

Οξέα Βάσεις

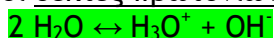
Μια ένωση ορίζεται ως «οξύ» ή ως «βάση» για να εξηγηθεί κάποιο φαινόμενο ή κάποια αντίδραση. Οι όροι αυτοί βρίσκουν ευρεία χρήση στη Χημεία και αντικατοπτρίζουν ένα σύνολο ιδιοτήτων βολικά επιλεγμένο για μια συγκεκριμένη περίπτωση.

Οι εκάστοτε ορισμοί οξέων και βάσεων στοχεύουν στο να τονίσουν την παράλληλη μεθοδολογία στην ερμηνεία χημικών αντιδράσεων.

Μερικοί από αυτούς τους ορισμούς είναι:

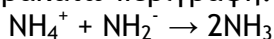
Οξέα και Βάσεις κατά Brønsted-Lowry

Οι Brønsted και Lowry (1923) πρότειναν ανεξάρτητα ότι ως οξέα ορίζονται οι δότες πρωτονίων και ως βάσεις ορίζονται οι δέκτες πρωτονίων. Έτσι έχουμε:

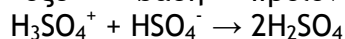


οξύ βάση

για κάθε διαλύτη υφίσταται η παρακάτω περιγραφή:



οξύ βάση προϊόν εξουδετέρωσης



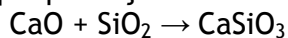
οξύ βάση προϊόν εξουδετέρωσης

Οξέα και Βάσεις κατά Lux-Flood

Η προσέγγιση αυτή χρησιμοποιεί ως κύριο είδος το ιόν οξειδίου αντί το πρωτόνιο με αποτέλεσμα να αντιμετωπίζει μη πρωτονιακά συστήματα.

Παράδειγμα:

Τήγματα αλάτων σε υψηλές θερμοκρασίες



βάση οξύ

$\text{CaO} \rightarrow$ δότης οξειδίου

$\text{SiO}_2 \rightarrow$ δέκτης οξειδίου

Οξέα και Βάσεις κατά Lewis

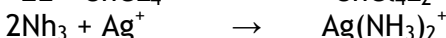
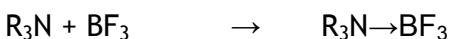
Ο E.N. Lewis πρότεινε ορισμό οξέος - βάσεως με βάση την προσφορά και αποδοχή ηλεκτρονιακού ζεύγους. Ο ορισμός αυτός είναι απόρροια της ηλεκτρονιακής δομής που ο ίδιος πρότεινε για την απεικόνιση και εύρεση της δομής των μορίων.

Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό ως βάσεις ορίζονται οι δότες ηλεκτρονιακού ζεύγους και ως οξέα οι αποδέκτες ηλεκτρονιακού ζεύγους.

Ο ορισμός αυτός είναι πιο γενικός και βρίσκει πολύ ευρύτερη εφαρμογή στις αντιδράσεις ανόργανων συμπλόκων σε σχέση με τους προηγούμενους δύο αφού δεν περιλαμβάνει ιοντανταλαγή.

Η θεώρηση αυτή είναι ευρύτερης εφαρμογής καθώς καλύπτει αντιδράσεις ανόργανων συμπλόκων που δεν περιλαμβάνουν κατ' ανάγκη κυκλοφορία ιόντων.

Παραδείγματα:

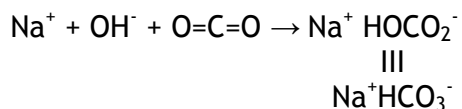


Οξέα και Βάσεις κατά Usanovich

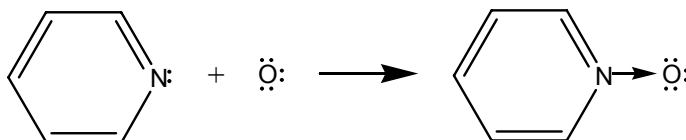
Η θεώρηση αυτή εγκλείει τα οριζόμενα από τη θεώρηση Lewis και επεκτείνεται με το να αποκρίνει τον περιορισμό ότι η προσφορά ή αποδοχή ηλεκτρονίων ενέχει μόνο κοινά ζεύγη.

Συνεπώς οξέα είναι οι ενώσεις - χημικά είδη (chemical species) που αντιδρούν με βάσεις, δίνουν κατιόντα ή δέχονται ανιόντα ή ηλεκτρόνια. Βάσεις, αντίστοιχα, είναι τα χημικά είδη που αντιδρούν με οξέα, δίνουν ανιόντα ή ηλεκτρόνια, ή δέχονται κατιόντα.

Με την θεώρηση αυτή επιβεβαιώνεται η προτίμηση Lewis και συμπεριλαμβάνονται αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και λαμβάνονται υπόψη έννοιες όπως η ακορεστότητα των μορίων σε αντιδράσεις οξέων - βάσεων:



Κλασικό παράδειγμα της εν λόγω θεωρήσεως αποτελεί η αντίδραση συνθέσεως πυριδίνου οξειδίου:



Πρόκειται για προσθήκη κατά Lewis πυριδίνης και ατομικού οξυγόνου και αφετέρου για «οξειδοαναγωγική αντίδραση» αν και δε έχει λάβει χώρα η κλασική μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ιονικών ειδών.

Σκληρά και μαλακά οξέα και βάσεις

Κατά μήκος του περιοδικού συστήματος επικρατούν συγκεκριμένες τάσεις σχηματισμού ενώσεων (συμπλόκων) μεταξύ μεταλλοιδόντων και διαφόρου είδους υποκαταστατών. Έτσι παρατηρείται ότι ορισμένοι υποκαταστάτες προτιμούν μεταλλοιδόντα όπως τα Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} και άλλοι προτιμούν τα Al^{3+} , Ti^{3+} και Co^{3+} . Κατ' αυτόν τον τρόπο επέρχεται διάκριση μεταξύ υποκαταστατών αλλά και μεταλλοιδόντων ως προς την προτίμηση τους για δεσμό.

Μεταλλοιδόντα της κατηγορίας α(σκληρά οξέα):

Αλκάλια

Αλκαλικές γαίες

Ελαφρά μεταβατικά στοιχεία με υψηλή βαθμίδα οξειδώσεως όπως Ti^{4+} , C_2^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , H^+ .

Μεταλλοιδόντα της κατηγορίας β(μαλακά οξέα, τοξικά):

Βαρέα μέταλλα μεταπτώσεως σε χαμηλή βαθμίδα οξειδωσης όπως Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} .

Οι υποκαταστάτες που έχουν τάση να συμπλοκοποιούνται με μεταλλοιδόντα της κατηγορίας α(σκληρές βάσεις):

$\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$

$\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$

$\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

Οι υποκαταστάτες που προτιμούν μεταλλοιδόντα της κατηγορίας β(μαλακές βάσεις):

$\text{N} \ll \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$

$\text{O} \ll \text{S} < \text{Se} \sim \text{Te}$

$\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

Pearson εισήγαγε τους όρους «σκληρό» και «μαλακό» για την περιγραφή των μελών της κατηγορίας α και β.

Σκληρό οξύ είναι ένα μεταλλοιδόν της κατηγορίας α.

Σκληρή βάση είναι ένας υποκαταστάτης όπως για παράδειγμα NH_3 , F^- .

Μαλακό οξύ είναι ένα μεταλλοϊόν της κατηγορίας b.

Μαλακή βάση είναι ένας υποκαταστάτης όπως για παράδειγμα PH_3 , I^- .

Παρακάτω φαίνεται ένας ενδεικτικός πίνακας σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων.

Σκληρά οξέα	Σκληρές βάσεις
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} VO_2^{2+} , VO^{2+} , MoO_3^{3+}	H_2O , R_2O , ROH , RO^- , OH^- NH_3 , RNH_2 Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , CH_3COO^- SO_4^{2-} , CO_3^{2-} PO_4^{3-}
Μαλακά οξέα	Μαλακές βάσεις
M^0 γενικά Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} Tl^{3+} Pt^{4+}	R_2S , RSH , R_3P , R_3As RS^- , I^- , SCN^- , CN^- H^- , R^- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Ένδιάμεση τάξη οξέων	Ένδιάμεση τάξη βάσεων
Zn^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} Cu^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} Sb^{3+} , Bi^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+}	Πυριδίνη $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ Br^- , N_3^- , NO_2^- SO_3^{2-}

Αρχή του Pearson:

Τα σκληρά οξέα προτιμούν να ενώνονται με σκληρές βάσεις και τα μαλακά οξέα με μαλακές βάσεις.

Ο κανόνας αυτός προβλέπει τη σταθερότητα συμπλόκων μεταξύ οξέων και βάσεων.

Ερμηνεία Σκληρότητας και Μαλακότητας

Στην περίπτωση των σκληρών-σκληρών αλληλεπιδράσεων θα μπορούσαμε να εξηγήσουμε την προτίμηση αυτή με βάση τις ηλεκτροστατικές ή ιονικές αλληλεπιδράσεις.

Σκληρά οξέα (Li^+ , Na^+ , K^+) και σκληρές βάσεις (F^- , OH^-) σχηματίζουν ιοντικούς δεσμούς. Σύμφωνα με την ενέργεια Madelung ενός ιοντικού ζεύγους $E \propto \frac{1}{r}$. Όσο λοιπόν μικρότερα είναι τα ιόντα τόσο ισχυρότερη είναι η έλξη μεταξύ σκληρού οξέος - σκληρής βάσης.

Στην περίπτωση όμως μαλακών - μάλακών αλληλεπιδράσεων η ενέργεια Madelung δεν αποδίδει ικανοποιητικά. Έτσι καθίσταται αναγκαία η εισαγωγή της ομοιοπολικότητας. Συνεπώς η πολωτική ισχύς και η πολωσιμότητα των d ηλεκτρονίων είναι σημαντική. Έτσι τα στοιχεία μετάπτωσης Hg^{2+} , Ag^+ με d^{10} είναι πολύ μαλακά.

Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει σχέση μεταξύ ηλεκτραρνητικότητας και σκληρότητας- μαλακότητας. Ο γενικός κανόνας είναι ότι χημικά είδη με μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα είναι σκληρά και χημικά είδη με μικρή ηλεκτραρνητικότητα είναι μαλακά.