyun kendiliğinden aşağıdaki şekilde iyonlaştığını (öz iyonlaşma) önerdi ve asit- baz tanımını da bu dengeye dayandırdı



- *Sulu çözeltilerine H^+ veren bileşikler asit,*
- *Sulu çözeltilerine OH^- veren bileşikler baz*

Nötralleşme reaksiyonu, $\text{HCl} + \text{NaOH} \Rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Asit Baz Tuz Su



Bronsted - Lowry Tanımı (1923)

- Proton veren bileşikler asit
 - Proton alan bileşikler baz
- } *H⁺ alış verişi*



Çözücü Asit Baz

Bu reaksiyonun denge sabiti H₂O, H₃O⁺ ve OH⁻'nin derişimlerine bağlıdır

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

(1000/18 = 55,6 M)

$$K_{\text{su}} = K'[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$$

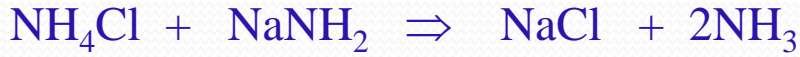
- K_{su} değeri 25 °C'de 1,00 x 10⁻¹⁴ mol²L⁻²'ye eşittir.
- Sıcaklık arttıkça bu değer de artar (100 °C'de; 47,6 x 10⁻¹⁴ mol²L⁻²).

25 °C'de saf su için,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \longrightarrow \text{pH} = \text{pOH} = 7 \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

- Sulu çözeltiler için bu tanım, Arrhenius tanımından çok farklı değildir.
- Su kendiliğinden iyonlaşır.
- Sulu çözeltide,
 - ✓ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derişimini 10^{-7} M 'nin üzerine çıkaran maddeler asit
 - ✓ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derişimini 10^{-7} M 'nin altına düşüren maddeler bazdır
- Bronsted-Lowry tanımı
 - ✓ *susuz H_2SO_4*
 - ✓ *saf CH_3COOH*
 - ✓ *sıvı NH_3*
 - ✓ *Hidrojen içeren saf çözücülerini de içine alacak şekilde genişletilebilir.*
- Bazlar proton alıcılar olduğuna göre, OH^- taşıyıp taşıyamamaları önemli değildir.

➤ Saf ve sıvı NH₃ içinde:



Asit

Baz

Tuz

Çözücü



Asit

Baz

Çözücü

*(Proton
verici)*

*(Proton
alıcı)*

➤ H₂SO₄ içinde:



Asit

Baz

Çözücü

➤ Aralarında proton aktarımının olduğu türlere **konjüge çift** (eşlenik çift) denir.

*Her asitin bir konjüge bazı
Her bazın bir konjüge asidi*

} *Proton aktarımı ile birbirine dönüşebilen*



(A / B⁻) konjüge asit baz çifti

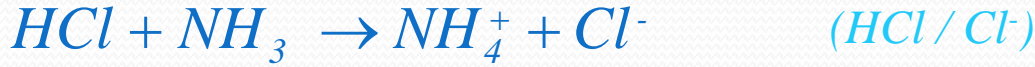


- Bir asidin su içindeki iyonlaşma reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir



- Yukarıdaki reaksiyonda, HCl proton verdiği için asit ve onun protonsız şekli olan Cl⁻, reaksiyonun ikinci yönünde proton aldığı için bazdır.
- Aynı şekilde H₂O proton aldığından bir bazdır ve oluşan H₃O⁺ onun konjüğe asididir.
- Kuvvetli bir asidin konjüğe bazı zayıf, zayıf bir asidin konjüğe bazı kuvvetlidir.
- *Kuvvetli bir asidin konjüğe bazı zayıf,*
- *Zayıf bir asidin konjüğe bazı kuvvetlidir.*

- Nötralleşme reaksiyonları da proton alış-veriş reaksiyonları olarak düşünülebilir



- Asit/baz çiftleri arasında gerçekleşen bu reaksiyonda HCl ve NH₄⁺ proton verdikleri için asit,

- NH₃ ve Cl⁻ ise proton aldıkları için bazdırlar.



- Sıvı amonyak içinde bütün amonyum tuzları proton verdiği için asit olarak davranır.
- Sülfür iyonu ise proton aldığı için bazdır.
- Reaksiyon tersinirdir ve daha zayıf olan HS⁻ ve NH₃ oluşturacak şekilde daha çok soldan sağa gelişir.

➤ Çözünmüş maddelerin asitlik ve bazlık özelliklerinin önemli ölçüde çözücüye bağlı olması Bronsted-Lowry tanımını sınırlar.

➤ Çözünen maddenin proton verme özelliği, çözücünün proton verici özelliğini aşarsa çözünen madde asidiktir.

➤ Bu durum bazen asitlerle ilgili geleneksel düşünceleri değiştirir.

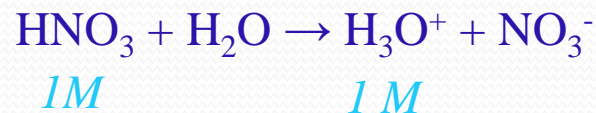
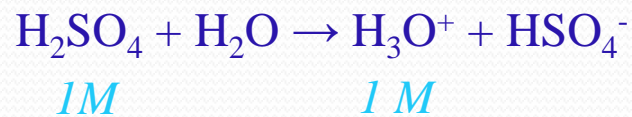
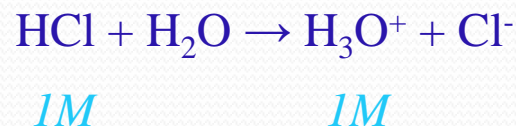
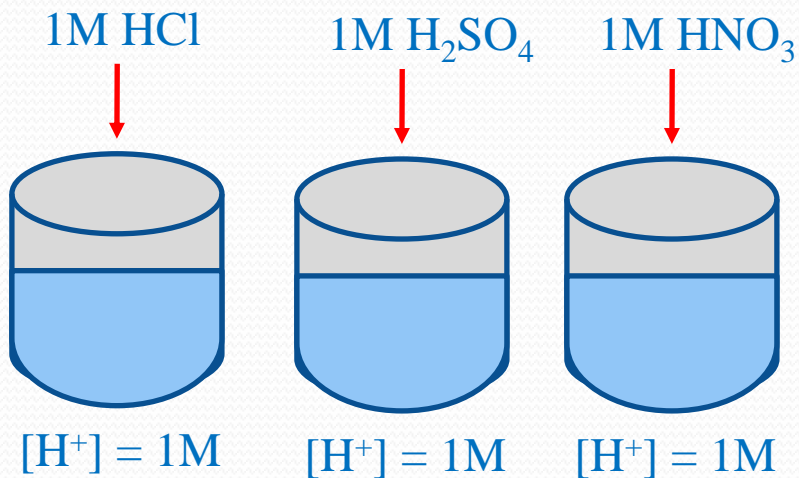
➤ Örneğin, HClO_4 oldukça kuvvetli proton verici bir asittir.

➤ Eğer sıvı HClO_4 çözücü olarak kullanılır ve HF de bu çözücü içinde çözülürse, çözünen HF, çözücünün çok yüksek proton verici özelliğinden dolayı proton almaya zorlanır ve bu yüzden de baz olarak davranır.



➤ Benzer şekilde HNO_3 de, HClO_4 ve HF çözücüleri içinde bazik karakterli olur, yani protonlanır.

- HCl, HNO₃, H₂SO₄ gibi asitlerin proton verici özelliği, suyun zayıf proton verme özelliğinden daha büyük olduğundan, sulu çözeltilerde bu asitler suya proton verir.
- Yani asit olarak davranır.
- Bu olayda asitler tamamen iyonlaşır ve H₃O⁺ asidine dönüşürler.



- Sulu çözeltilerde H₃O⁺ asidinden daha kuvvetli asit bulunamaz.
- Bu etkiye suyun kuvvetli asitler üzerine olan **düzeleme etkisi** denir.



➤ Suyun düzeyeleme etkisi sebebiyle OH^- bazından daha kuvvetli bazlar (H^- , O^{2-} , NH_2^-) da sulu çözeltide düzelenerek OH^- bazına dönüşürler.

➤ Çözücü olarak kullanılan H_2O , H_3O^+ asidinden daha zayıf asitleri (H_2S)

➤ OH^- bazından daha zayıf bazları (NH_3) **farklandırır**.

➤ Bu tür zayıf asit ve bazların kuvvetlilik dereceleri, ayrışma denge sabitleri karşılaştırılarak anlaşılabilir.

➤ Sıvı amonyak çözücüsünde, suda kuvvetli asit özelliği gösteren bu asitler, NH_4^+ iyonu vermek üzere amonyakla tam olarak reaksiyona girerler.



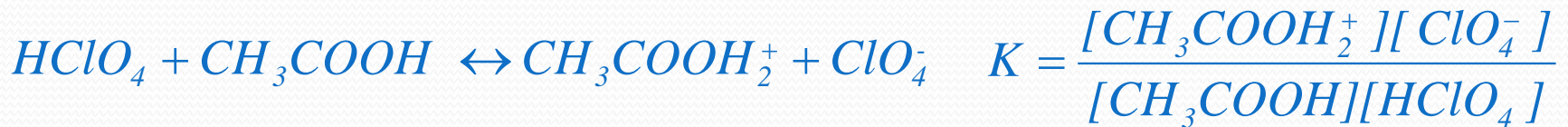
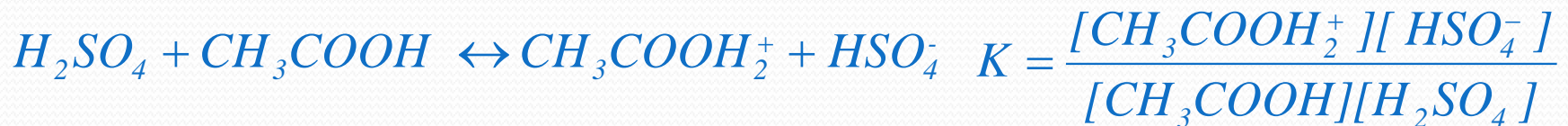
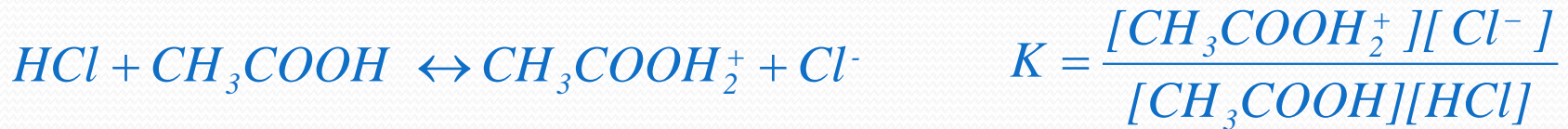
- Okzalik asit gibi suda zayıf asit özelliği gösteren asitler de amonyakla tam olarak reaksiyona girer.



- Kuvvetli asitler bu reaksiyonlar nedeniyle sıvı amonyak tarafından düzeylenir.
- Amonyak, üre gibi suda asidik özellik göstermeyen bazı moleküllerin zayıf asit gibi davranmasını da sağlar



- Asetik asit kuvvetli asitler için farklandırıcı bir çözücü olduğundan, asitlerin kuvvetleri arasındaki farklılık saf asetik asit içinde ölçülebilir.
- Çünkü kuvvetli olarak bilinen asitler, bu çözücü içinde kısmen iyonlaşır.
- Asetik asidin kendisi proton vericidir ve asetik asit içinde çözündüğünde asit olarak davranan bir asit, asetik asitten daha kuvvetli proton verici olmalıdır.
- Böylece çözünen madde asetik asidi protonlar.
- Bu nedenle asetik asit, çok bilinen asitlerin iyonlaşmasını zorlaştırırken bazların tam olarak iyonlaşmasını sağlar.
- *Asitleri farklandıran çözücüler bazları düzeyler veya asitleri düzeyleyen çözücüler bazları farklandırır.*
- Asetik asit içinde, suda kuvvetli olarak bilinen asitlerin kuvvetlilik sırası proton verme eğilimine göre belirlenebilir.
- Çünkü asetik asit, $CH_3COOH_2^+$ 'dan daha zayıf olan bu asitleri farklandırır.



➤ *Saf CH₃COOH içinde çözünen asitlere ilişkin denge sabitleri (K) karşılaştırılarak kuvvetlilik dereceleri aşağıdaki gibi bulunmuştur*



Çözücü Sistem Tanımı

➤ On dokuzuncu yüzyılın sonuna kadar, iyonik reaksiyonların gerçekleşebildiği çözücünün sadece su olduğu düşünülürdü.

✓ *1897'de Cady ve 1898'de Franklin ve Kraus'un sıvı amonyakta (KN: -33 °C),*

✓ *1899'da da Walden'in sıvı kükürt dioksitte (KN: -10 °C)*

yaptığı çalışmalarda sudaki reaksiyonların benzeri reaksiyonlar gerçekleştirildi.

➤ Bu sonuçlar su, amonyak ve kükürt dioksit gibi iyonlaşan çözücülerin, asit, baz ve tuzların reaksiyonları gibi iyonik reaksiyonlar için kullanışlı olduğunu gösterdi.

➤ Anorganik kimyada su halen en yaygın şekilde kullanılan çözücü olmasına rağmen,

➤ *Kararsız olan bileşiklerin ve anhidrit maddelerin sentezlerinde susuz çözücülerin kullanımı giderek artmaktadır.*

- Sulu ortamlar için geliştirilen asit ve baz kavramı, susuz ortamları da kapsayacak şekilde genişletilebilir.
- Protonlu veya protonsız çözücülerin çoğu öziyonlaşmaya uğrar ve suda olduğu gibi pozitif ve negatif iyonlar oluşturur.



- *Çözücü sistem tanımı, asit ve bazın proton veya hidroksit iyonları taşıyıp taşıyamamasından bağımsızdır.*
- İçinde çözüldüğü çözücünün öziyonlaşmasıyla oluşan **katyonun** derişimini artıran maddeler asit
- İçinde çözüldüğü çözücünün öziyonlaşmasıyla oluşan **anyon** derişimini artıran maddeler baz



Derişimini artıran
maddeler asit

Derişimini artıran
maddeler baz

İçinde çözüldüğü çözücünün
öziyonlaşmasıyla oluşan *anyon* derişimini
artıran maddeler baz



Derişimini artıran
maddeler asit

Derişimini artıran
maddeler baz

İçinde çözüldüğü çözücünün
öziyonlaşmasıyla oluşan *katyon*
derişimini artıran maddeler baz

Çözücü sistem yaklaşımının iki önemli avantajı vardır.

- *Suda asit ve baz olarak davranan maddelerin bu özelliği ve nötralleşme reaksiyonları bu sistemde de aynıdır.*
- *İkincisi ise, su dışındaki çözücüler için de geçerlidir.*



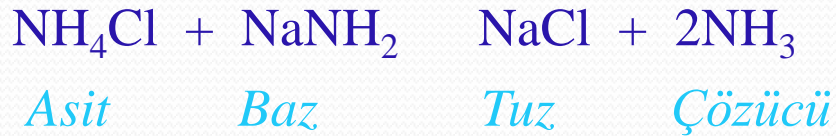
Su içinde:

- *HClO₄, HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ gibi H₃O⁺ sağlayan bileşikler asit*
- *NaOH, NH₄OH gibi OH⁻ sağlayan bileşikler bazdır*

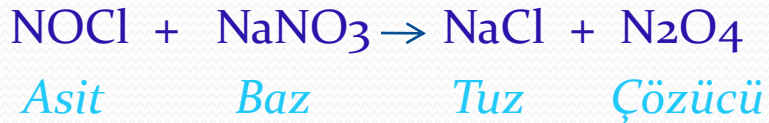
Nötralleşme,



Asit Baz Tuz Çözücü



➤ N_2O_4 içinde NOCl asit ve NaNO_3 baz olarak davrandığından bu iki bileşik arasındaki nötralleşme reaksiyonu aşağıdaki gibidir



- Açıkça görüldüğü gibi bu tanım, öziyonlaşma dengesi bulunan hem protik (protonlu) ve hem de aprotik (protonsuz) sistemlere uygulanabilir.
- Bu daha genel tanım protik çözücüler dikkate alındığında bazı avantajlara da sahiptir.
- Çünkü bu tanıma göre asidik ve bazik özellikler sadece çözünen maddenin mutlak bir özelliği değildir,
- Aynı zamanda çözücüye de bağlıdır.
- Biz normalde asetik asidi suya H_3O^+ verdiği için asit olarak kabul ederiz



- *Bununla birlikte asetik asit, sülfürik asit çözücüsü içinde, H_2SO_4 'ün yüksek proton verici özelliği nedeniyle baz olarak davranır.*

- HNO_3 , sülfürik asit içinde baz gibi davranmaya zorlanır.
- Bu olay derişik HNO_3 ve H_2SO_4 'ün karıştırılması ile üretilen NO_2^+ (nitronyum) iyonunun organik bileşiklerin nitrolanmasında kullanılması açısından önemlidir.



Lux - Flood Tanımı

- 1939'da Lux tarafından asit ve bazlarla ilgili olarak ileri sürülen farklı bir tanım Flood tarafından 1947'de geliştirildi.
- Bu tanımda, çözücüdeki karakteristik proton veya iyonlar yerine oksit iyonu (O^{2-}) kullanılır.
- Buna göre:
 - ✓ *Oksit iyonu alan bileşikler asit*
 - ✓ *Oksit iyonu veren bileşikler baz olarak tanımlanır.*



Asit

Baz

*(O^{2-} iyonu
almış)*

*(O^{2-} iyonu
vermiş)*

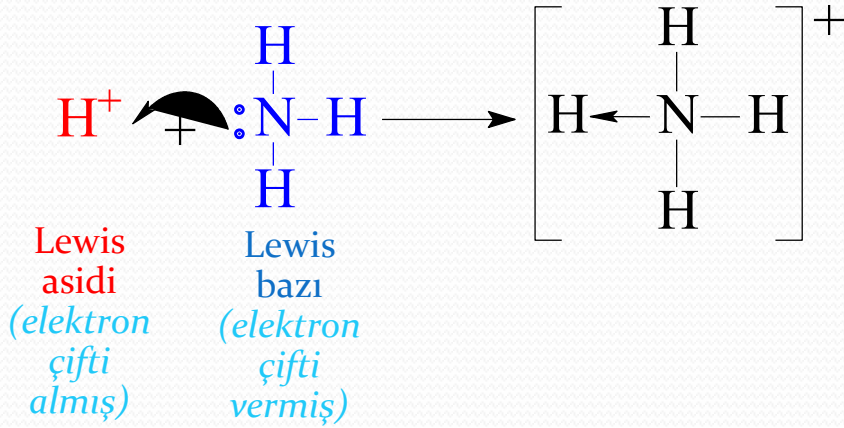
- Lux-Flood tanımı, erimiş oksitlerdeki susuz katı faz reaksiyonları
- Metalurji ve seramik alanındaki diğer yüksek sıcaklık reaksiyonlarının açıklanmasında çok kullanışlıdır
- Bu tanım, sulu ortamlardaki asit-baz anlayışı ile paralel bir ilişkiye sahiptir.
- Çünkü Lux-Flood asitleri, suyla reaksiyona girdiğinde asitleri oluşturan oksitlerdir (asidik oksit)
- Lux-Flood bazları ise suyla reaksiyona girdiğinde bazları verirler (bazik oksitler)



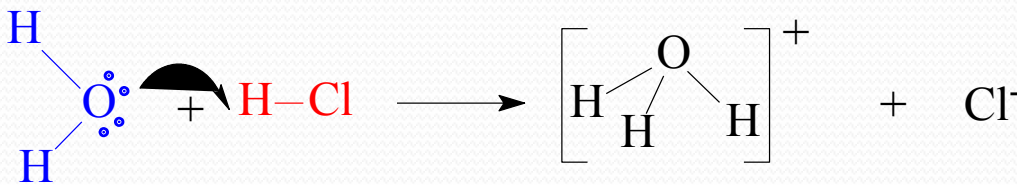
Lewis Asit-Baz Tanımı

➤ 1923'te Lewis, çözücüdeki protona, iyonlara ve çözücü reaksiyonlarına bağlı olmayan bir asit baz tanımı önermiştir.

- ✓ *elektron çifti alan maddeler asit*
- ✓ *elektron çifti veren maddeler bazdır*

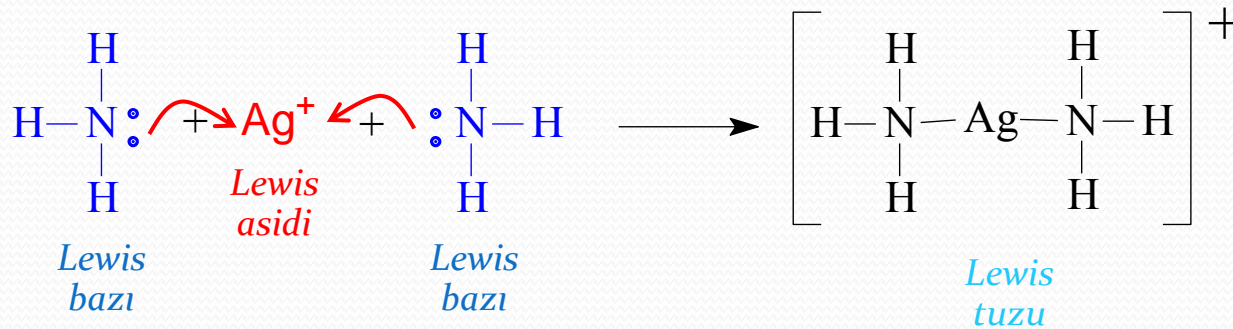
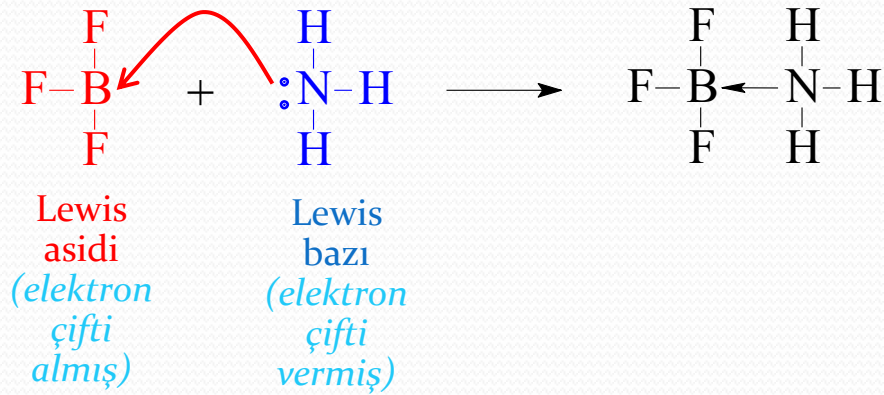


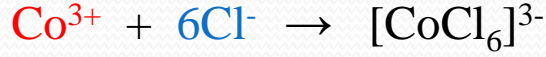
➤ Lewis tanımı, basitliği ve özellikle organik reaksiyonlara uygulanabilirliği açısından, asit-baz tanımlarının en geneli ve yaygın olarak kullanılanıdır.



➤ Benzer şekilde HCl bir Lewis asididir. Çünkü su gibi bir bazdan bir elektron çifti alır ve iyonlaşır.

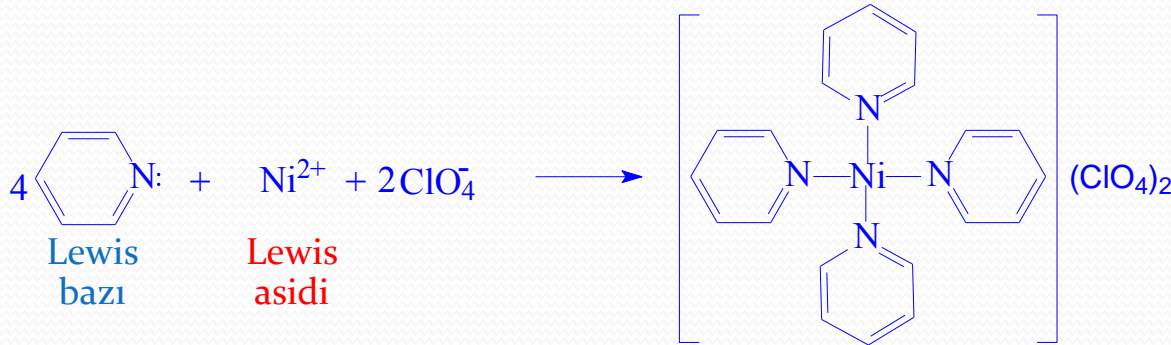
- BF_3 ve metal kationları gibi pek çok bileşik Lewis asidi olarak davranır.
- Bu tanım, iyon oluşmayan, hidrojen iyonu ve diğer iyonların transferinin bulunmadığı reaksiyonları da kapsar.





*Lewis
asidi*

*Lewis
bazı*



- Bir çözücünden diğerine ve bir reaksiyondan diğer reaksiyona geçtiğinden, bir Lewis asidinin veya bir Lewis bazının kuvveti sabit değildir.
- Dolayısıyla asit-baz kuvvetleri için bir ölçek yoktur.
- Bu tanıma göre, hemen hemen bütün reaksiyonlar asit-baz reaksiyonları olarak kabul edilebilir.

Usanovich Tanımı

- Usanovich 1939'da, Lewis asit-baz tanımını da içine alacak şekilde bir tanım ileri sürdü.
 - ✓ *Bazlarla reaksiyona giren, katyon veren, anyon veya elektron kabul eden bütün kimyasal maddeler asit*
 - ✓ *Buna karşın asitlerle reaksiyona giren, anyon veya elektron veren, katyon bağlayan bütün kimyasal maddeler baz*
olarak adlandırılır.
- Bu tanım, Lewis asit-baz reaksiyonlarını ve elektron aktarımının gerçekleştiği redoks reaksiyonlarını da kapsayan çok genel bir tanımdır.

Sert Yumuşak Asit-Baz Kavramı

➤ Metal iyonları, belirli ligantlarla verdikleri komplekslerin kararlılığına bağlı olarak iki gruba ayrılabilir .

➤ A tipi metalller

- ✓ I. ve II. Grubun küçük iyonlarını
- ✓ Özellikle büyük yükseltgenme basamağına sahip, periyodik cetvelin sol tarafında yer alan geçiş metalllerini içerir.

➤ Bu iyonlar:

- ✓ *Amonyak*
- ✓ *Aminler*
- ✓ *Su*
- ✓ *Ketonlar*
- ✓ *Alkoller*
- ✓ F^-
- ✓ Cl^-

*elektron çifti veren
azot ve oksijen atomu
taşıyan moleküller*

➤ B tipi metalller

- ✓ Periyodik cetvelin sağ tarafında yer alan geçiş metalllerini
- ✓ Karbonil kompleksleri gibi düşük yükseltgenme basamaklı geçiş metal komplekslerini kapsar.
- Bunlar:
- I^- , SCN^- , CN^- gibi ligantlarla çok kararlı kompleksler oluştururlar.

çok kararlı kompleksler verir.

➤ Bu basit sınıflandırma, komplekslerin bağl kararlılığını tahmin etmek için kullanışlıdır.

➤ Pearson, bu kavramı asit-baz etkileşimlerine uygulamıştır (1963).

➤ **A tipi metaller:**

✓ Küçük katyonlar

✓ ns^2np^6 elektron düzenine sahiptirler

✓ Elektron bulutları kolaylıkla polarize edilemez

✓ Pozitif yük yoğunlukları ($q+/r$) büyüktür

✓ *Serttirler*

➤ Bu metaller, elektrostatik etkileşimle, küçük boyutlu, negatif yükleri düşük ve kolay polarize edilemeyen ligantları tercih eder.

➤ *Pearson bu metalleri **sert asitler** ve bunlara bağlanan ligantları da **sert bazlar** olarak adlandırmıştır.*

Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+}

✓ *Elektronegatiflikleri 0,7 – 1,6 arasında*

✓ *Yarıçapları küçük ($< 90 pm$)*

✓ *Çoğunlukla yükseltgenme basamakları 3+ ve daha büyüktür.*

➤ B tipi metaller ve ligantlar:

- ✓ Yarıçapları daha büyük ve daha kolay polarizlenebildiğinden,
- ✓ Sırasıyla **yumuşak asitler ve yumuşak bazlar** olarak adlandırılır.
- ✓ Yumuşak asitlerin pozitif yükleri küçük
- ✓ Yumuşak bazların negatif yükleri büyüktür.
- ✓ Yumuşak asit ve bazlar kovalent ağırlıklı etkileşimi tercih ederler.



✓ *Yarıçapları büyüktür (> 90 pm)*

✓ *Yükseltgenme basamakları küçüktür (1+ veya 2+)*

➤ Bu tip asitler ve bazlar arasındaki ilişki:

“sert asitler sert bazlarla ve yumuşak asitler yumuşak bazlarla reaksiyona girmeyi tercih eder“

şeklinde özetlenebilir.

➤ Sert ve yumuşak kavramının bağıl olduğu ve keskin çizgilerle birbirinden ayıramayacağı unutulmamalıdır.

➤ Hem sert ve hem de yumuşak özelliklere sahip asit ve bazlar, her iki grubun ara bölgesinde bulunur.

➤ Bunlara orta sertlikte asit ve bazlar denilir.

Bazı sert ve yumuşak asit ve bazlar

	Sert	Orta sert	Yumuşak
Asitler	H^+	BBr_3, NO^+ ,	$Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^+, Ag^+, Au^+$
	$Li^+, Na^+, K^+, (Rb^+, Cs^+),$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+},$	$Hg^{2+}, (Hg_2)^{2+}, Tl^+, BH_3,$
	$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+},$	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, ,$	$B(CH_3)_3, B_2H_6, Ga(CH_3)_3,$
	$Al^{3+}, BF_3, Al(CH_3)_3, AlCl_3,$	Pb^{2+}, SO_2	$GaCl_3, GaBr_3, GaI_3,$
	$Sc^{3+}, Ti^{4+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$		$[Fe(CO)_5], [Co(CN)_5]^{3-}$
	$Zr^{4+}, MoO^{3+}, WO^{4+},$		
	$Ce^{3+}, Lu^{3+},$		
	$CO_2, SO_3,$		
	$Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^5+, I^{7+},$		
Bazlar	$NH_3, RNH_2, N_2H_4,$	$NO_2^-, SO_3^{2-} Br^-,$	$H^-, CN^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}, I^-,$
	$H_2O, ROH, R_2O,$	$N_3^-, N_2,$	$RS^-, R_2S, CO, C_2H_4,$ $C_6H_6,$
	$OH^-, NO_3^-, ClO_4^-, CO_3^{2-},$	$C_6H_5NH_2, C_5H_5N$	$R_3P, P(OR)_3$
	$SO_4^{2-}, O^{2-}, PO_4^{3-},$		
	CH_3COO^-, F^-, Cl^-		

➤ Sert yumuşak asit ve baz tanımı:

- ✓ Bilinen asit-baz reaksiyonlarını,
 - ✓ Basit kompleks oluşum reaksiyonlarından çoğunu
 - ✓ π -karakterli metal-ligant bağlı kompleks oluşumlarını kapsar.
- Yumuşak asitler ve bazlar, sert asit ve bazlardan daha fazla polarizlenebileceğinden, bunlar arasındaki etkileşimlerle kovalent karakteri yüksek bağlar oluşur.
- Oysa, sert asit ve bazların etkileşimiyle iyonik karakterli bağlar elde edilir.
- Sertlik ve yumuşaklık kavramı, anorganik kimyada pek çok şeyi önceden kestirmemize yardımcı olur.
- Örneğin, toprağın yapısı bu kavrama uygunluk gösterir.

Li, Na, Ti, Al, Cr

└──────────┘

Sert asitler

*Oksitleri halinde
bulunurlar (O^{2-} sert baz)*

Ag, Zn, Cd, Pb, Sb, Bi

└──────────┘

Yumuşak asitler

*Sülfürleri halinde bulunurlar
(S^{2-} yumuşak baz)*

O

S

Se

Te

Po

➤ Sertlik ve yumuşaklık, reaksiyonların yönünün tahmininde ve şartlarının belirlenmesinde de kullanışlıdır.

➤ Büyük yükseltgenme basamağına sahip metaller genellikle sert asit olup, F^- ve O^{2-} gibi sert bazlarla kararlı bileşikler verirler.

➤ Örneğin

✓ $Ag(II)$, $[AgF_4]^{2-}$

✓ $Fe(VI)$, $[FeO_4]^{2-}$

✓ $Os(VIII)$, OsO_4

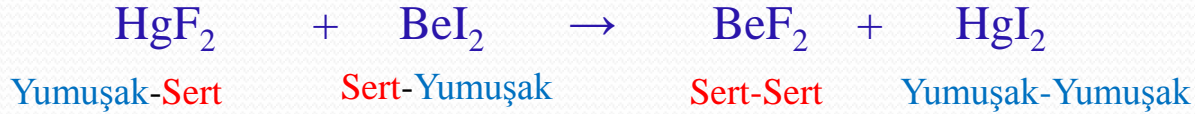
olarak bulunur.

➤ Buna karşın, küçük yükseltgenme basamaklı metaller yumuşak asit olarak davranır

➤ CO gibi yumuşak bazlarla reaksiyon verir.

➤ Bu nedenle Cr(0); CO ve C_6H_6 ligantlarıyla $[Cr(CO)_6]$ ve $[Cr(C_6H_6)_2]$ bileşiklerini oluşturur.

- *Reaksiyonların hangi yöne yürüyeceği ve hangi ürünlerin oluşacağı öngörülebilir.*



- Bu reaksiyonda sert türler (Be^{2+} , F^-) ve yumuşak türler (Hg^{2+} , I^-) birbirini tercih ederler ve reaksiyon soldan sağa yürür.

- Aşağıdaki reaksiyonda denge hangi yöne gerçekleşir?



<i>Kation</i>	<i>Tipi</i>	<i>Niçin?</i>
Nb^{5+}	<i>sert</i>	<i>Elektronegatifliği ve yükü büyük</i>
Hg^{2+}	<i>yumuşak</i>	<i>Elektronegatifliği ve yükü küçük</i>

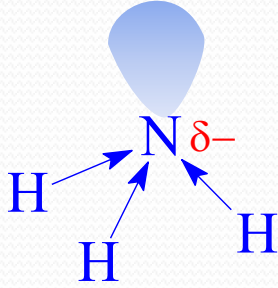
Kimyasal Yapı ve Asit-Baz İlişkisi

- Yukarıda verilen asit-baz tanımları birleştirilecek olursa:
- Asitler hidrojen iyonu ve çözücü katyonu gibi pozitif iyonlar verebilen veya oksit iyonu ve elektron çifti gibi negatif türler kabul eden maddeler olarak tanımlanabilir.
- Bazlar ise bir çözücü anyonu, bir oksit iyonu veya bir elektron çifti gibi negatif türleri veren ve hidrojen iyonu gibi pozitif iyonları kabul eden maddelerdir.
- *Bu tanımları daha da genelleştirirsek, asitlik, kimyasal türlerin bazlarla reaksiyonu sonucu azalan bir pozitif karakterdir. Bazlık ise, asitlerle reaksiyon sonucu azalan negatif karakterdir.*
- Böyle bir genelleme bütün asit-baz tanımlarını birleştirmesi bakımından önemli olmasının yanı sıra,
- Molekül yapısı ve elektron yoğunluğu ile asit-baz kuvveti ilişkisini de ortaya koyar.

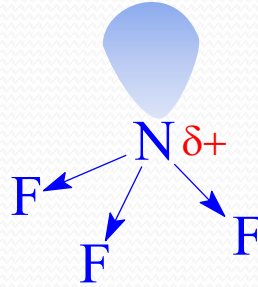
Metal Oksitlerin Bazlığı

- Bir grupta yer alan metallerin oksitlerinin bazlığı, grup içinde aşağıya inildikçe artar.
- Örneğin, II. Grupta BeO amfoterken, MgO, CaO, SrO ve BaO baziktir.
- Bu oksit bileşiklerindeki katyonların yükü aynıdır (+2).
- Fakat Be^{2+} 'nin yarıçapı en küçüktür.
- Bunun sonucu daha kovalent karakterli olan BeO, diğer oksitlerden daha asidik veya daha az baziktir.
- Bu durumda, pozitif karakter (asitlik), iyonun yüküne ve büyüklüğüne, yani pozitif yük yoğunluğuna bağlıdır.
- Fajans kurallarıyla tanımlanan kovalent karakterdeki artış, asitliğin artması ve bazlığın azalmasıyla sonuçlanır.
- Başka bir deyişle, asidik oksitler büyük ölçüde kovalenttir.
- Aynı etki III. Grup oksitlerinde de görülür.
- Örneğin B_2O_3 asidik, Al_2O_3 amfoter ve In_2O_3 oldukça baziktir.

Süstitüe Aminlerin Bazlığı



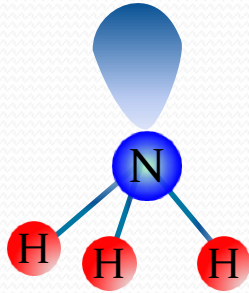
*Suda
zayıf baz*



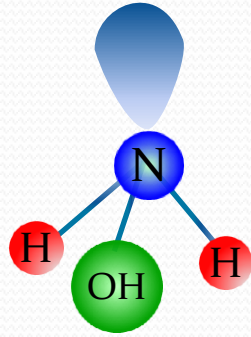
*Suda
bazlık göstermez*

- *NH₃ molekülünde azot atomu daha elektronegatif olduğundan, hidrojen atomlarının indüktif etkisi nedeniyle kısmen negatif yüklüdür.*
- *NF₃ molekülünde ise bunun tersi bir durum söz konusudur.*
- *Yani F atomlarının yüksek elektronegatifliğinin bir sonucu olarak, N atomu, kısmi pozitif yüke sahiptir.*

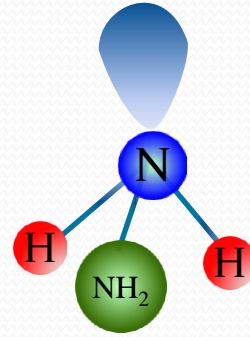
Sübstitüe Aminlerin Bazlığı



$$pK_b = 4,74$$

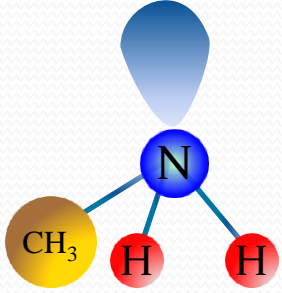


$$pK_b = 7,97$$

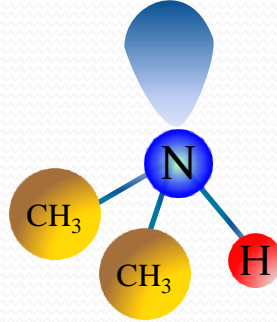


$$pK_b = 5,77$$

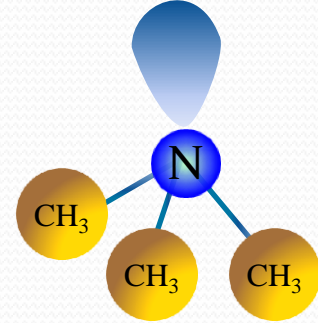
➤ NH_3 molekülündeki H atomlarının F, -OH ve $-NH_2$ gibi elektron çekici gruplarla yer değiştirmesi bazikliği azaltır.



$$pK_b = 3,36$$

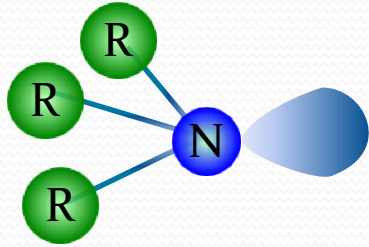


$$pK_b = 3,29$$

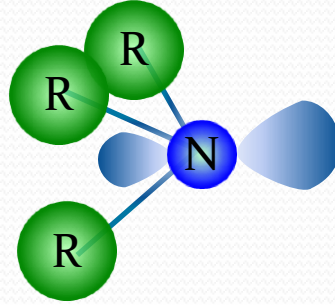


$$pK_b = 4,28$$

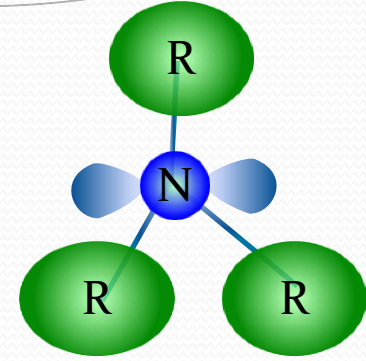
- Buna karşın alkil grupları gibi, hidrojenden daha fazla elektron verici grupların yer değiştirmesiyle baziklik artmış olacaktır.
- Beklendiği gibi, NH_3 molekülündeki bir hidrojenin metil grubuyla yer değiştirmesi, azot üzerindeki elektron yoğunluğunu artırdığından bazlık da artar.
- İkinci bir alkil grubunun eklenmesi, bazlığı bir miktar daha artırır.
- Fakat üçüncü bir alkil grubunun eklenmesi baziklikteki bu artışın devam etmesini sağlamaz, hatta baziklik azalır.
- Bu anormallik azotun elektron yoğunluğuna bağlı değildir ve bağlanan grupların yaptığı sterik etkiyle açıklanabilir.



*R küçük,
iyi baz (sp^3)*



*R orta büyüklükte,
geometri bir miktar
bozulmuş*

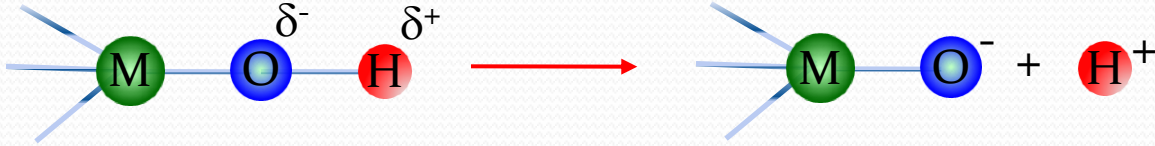


*R yeterince büyük, geometri
tetrahedalden düzlem üçgene
dönüşmüş, zayıf baz (sp^2+p)*

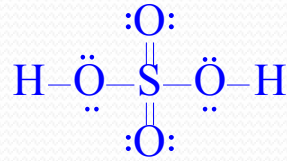
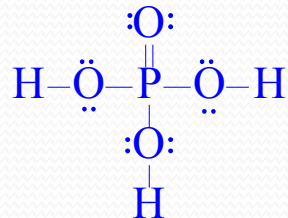
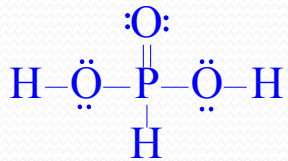
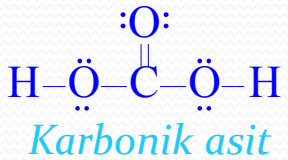
Bağlanan grupların büyüklüğüyle sübstitüe aminlerin molekül şeklinin değişimi

- Aminlerdeki N atomunun yaklaşık olarak sp^3 melezleşmesine (tetrahedral) sahip olduğu bilinmektedir.
- N atomuna bağlı alkil gruplarının büyüklüğüyle molekül geometrisinin nasıl değiştiği yukarıda görülmektedir.
- Eğer bağlı gruplar yeterince küçük ise sp^3 melezleşmesi görülür ve tetrahedral yapının bir köşesi, serbest elektron çifti ile dolu sp^3 orbitali tarafından işgal edilir.
- Eğer bağlı gruplar nispeten büyük ise, sterik etki nedeniyle amin molekülünün bağ açılarını açılmaya zorlar.
- Bu durum bağlarda s karakterini artırırken, serbest elektronların bulunduğu orbitalin p karakterini de artırır. Böylece tetrahedral yapı bir miktar bozular.

Oksiasitlerin Asitliği



- M elektronegatifliği yüksek ve yükseltgenme basamağı büyük bir atomdur
- Merkez atomu (M) etrafında O atomları ve OH grupları bulunan asitlere, oksiasitler adı verilir.
- $MO_n(OH)_m$ genel formülü ile gösterilebilecek bu asitlere, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, örnek olarak verilebilir.



- Bu asitlerde, H-O bağı zayıfladıkça yani H ve O atomları arasındaki elektron yoğunluğu azaldıkça asitlik kuvveti artar.
- Pauling'e göre, oksiasitlerin birinci asitlik kuvveti n'e bağlıdır ve n arttıkça asitlik kuvveti de artar.
- Çünkü; merkez atomuna bağlanan daha elektronegatif O atomu sayısı arttıkça H-O bağı zayıflar.

n	K	Asitlik kuvveti	Örnekler
3	çok çok büyük	çok kuvvetli	HOClO_3 , HOIO_3
2	$\sim 10^2$	kuvvetli	HOClO_2 , HONO_2 , $(\text{HO})_2\text{SO}_2$
1	10^{-2} - 10^{-3}	orta	HOClO , HONO , $(\text{HO})_2\text{SO}$, $(\text{HO})_3\text{PO}$
0	$10^{-7,5}$ - $10^{-9,5}$	zayıf	HOCl , $(\text{HO})_3\text{B}$

- Oksiasitler, sudan türemiş gibi düşünülerek, H-O-M genel formülüyle de gösterilebilir.
- Bu asitlerin kuvveti, asidik hidrojeni taşıyan hidroksil grubu üzerine, merkez atomun (M) indüktif etkisiyle ilişkili birkaç faktöre bağlıdır:

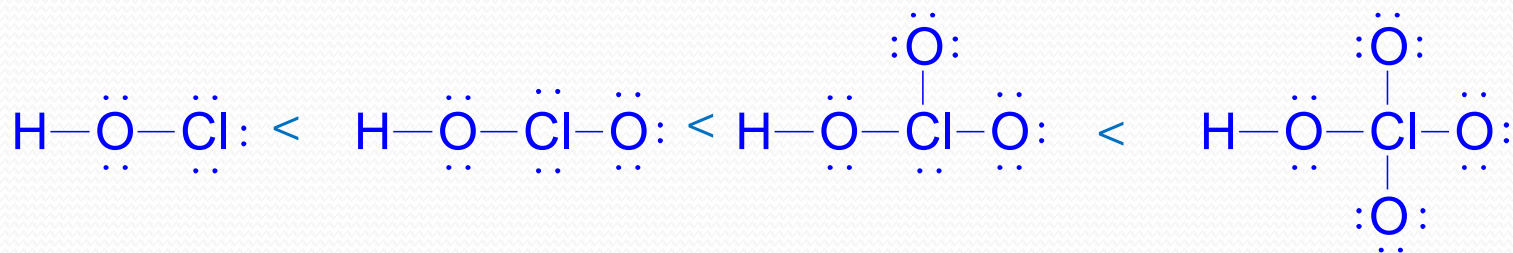
M'nin elektronegatifliği:

- M'nin elektronegatifliği (χ_M) arttıkça asitlik kuvveti de artar.
- Çünkü daha elektronegatif atom, H-O bağındaki elektronları daha çok kendine çeker,
- H ile O arasındaki elektron yoğunluğu azalacağından H-O bağı zayıflar ve H kolay uzaklaşabilir.
- Aşağıdaki örneklerde M'nin elektronegatifliği arttıkça asitlik kuvvetinin arttığı da görülmektedir:



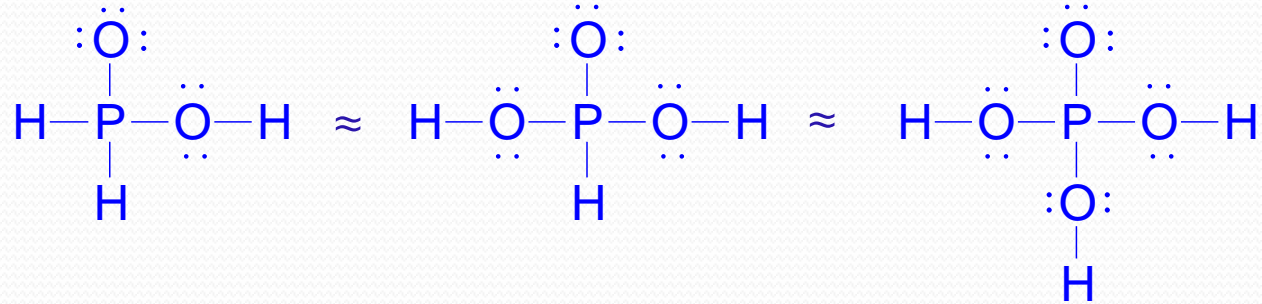
Yükseltgenme basamağı ve formal yük:

➤ Genel olarak merkez atomun *yükseltgenme basamağı* ve *formal yükü* arttıkça asitlik kuvveti de artar.



Yüks. basamağı:	+1	+3	+5	+7
Formal yük :	0	+1	+2	+3
n :	0	1	2	3

- Bazı durumlarda, formal yük, yükseltgenme basamağından daha iyi sonuç verir.

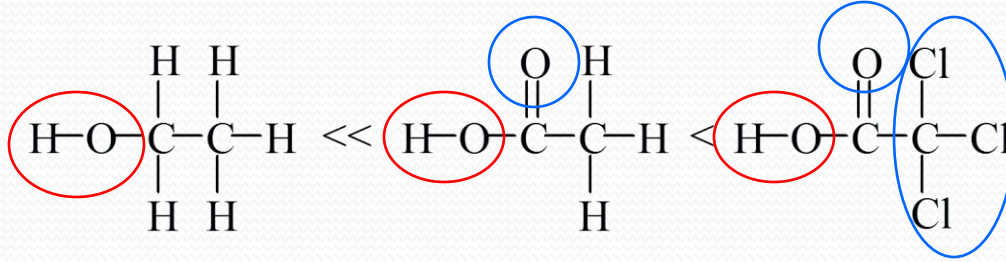


Yüks. basamağı:	1+	3+	5+
Formal yük :	1+	1+	1+
n :	1	1	1

- Bu üç zayıf asit yaklaşık aynı kuvvettedir.
- n ve formal yük, yükseltgenme basamağına göre daha kullanışlıdır.
- Formal yük ve n arttıkça, H-O bağ elektronlarının daha çok çekileceği ve H'nin daha çok itileceği dikkate alınmalıdır.

Süstituent Etkisi

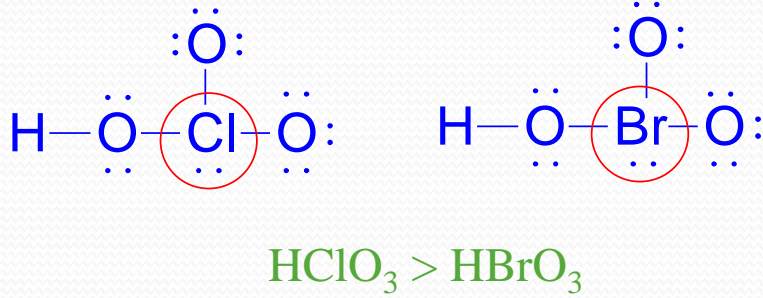
- Moleküldeki H atomlarının daha elektronegatif atomlarla yer değiştirmesi asidi kuvvetlendirir.



- Alkoller suda proton vermez
- Asetik asit zayıf bir asittir.
- Ancak metil grubundaki H'ler, Cl atomları ile yer değiştirdiğinde ele geçen triklor asetik asit önemli ölçüde kuvvetli bir asittir.

Merkez Atomunun Büyüklüğü

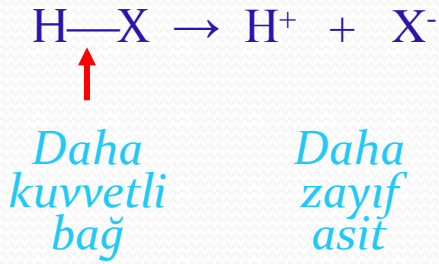
- Oksiasitlerde, aynı yükseltgenme basamağına ve aynı yapıya sahip olan merkez atomunun büyüklüğü arttıkça asitlik kuvveti azaldığı halde,
- Diğer asitlerde tersine bir ilişki söz konusudur .



	6A	7A	8A
		Cl	
		Br	
		I	



- Bu örneklerde, merkez atomu olan V. Grup elementleri (N-P-As)
- VII. Grup elementlerinin (Cl-Br-I) atom büyüklüğü arttıkça elektronegatiflik azalır, asitlik kuvveti düşer.



➤ Oksiasit olmayan aşağıdaki örneklerde, merkez atomu yarıçapı arttıkça kovalent bağ uzunluğu arttığından bağ zayıflar, bağ enerjisi azalır ve proton daha kolay uzaklaşır.

Bağ	Bağ enerjisi (kJmol ⁻¹)	Asit kuvveti
H—F	568,2	Zayıf
H—Cl	431,9	Kuvvetli
H—Br	366,1	Kuvvetli
H—I	298,3	kuvvetli



		8A
6A	7A	
	F	
	Cl	
	Br	
	I	

↓

Poliasitlerin Asitliği

- Poliasitlerin asitlik sabitleri de düzgün bir şekilde azalır.
- Çünkü her defasında negatif yükü artan bir iyondan bir proton uzaklaştırılması daha zordur.

