

Задача 82. Означете структурните формули на азотистата киселина и на азотната киселина. Коя от двете киселини е по-силна? Обосновете отговора си.

Решение:

Азотната киселина е по-силна киселина от азотистата.

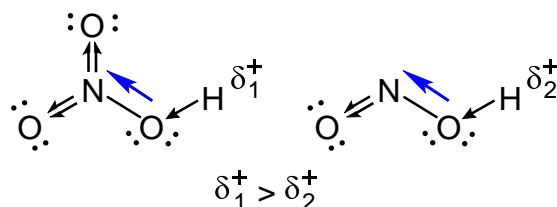
Умозрителното сравнение между двете съединения, което води до извод за относителната им сила като киселини, се основава на броя нехидроксилен кислородни атоми свързани с азотния атом.

Азотната и азотистата киселина са оксокиселини. Оксокиселини се наричат съединенията, които могат да се получат от взаимодействие на киселинен оксид с вода или които съответстват на киселинен оксид. Азотната киселина се получава от реакция на киселинния диазотен пентаоксид N_2O_5 с вода, а азотистата киселина – от киселинния диазотен триоксид N_2O_3 с вода.

Оксокиселините са съединения с молекулен строеж, които съдържат една или повече хидроксиленни групи, OH , и редица други ковалентни полярни връзки в молекулите си. Тези химични връзки са полярни тъй като са връзки между атоми с различна електроотрицателност. Силата на една оксокиселина се определя от полярността на връзката $O-H$ в хидроксиленната група. Колкото тази връзка е по-полярна, съответно с по-ниска електронна плътност между двата атома, толкова по-силна е киселината. Полярността на $O-H$ връзката зависи от няколко фактора:

- от електроотрицателността на централния атом в киселината, от атомния му радиус и степента му на окисление;
- от броя други атоми, способни да изтеглят или подават електронна плътност, с които е свързан централният атом.

Структурните формули на азотната и азотистата киселини с означени електронни ефекти в тях са:



Азотната и азотистата киселина съдържат еднакъв централен азотен атом, но в различна степен на окисление. В азотната киселина степента на окисление на азота е +5, а в азотистата +3. Азотният атом е свързан с по една хидроксиленна група и в двете киселини. Освен с $O-H$ групата, азотът в азотната киселина е свързан с два нехидроксиленни кислородни атома чрез двойни полярни ковалентни връзки, докато в

азотистата киселина – само с един такъв кислороден атом. Тези кислородни атоми, като по-електроотрицателни от азота, изтеглят електронна плътност от връзките с азотния атом и понижават електронната плътност около него. Описаният ефект се предава по връзки и увеличава способността на азотния атом да притегля електронна плътност (в конкретните съединения) от връзката N–OH. Единственият нехидроксилен кислороден атом в HNO_2 също изтегля електронна плътност от връзките с азотния атом и понижават електронната плътност около него, но ефектът е по-слабо изразен от аналогичния ефект в азотната киселина. В резултат, полярността на връзката O–H в хидроксилната група в HNO_3 е по-голяма отколкото в HNO_2 ($\delta_1^+ > \delta_2^+$). Съответно, поради електронно-акцепторния ефект на азота, породен от наличие на два свързани с двойна връзка кислородни атома в HNO_3 спрямо един в HNO_2 , електронната плътност във връзката O–H в азотната киселина е по-ниска в сравнение със същата връзка в азотистата киселина. Колкото полярността на връзката O–H е по-голяма и дисоциацията ѝ с отделяне на водороден катион H^+ е облекчена, толкова по-силна е киселината. Следователно в азотната киселина връзката O–H се дисоциира по-лесно, което означава, че азотната киселина е по-силна от азотистата. Освен това, образуваният се нитратен анион е стабилизирани в по-голяма степен от нитритния анион. Слабилизацията се дължи на делокализация на отрицателния заряд върху три кислородни атома в NO_3^- в сравнение с два в NO_2^- . Следователно азотната киселина е по-силна от двете киселини.

Както бе отбелязано, азотният атом в азотната киселина има по-висока степен на окисление +5, в сравнение със степента на окисление на азота в азотистата киселина +3. Степента на окисление на азота е пряко зависима от броя нехидроксилни кислородни атоми – колкото броят им е по-голям, толкова по-висока е степента на окисление. Следователно, възможно е обяснението на относителната сила на двете киселини да се базира на степента на окисление на централния атом. Във висшата си степен на окисление +5 азотът е свързан с два нехидроксилни кислородни атома, чиито електронен ефект бе представен по-горе. Техният брой корелира с по-голяма сила на азотната киселина в сравнение с азотистата, в която азотът е в по-ниска степен на окисление и е свързан само с един нехидроксилен кислороден атом.