

กรด-เบส (ACIDS-BASES)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

กรด-เบส (Acids and Bases)

- กรดและเบสมีความสำคัญต่อสิ่งมีชีวิตและสภาวะแวดล้อมมาก
- ในร่างกายคนเรามีกรดและเบสหลายชนิด เช่น ในกระเพาะอาหาร $\rightarrow$ 0.03 M dil. HCl
- โดยทั่วไปจะใช้ค่า pH บอกความเป็นกรด-เบสของสาร
สารที่มี $\text{pH} < 7 \rightarrow$ กรด , สารที่มี $\text{pH} > 7 \rightarrow$ เบส
- ตัวอย่างสารละลายกรด-เบสที่พบในชีวิตประจำวัน ได้แก่

	pH
น้ำย่อยในกระเพาะอาหาร	1 - 2
น้ำผลไม้	3 - 3.5
ปัสสาวะ	4.5 - 7.5
นมสด	6 - 6.5
เลือด	7 - 7.5
ยาลดกรด	10 - 11

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

กรด-เบส (Acids and Bases)

1) บทนิยามกรดและเบส

1.1) อาร์เรเนียส (Svante Arrhenius, 1884)

กรด คือ สารประกอบที่มีอะตอม H ซึ่งเมื่ออยู่ในน้ำจะแตกตัวให้ H^+ เช่น HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH

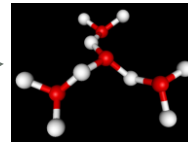
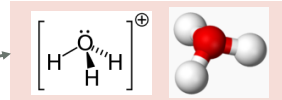
เบส คือ สารประกอบที่มีอะตอม O ซึ่งเมื่ออยู่ในน้ำจะแตกตัวให้ OH^- เช่น $NaOH$, NH_4OH

ปฏิกิริยาสะเทิน ได้จาก กรด + เบส $\rightarrow$ เกลือ + น้ำ



ข้อจำกัดของนิยามนี้

- จริงๆแล้ว H^+ ในสมการการแตกตัว จะอยู่ในรูปของ H_3O^+ (หรือ $H_9O_4^+$)



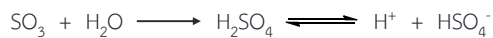
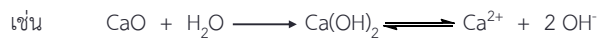
- H^+ เกิดได้ในตัวทำละลายอื่นที่ไม่ใช่น้ำได้ เช่น NH_3 , ROH

- สารประกอบที่ไม่มีอะตอม H หรือหมู่ OH สามารถให้ H^+ หรือ OH^- ในน้ำได้

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

3

นิยามกรด-เบสของ Arrhenius



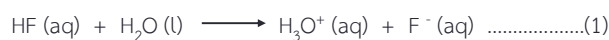
- บทนิยามนี้ใช้ได้ในระบบตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ

1.2) เบรินสเตดและลาวรี (J.N. Brønsted and T.M. Lowry, 1923)

กรด คือ สารที่ให้โปรตอน (H^+) $\rightarrow$ proton donor

เบส คือ สารที่รับโปรตอน (H^+) $\rightarrow$ proton acceptor

- ตัวอย่างปฏิกิริยา เช่น



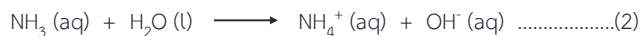
กรด เบส

เมื่อ HF ละลายน้ำ $\rightarrow$ HF จะให้ H^+ แก่ H_2O

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

4

นิยามกรด-เบสของ Brønsted-Lowry



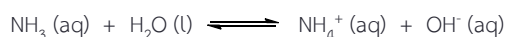
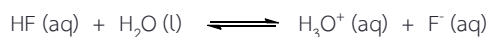
เบส กรด

เมื่อ NH_3 ละลายน้ำ $\rightarrow \text{NH}_3$ จะรับ H^+ จาก H_2O

จากปฏิกิริยา (1) และ (2) $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและเบส $\rightarrow$ *amphiprotic substance*

- ในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ $\rightarrow \text{H}^+$ จะอยู่ในรูปอย่างง่ายคือ H_3O^+

- จริงๆแล้ว การเคลื่อนย้าย H^+ ระหว่างกรดและเบสเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทั้ง 2 ทิศทาง และอยู่ในลักษณะที่เป็นสมดุล



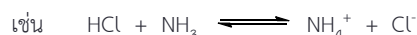
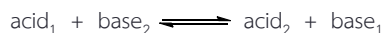
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

5

นิยามกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

• Conjugate acids and bases

- สมดุลปฏิกิริยาระหว่างกรด-เบส $\rightarrow$ Brønsted equilibrium เขียนในรูปอย่างง่าย คือ



กรด₁ เบส₂ คู่กรด₂ คู่เบส₁

- จากปฏิกิริยา (3) จะเห็นว่า กรด HA ง่าย H^+ ให้แก่เบส B เกิดเป็น A^-

เบส B รับ H^+ จากกรด HA เกิดเป็น BH^+

ดังนั้น จะเรียก A^- ว่าเป็น คู่เบสของกรด HA (conjugate base)

และเรียก BH^+ เป็น คู่กรดของเบส B (conjugate acid)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

6

นิยามกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

• The Strengths of Brønsted acids and bases

- ความแรงของ Brønsted acids เช่น HF ใน aqueous solution พิจารณาจากค่า K_a (acidity constant)



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

ถ้า $K_a \ll 1 \rightarrow$ proton transfer เกิดไม่ดี $\rightarrow$ weak acid

กรณี HF, $K_a = 3.5 \times 10^{-4} \rightarrow$ ดังนั้น เป็น weak acid

- ในทำนองเดียวกัน กรณีของ base เช่น NH_3



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

7

นิยามกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

ถ้า $K_b \ll 1 \rightarrow$ รับ proton ได้ไม่ดี $\rightarrow$ weak base

กรณี NH_3 , $K_b = 1.8 \times 10^{-5} \rightarrow$ ดังนั้น เป็น weak base

$$\text{จาก } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{ดังนั้น } \text{pK} = -\log K \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{ที่ } 25^\circ \text{C, } \text{pK}_w = -\log K_w = 14$$

พบว่า - ถ้า $\text{pK}_a < 0$ ($K_a > 1$ และ $K_a \gg 1$) $\rightarrow$ “strong acid” เช่น HCl

- ถ้า $\text{pK}_a > 0$ ($K_a < 1$) $\rightarrow$ “weak acid” เช่น HF

- ปฏิกริยากรด-เบสจะเกิดในทิศทางที่ให้คู่เบสและคู่กรดที่อ่อนกว่า

ถ้า acid $\rightarrow$ strong, conjugate base ของมัน $\rightarrow$ weak (ไม่ค่อยชอบรับ H^+)

เช่น HCl มี conjugate base คือ Cl^-

(strong)

(weak)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

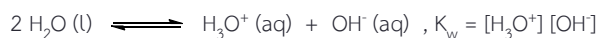
8

นิยามกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

• Amphiprotic Substances

- H_2O ทำหน้าที่เป็นได้ทั้งกรดและเบส $\rightarrow$ amphiprotic substance
- จะเกิด H^+ transfer จาก H_2O โมเลกุลหนึ่งไปยังอีกโมเลกุลหนึ่งได้ $\rightarrow$ เรียกปฏิกิริยานี้ว่า

autoprotolysis (autoionization หรือ self ionization)



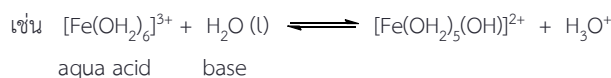
K_w = water autoprotolysis constant

ที่ 25°C , $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \rightarrow$ แสดงว่า H_2O มีการแตกตัวเป็น ion ได้น้อยมาก

• Classes of inorganic acids

(1) Aqua acid

H^+ (acidic proton) $\rightarrow$ มาจาก H_2O ที่ coordinate กับ central metal ion



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอนินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

9

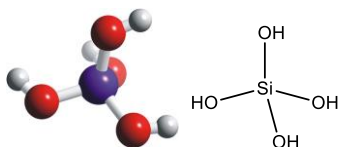
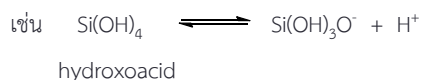
นิยามกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

(2) Hydro-acid

หมายถึงกรดที่โมเลกุลประกอบด้วยไฮโดรเจนและอโลหะ มีสูตรโมเลกุลทั่วไป H_nX_m เมื่อ X เป็นอโลหะ (ส่วนใหญ่เป็นอโลหะหมู่ 6A และ 7A) ตัวอย่าง เช่น HCl , H_2S

(3) Hydroxoacid

H^+ มาจากหมู่ OH ที่ไม่มีหมู่ oxo ($=\text{O}$) เกาะอยู่ข้างเคียง



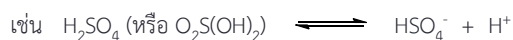
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอนินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

10

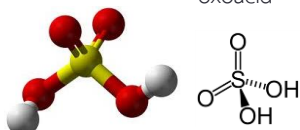
นียมกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

(4) Oxoacid

H^+ มาจากหมู่ OH ที่มีหมู่ oxo (=O) เกาะอยู่ข้างเคียง และใช้อะตอมกลางร่วมกัน



oxoacid



- สูตรโมเลกุลทั่วไปของกรดออกโซ คือ $(HO)_nXO_m$ เมื่อ X = ฮัลโหล, $n \geq 1$ และ $m \geq 0$
- กรดที่มีค่า m มาก ยิ่งเป็นกรดที่แรง เนื่องจาก O มีค่า EN สูงกว่า X $\rightarrow$ O จะดึง e^- ในพันธะ $X=O \rightarrow$ ความหนาแน่น e^- ในพันธะ O-H น้อยลง $\rightarrow$ พันธะ O-H อ่อนลง $\rightarrow H^+$ หลุดง่ายขึ้น $\rightarrow$ ความเป็นกรดแรงขึ้น

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

11

นียมกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

- ตัวอย่าง oxoacid และความแรงของกรดเมื่อมี O เพิ่มขึ้น

กรด	HOCl	HOClO	HOClO ₂	HOClO ₃
pK_a	7.2	2	-1	-10

(เมื่อ $pK_a = -\log K_a$)

- Pauling $\rightarrow$ เสนอกฎการทำนายความแรงของ oxoacid ดังนี้

- ค่า pK_{a1} ของ $(HO)_nXO_m \approx 8 - 5m$
- เมื่อ $n > 1$ จะได้ว่า $pK_{a2} \approx pK_{a1} + 5$
และ $pK_{a3} \approx pK_{a2} + 5$

ตัวอย่างเช่น $H_2SO_4 \rightarrow$ oxoacid มีสูตรเป็น $(HO)_2SO_2 \rightarrow$ ค่า $n = 2, m = 2$

ประมาณค่า $pK_{a1} \approx 8 - (5 \times 2) \approx -2$

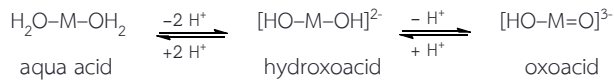
$pK_{a2} \approx -2 + 5 \approx 3$

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

12

นิยามกรด-เบสของ Brønsted-Lowry

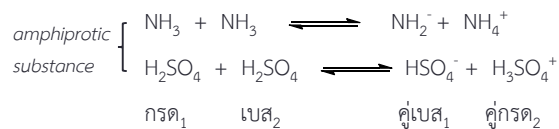
- ความสัมพันธ์ระหว่าง aqua acid, hydroxoacid และ oxoacid เกิดจากปฏิกิริยา **deprotonation**



• ประโยชน์ของกรด-เบสตามนิยามของเบรินสเตด-ลาวรี

- ใช้ได้กับตัวทำละลายอื่นๆ ที่ไม่ใช่ น้ำ และมีโปรตอน เช่น

NH_3 หรือ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ สามารถเกิด autoprotolysis



ข้อจำกัดของนิยามนี้ นิยามนี้ใช้ได้กับตัวทำละลายที่ไม่มีโปรตอน ***

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

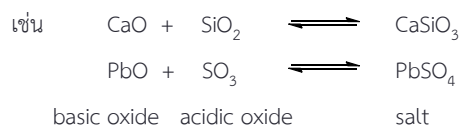
13

นิยามกรด-เบสของ Lux-Flood

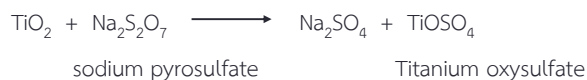
1.3) ลักซ์-ฟlood (H. Lux (1939), H. Flood (1947))

กรต คือ สารที่รับไอออนออกไซด์ (O^{2-})

เบส คือ สารที่ให้ไอออนออกไซด์



- กรตไม่จำเป็นต้องเป็นสารประกอบออกไซด์ เช่น



เบส กรต เกลือ

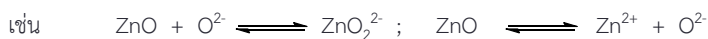
(ปฏิกิริยานี้เกิดที่อุณหภูมิ 1,110 K)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

14

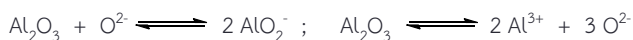
นิยามกรด-เบสของ Lux-Flood

- สารที่มีแนวโน้มทั้งให้และรับไอออนออกไซด์ $\rightarrow$ เป็นได้ทั้งกรดและเบส $\rightarrow$ เรียกว่า “amphoteric substance”



กรด

เบส



กรด

เบส

1.4) บทนิยามระบบตัวทำละลาย (Solvent system definition, Cady & Elsey, 1928)

กรด คือ ตัวถูกละลายที่แตกตัวโดยตรงหรือทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายแล้วเพิ่มปริมาณของไอออนบวกของตัวทำละลาย

เบส คือ ตัวถูกละลายที่แตกตัวโดยตรงหรือทำปฏิกิริยากับตัวทำละลายแล้วเพิ่มปริมาณของไอออนลบของตัวทำละลาย

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

15

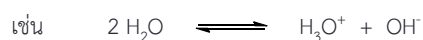
นิยามระบบตัวทำละลาย

เช่น ตัวทำละลาย AB แตกตัวได้เอง เกิดเป็น A^+ และ B^-

ไอออนหรือโมเลกุลที่ทำให้ $[\text{A}^+]$ เพิ่มขึ้น $\rightarrow$ กรด

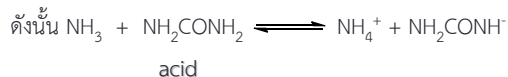
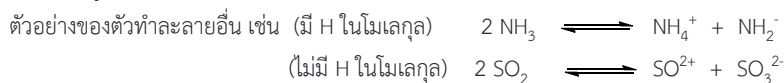
ไอออนหรือโมเลกุลที่ทำให้ $[\text{B}^-]$ เพิ่มขึ้น $\rightarrow$ เบส

- นิยามนี้ใช้ได้กับตัวทำละลายที่มีหรือไม่มีอะตอม H ก็ได้



(ตัวถูกละลายใดที่ละลายแล้วทำให้ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ เพิ่มขึ้น $\rightarrow$ จัดเป็น กรด

ตัวถูกละลายใดที่ละลายแล้วทำให้ $[\text{OH}^-]$ เพิ่มขึ้น $\rightarrow$ จัดเป็น เบส)



(ยูเรียละลายในแอมโมเนียแล้วทำหน้าที่เป็นกรด $\rightarrow$ เพิ่มปริมาณ NH_4^+ ของตัวทำละลาย)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

16

นิยามกรด-เบสของ Lewis

1.5) ลิวอิส (Lewis, 1923)

กรด คือ สารที่รับคู่อิเล็กตรอน (electron pair acceptor)

เบส คือ สารที่ให้คู่อิเล็กตรอน (electron pair donor)

ปฏิกิริยาสะเทิน → เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะ coordinate covalent ระหว่างอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอน e^- และอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอน e^-



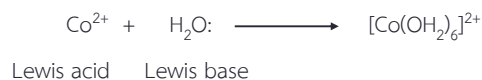
Lewis acids ได้แก่

(1) metal cation → ไอออนบวกทั้งหมดเป็น Lewis acid สามารถเกิดพันธะโดยรับคู่อิเล็กตรอน e^- จาก base เกิดเป็น coordination compounds เช่น

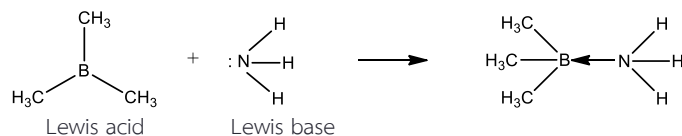
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

17

นิยามกรด-เบสของ Lewis



(2) โมเลกุลที่มี e^- ไม่ครบ 8 เช่น alkyl หรือ halides ของ Be, B, Al → สามารถทำให้ครบ 8 ได้ โดยรับคู่อิเล็กตรอน e^-

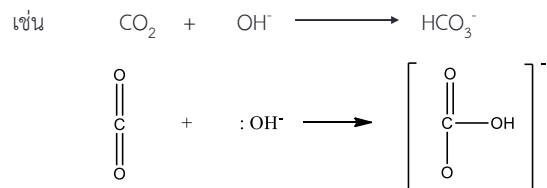


(3) โมเลกุลหรือไอออนที่มี e^- ครบ 8 สามารถจัดเรียง valence ใหม่และรับคู่อิเล็กตรอน e^- ได้

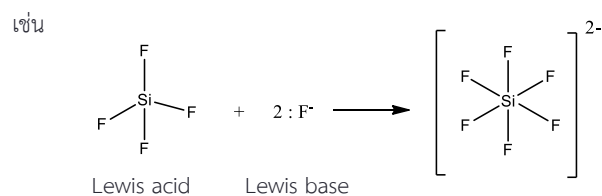
เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

18

นิยามกรด-เบสของ Lewis



(4) โมเลกุลหรือไอออนที่สามารถรับคู่ e^- เนื่องจากอะตอมกลางมี d-orbital ที่ว่าง



เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรดา กันทาดี

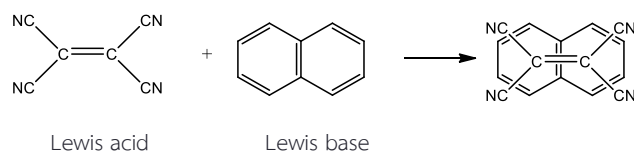
19

นิยามกรด-เบสของ Lewis

ตัวอย่างของ Lewis acid ประเภทนี้ ได้แก่ สารประกอบเฮไลด์ของธาตุหนัก หมู่ p-block เช่น SiX_4 , AsX_3 และ PX_5 (X = halogen)

(5) โมเลกุลที่สามารถใช้ antibonding molecular orbital ที่ว่างรับคู่ e^- ได้

เช่น tetracyanoethene (TCNE)

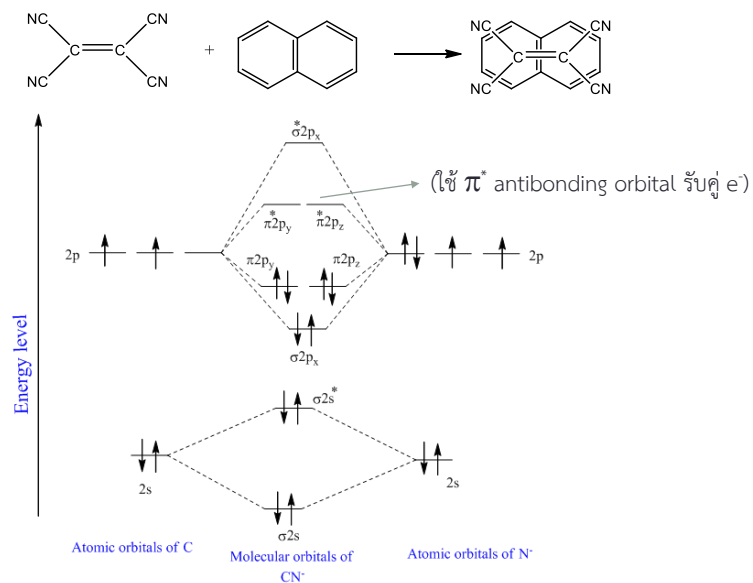


(ใช้ π^* antibonding orbital รับคู่ e^-)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรดา กันทาดี

20

นิยามกรด-เบสของ Lewis



21

นิยามกรด-เบสของ Lewis

- ความแรงของ Lewis acid ที่เป็นไอออนบวก (ดูข้อ (1)) จะเพิ่มขึ้น เมื่อ

- ประจุบวกเพิ่มขึ้น
- รัศมีไอออนลดลง

ดังนั้น ในคาบเดียวกัน ขนาดใหญ่ $\longrightarrow$ เล็ก

ความแรงของกรด น้อย $\longrightarrow$ มาก

ในหมู่เดียวกัน ขนาด เล็ก, ความแรงของกรด มาก

↓
ใหญ่

↓
น้อย

Lewis bases ได้แก่

- (1) ไอออนลบทั้งหมด (ความหนาแน่นประจุลบไอออนลบยิ่งมาก ยิ่งเป็นเบสที่แรง)
- (2) โมเลกุลที่มีคู่อิเล็กตรอน e^- ที่ไม่ได้ใช้ร่วมกับอะตอมอื่น เช่น H_2O , alcohol, ether

22

นิยามกรด-เบสของ Lewis

(3) สารประกอบ alkene, alkyne ซึ่งเกิดพันธะ coordinate covalent กับไอออนโลหะทรานสิชัน

- ประโยชน์ของนิยามกรด-เบสของ Lewis

- ใช้ได้กับปฏิกิริยาที่ไม่มี H^+ เกี่ยวข้อง (กว้างขวางกว่า Brønsted-Lowry)
- สามารถอธิบายสมบัติเบสของโลหะออกไซด์ และสมบัติกรดของโลหะออกไซด์
- สามารถอธิบายปฏิกิริยาในสถานะแก๊ส หรือที่อุณหภูมิสูงได้
- สามารถอธิบายกรด-เบสออกไซด์ในสถานะหลอมเหลว

- ข้อจำกัด

- ความแรงของ Lewis acid-base ขึ้นอยู่กับชนิดของปฏิกิริยา $\rightarrow$ ไม่สามารถจัดความแรงกรด-เบสเป็นลำดับที่แน่นอนได้

Hard and Soft acids & bases

2) Hard and soft acids and bases

ตามนิยามกรด-เบสของลิวอิส (Lewis) อาจแบ่งกลุ่มของ acid และ base เป็นแบบ hard, soft, borderline ตามลักษณะและการเข้าทำปฏิกิริยา ดังนี้

2.1) Soft and hard bases

- **Soft base** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งมีขนาดใหญ่ (ถูกทำให้เกิดขั้วได้ง่าย) มีประจุลบต่ำ หรือมีอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนที่มี EN ต่ำ (H, C, S)
เช่น I^- , H^- , R^- , R_2S , RSH , RS^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3As , $(RO)_3P$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6
- **Hard base** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งมีขนาดเล็ก (เหนียวทำให้เกิดขั้วได้ยาก) มีประจุลบสูง หรือมีอะตอมที่ให้คู่อิเล็กตรอนที่มี EN สูง (N, F, O)
เช่น F^- , Cl^- , H_2O , OH^- , O^{2-} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4
- **Borderline base** = มีสมบัติอยู่กึ่งกลางระหว่าง hard และ soft base
เช่น $C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2

Hard and Soft acids & bases

ข้อสังเกต ในหมู่เดียวกัน, ความแรงของ Lewis base ลดลง เมื่อขนาดอะตอมที่ให้อิเล็กตรอน e^- ใหญ่ขึ้น

ตัวอย่างเช่น halide ions $\rightarrow$ ความแรงของ $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

นั่นคือ F^- เป็น hard Lewis base มากที่สุด

I^- เป็น soft Lewis base มากที่สุด

2.2) Soft and hard acids

- **Soft acid** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอน ถูกทำให้เกิดชั่วคราวได้ง่าย ได้แก่ ไอออนที่มีขนาดใหญ่มาก มีประจุบวกต่ำหรือเป็นศูนย์
เช่น Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{2+} , BH_3 , $GaCl_3$, $InCl_3$, I^+ , Br^+ , I_2 , Br_2
- **Hard acid** = โมเลกุลหรือไอออนซึ่งอะตอมที่รับคู่อิเล็กตรอน ถูกทำให้มีชั่วคราวได้ยาก ไอออนพวกนี้มีขนาดเล็ก มีประจุบวกสูง และมีโครงสร้างอิเล็กตรอนแบบ inert gas
เช่น H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , VO^{2+} , BF_3 , SO_3 , Cr^{6+} , CO_2 , I^{5+} , I^{7+}
- **Borderline acid** = มีสมบัติอยู่กึ่งกลางระหว่าง hard และ soft acid
เช่น Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Rh^{3+} , SO_2 , NO^+ , GaH_3

25

Hard and Soft acids & bases

2.3) หลักการ Hard and Soft acids & bases และความเสถียรของสารประกอบเชิงซ้อน



Lewis acid Lewis base adduct หรือ complex

- หลักการเสนอโดย Pearson (1963) มีประโยชน์ในการทำนายความเสถียรของ complex $A:B$
Complex $A:B$ จะเสถียรมากที่สุด เมื่อ A และ B เป็น soft ทั้งคู่ หรือ hard ทั้งคู่
และไม่เสถียรที่สุด เมื่อ สารตัวหนึ่งเป็น hard ที่สุด และอีกตัวหนึ่งเป็น soft ที่สุด

สรุป

กรดที่เป็น hard จะชอบรวมกับ base ที่เป็น hard
กรดที่เป็น soft จะชอบรวมกับเบสที่เป็น soft } ได้ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรมากขึ้น

26

Hard and Soft acids & bases

2.4) การประยุกต์ → ช่วยในการบอกเสถียรภาพของสารและทำนายทิศทางการปฏิกิริยา

(1) AgI_2^- เสถียร แต่ AgF_2^- ไม่เสถียร

เนื่องจาก Ag^+ เป็น soft acid

F^- เป็น hard base

I^- เป็น soft base

soft acid + soft base → เสถียร

soft acid + hard base → ไม่เสถียร

ในทำนองเดียวกัน,

CoF_6^- เสถียร แต่ CoI_6^- ไม่เสถียร

เนื่องจาก Co^{3+} เป็น hard acid

F^- เป็น hard base

I^- เป็น soft base

hard acid + hard base → เสถียร

hard acid + soft base → ไม่เสถียร

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

27

Hard and Soft acids & bases

(2) HgS (soft acid + soft base) เสถียรกว่า Hg(OH)_2 (soft acid + hard base)

ดังนั้น ถ้าเปรียบเทียบสมบัติการละลาย

HgS จะไม่ละลายในสารละลายกรด ในขณะที่ Hg(OH)_2 ละลายได้

(3) การเกิดสินแร่โลหะบางชนิดในธรรมชาติ

- เช่น Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} → hard acids มักเกิดในรูปของ MgCO_3 , CaCO_3 , Al_2O_3

เนื่องจาก CO_3^{2-} และ O^{2-} → hard bases

แต่ ไม่พบในรูปของ MgS , CaS , Al_2S_3 เนื่องจาก S^{2-} เป็น soft base

- ส่วน Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+} → soft acid มักพบในธรรมชาติในรูปของ Cu_2S , Ag_2S , HgS

- Borderline acid เช่น Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} → สามารถพบได้ทั้งในรูปของคาร์บอเนตและซัลไฟด์

- พันธะที่เกิดระหว่าง hard acid + hard base → ionic bond เช่น Mg(OH)_2

พันธะที่เกิดระหว่าง soft acid + soft base → covalent bond เช่น HgI_2

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันทาดี

28

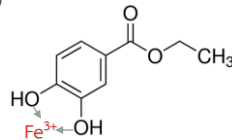
Hard and Soft acids & bases

(4) ความเป็นพิษของไอออนโลหะบางชนิด

- เช่น Cd, Hg, In, Tl, Pb, As, Se, Te → soft acid
- เอนไซม์บางชนิด → Zn^{2+} -SH (หมู่ thiol ของกรดอะมิโน เช่น cysteine)
- soft acid จะไปเกิดพันธะกับ S ในหมู่ thiol (soft base) ได้ดีกว่า Zn^{2+} → enzyme นั้นทำงานผิดปกติ

(5) การตรวจวัดไอออนอย่างจำเพาะในสิ่งแวดล้อม

- เช่น การตรวจวัด Fe^{3+} ในน้ำบาดาล โดยใช้สารกลุ่ม ortho-dihydroxy phenolic ester คือ PCAEE (protocatechuic acid ethyl ester)



- PCAEE ทำหน้าที่เป็นลิแกนด์เกิดพันธะแบบคีเลตกับ Fe^{3+} อย่างจำเพาะโดยใช้อะตอม O จากหมู่ hydroxy ทั้งสองหมู่ ได้เสถียรกว่าไอออนกลุ่มประจุ +2

(ที่มา: สมัชชา มะลิวรรณ, งานวิจัยการเรียนรู้อิสระ วท 498, ปีการศึกษา 2559)

เนื้อหาบรรยาย รายวิชา คม 331 เคมีอินทรีย์ 1
อ.ดร. เพชรลดา กันหาดี

29