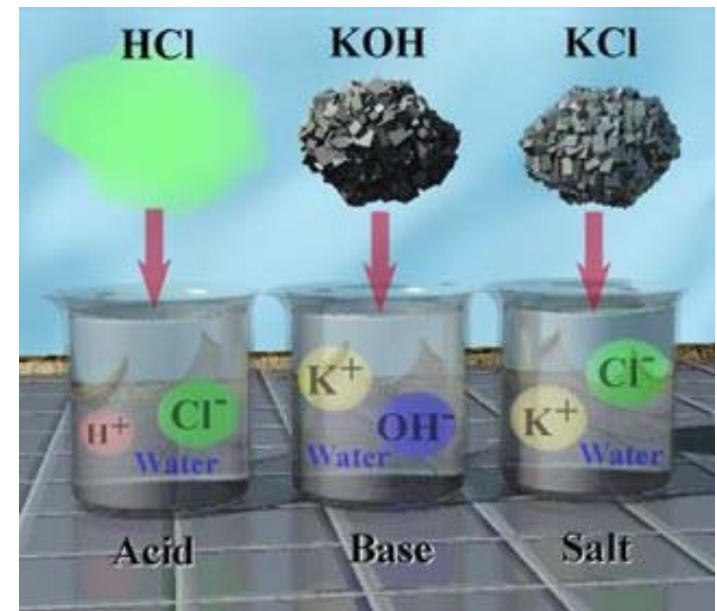


Οξέα και βάσεις



Οξύ είναι μια ουσία που όταν διαλυθεί **στο νερό** δίνει **κατιόντα υδρογόνου (H^+)**

Βάση είναι μια ουσία που όταν διαλυθεί **στο νερό** δίνει **ανιόντα υδροξειδίου (OH^-)**

Ισχυρό οξύ ή ισχυρή βάση είναι η ουσία που ιονίζεται εύκολα και δίνει μεγάλη συγκέντρωση πρωτονίων ή υδροξειδίων, αντίστοιχα

Το H^+ δεν μπορεί να υπάρξει ελεύθερο μέσα στο νερό και αντιδρά με αυτό και σχηματίζει το ιόν υδρονίου ή οξονίου (H_3O^+)

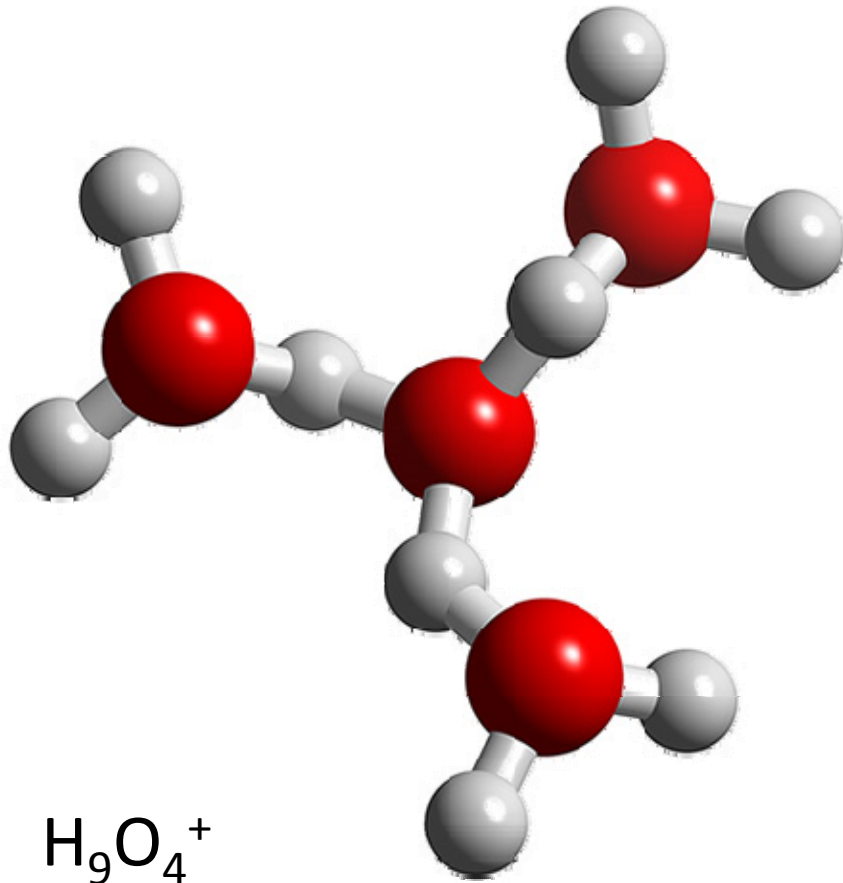
Arrhenius [proposed in his doctoral thesis](#) (1883) that ionic compounds dissociate and can become free ions acting as separate entities in solution. **Faraday** had assumed ions were produced only during electrolysis and required an electric current. Due to his revolutionary theory, **Arrhenius** received low rating for his dissertation (he was awarded **Nobel Prize** in 1903 for this work).



Svante August Arrhenius (19 February 1859 – 2 October 1927)

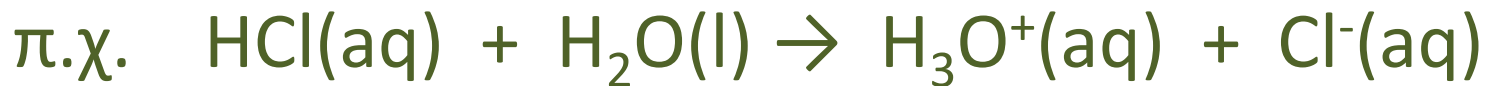
Ιόν οξονίου

Το ιόν οξονίου ενώνεται
μέσω δεσμών υδρογόνου με
ένα αριθμό μορίων νερού
(εδώ με 3 μόρια H_2O)



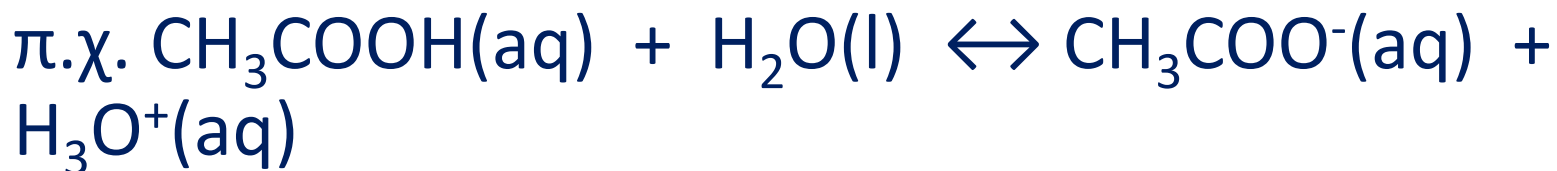
Το θετικό φορτίο είναι
κατανεμημένο σε όλο το ιόν

Σύμφωνα με τον Arrhenius, **ισχυρό οξύ** είναι μια ουσία που **δίσταται πλήρως** σε υδατικό διάλυμα και σχηματίζει ιόν οξονίου H_3O^+ και ανιόν



Άλλα ισχυρά οξέα είναι: H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 , HBr , HI

Τα ασθενή οξέα δεν δίστανται πλήρως και βρίσκονται σε ισορροπία με τα αντίστοιχα ιόντα



Ισχυρή βάση είναι μια ουσία που **δίσταται πλήρως** σε υδατικό διάλυμα και σχηματίζει ιόν υδροξειδίου HO^- και κατιόν



Άλλες ισχυρές βάσεις: KOH , LiOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2

Οι ασθενής βάσης δεν δίστανται πλήρως και βρίσκονται σε ισορροπία με τα αντίστοιχα ιόντα



Αντίδραση εξουδετέρωσης

Αντίδραση εξουδετέρωσης είναι η αντίδραση ενός οξέος με μια βάση που καταλήγει στο σχηματισμό μιας ιοντικής ένωσης και πιθανώς νερό.



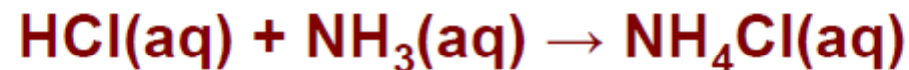
Η ιοντική ένωση ονομάζεται άλας

Αντίδραση εξουδετέρωσης είναι ο συνδυασμός ιόντων οξονίου και ιόντων υδροξειδίου προς σχηματισμό νερού



Πολλές αντιδράσεις που έχουν χαρακτηριστικά αντιδράσεων οξέων–βάσεων σε υδατικό διάλυμα, γίνονται και σε άλλους διαλύτες ή και χωρίς διαλύτη.

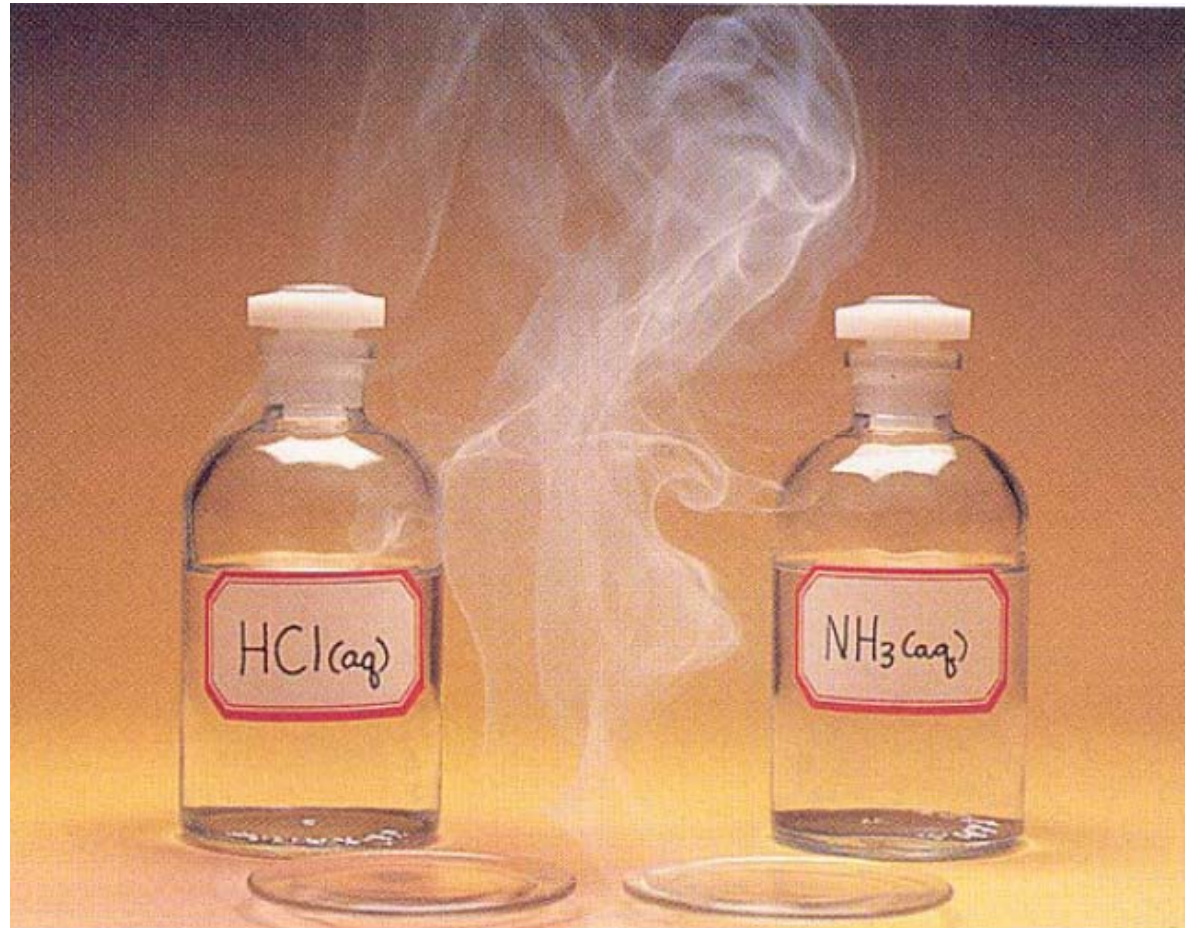
Π.χ., το υδροχλωρικό οξύ αντιδρά με υδατική αμμωνία, η οποία κατά την άποψη του Arrhenius είναι βάση επειδή αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- σε υδατικό διάλυμα. Η αντίδραση μπορεί να γραφεί ως εξής:



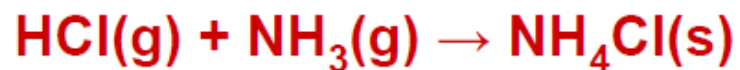
Μια τελείως όμοια αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ χλωριδίου του υδρογόνου και αμμωνίας που έχουν διαλυθεί σε βενζόλιο, C_6H_6 . Το προϊόν είναι πάλι NH_4Cl το οποίο στην περίπτωση αυτή καταβυθίζεται ως ίζημα:



Χλωρίδιο του υδρογόνου και αμμωνία αντιδρούν ακόμα και σε αέρια φάση



Αέρια HCl και NH₃ από τα πυκνά διαλύματά τους, που βρίσκονται στα γυάλινα δισκία, διαχέονται και αντιδρούν σχηματίζοντας ένα νέφος από χλωρίδιο του αμμωνίου.



Άσκηση

Ποίο από τα παρακάτω είναι το προϊόν της αντίδρασης εξουδετέρωσης του υδροξειδίου του βαρίου με το νιτρώδες οξύ;



Το 1923 οι J. Brønsted (1879-1947) και T. Lowry (1874-1936)
πρότειναν:

Οξέα είναι δότες πρωτονίου ($A \rightarrow H^+$)

Βάσεις είναι δέκτες πρωτονίου ($B + H^+$)

Σε υδατικό διάλυμα η θεωρία των Brønsted-Lowry είναι παρόμοια
με την θεωρία Arrhenius



In 1923, **Bronsted** (Danish) and **Lowry** (English) [published independent papers](#) on the same subject. Unlike the Arrhenius theory, their approach was not limited to aqueous solutions but for all proton (H^+) containing systems.

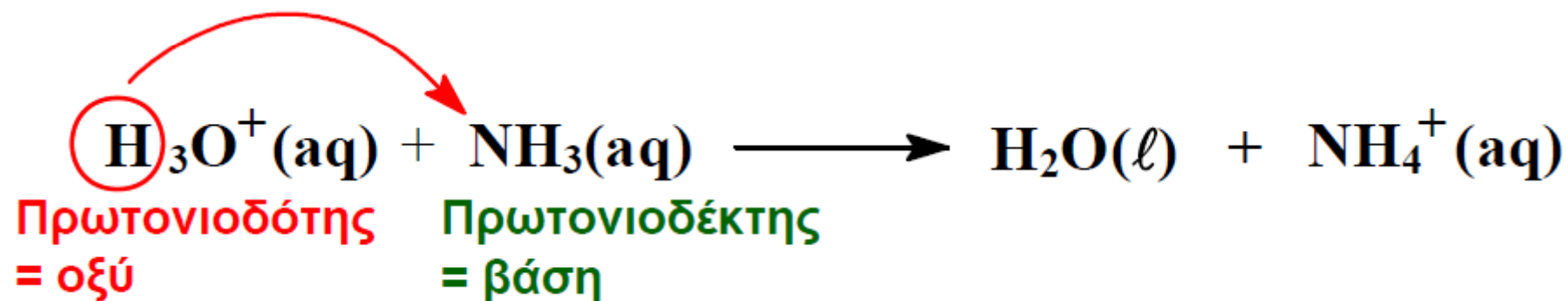
A Brønsted acid can act as a proton donor, and a Brønsted base can function as a proton acceptor.



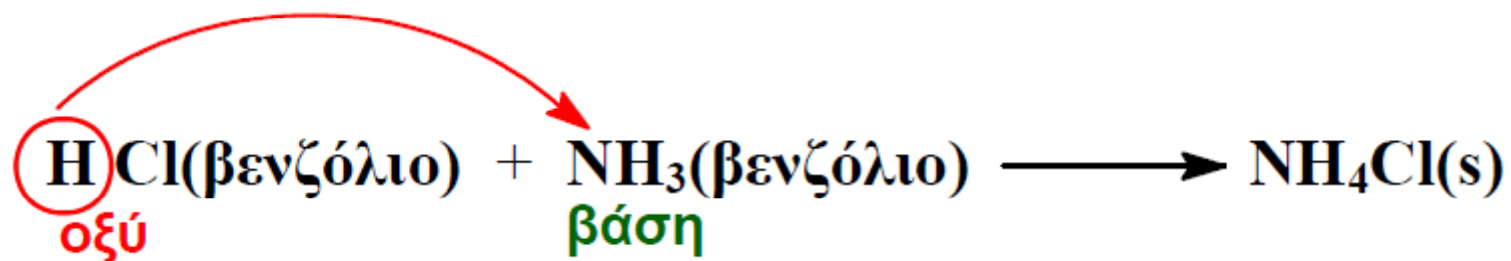
Johannes Nicolaus Brønsted ([February 22, 1879](#) – [December 17, 1947](#))

Thomas Martin Lowry (October 26, 1874 - November 2, 1936)

Αντίδραση υδροχλωρικού οξέος με αμμωνία:



Εφαρμογή της θεωρίας B-L σε άλλους διαλύτες



Άσκηση

Το υδροξείδιο του αλουμινίου είναι **επαμφοτερίζον** ένωση, διότι δρα ως **βάση** με το $\text{HNO}_3(\text{aq})$



αλλά και ως **οξύ** με το $\text{NaOH}(\text{aq})$



Αμφιπρωτική είναι μια ουσία που περιέχει H και δρα είτε ως οξύ είτε ως βάση, ανάλογα με το άλλο αντιδρών

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις είναι αμφιπρωτικές;



Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

Η ισχύς ενός οξέος θα είναι ανάλογη του βαθμού ευκολίας με τον οποίο το οξύ χάνει ένα πρωτόνιο.

Ομοίως, μια βάση θα είναι τόσο ισχυρότερη, όσο μεγαλύτερη τάση δείχνει να προσλάβει ένα πρωτόνιο.

Η αντίδραση



είναι μετατοπισμένη πλήρως προς τα δεξιά και δείχνει ότι το HCl είναι ισχυρότερο οξύ από το ιόν υδρονίου, H₃O⁺.

Επίσης, είναι φανερό ότι το H₂O που δέχεται το πρωτόνιο του οξέος είναι ισχυρότερη βάση από το ιόν Cl⁻.

Παρατηρούμε ότι το ισχυρό οξύ HCl έχει μια ασθενή συζυγή βάση.

Από τα παραπάνω προκύπτουν δύο κανόνες που πρέπει να θυμόμαστε:

1. Σε κάθε αντίδραση οξέος – βάσεως, η θέση ισορροπίας είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσεως.

2. Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και, όσο ισχυρότερη είναι μια βάση, τόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές της οξύ.

Πρακτικά, για να βρω τη συζυγή βάση ενός οξέος, αφαιρώ από το οξύ ένα πρωτόνιο, ενώ για να βρω το συζυγές οξύ μιας βάσεως προσθέτω στη βάση ένα πρωτόνιο.

Characteristics of the reactions described so far lead to several conclusions regarding acids and bases according to the Brønsted–Lowry theory.

1. There is no acid without a base. The proton must be donated to something else.
2. The stronger an acid is, the weaker its conjugate will be as a base. The stronger a base is, the weaker its conjugate will be as an acid.
3. A stronger acid reacts to displace a weaker acid. A stronger base reacts to displace a weaker base.
4. The strongest acid that can exist in water is H_3O^+ . If a stronger acid is placed in water, it will donate protons to water molecules to produce H_3O^+ .
5. The strongest base that can exist in water is OH^- . If a stronger base is placed in water, it will accept protons from water to produce OH^- .

Οξέα-βάσεις κατά Lewis

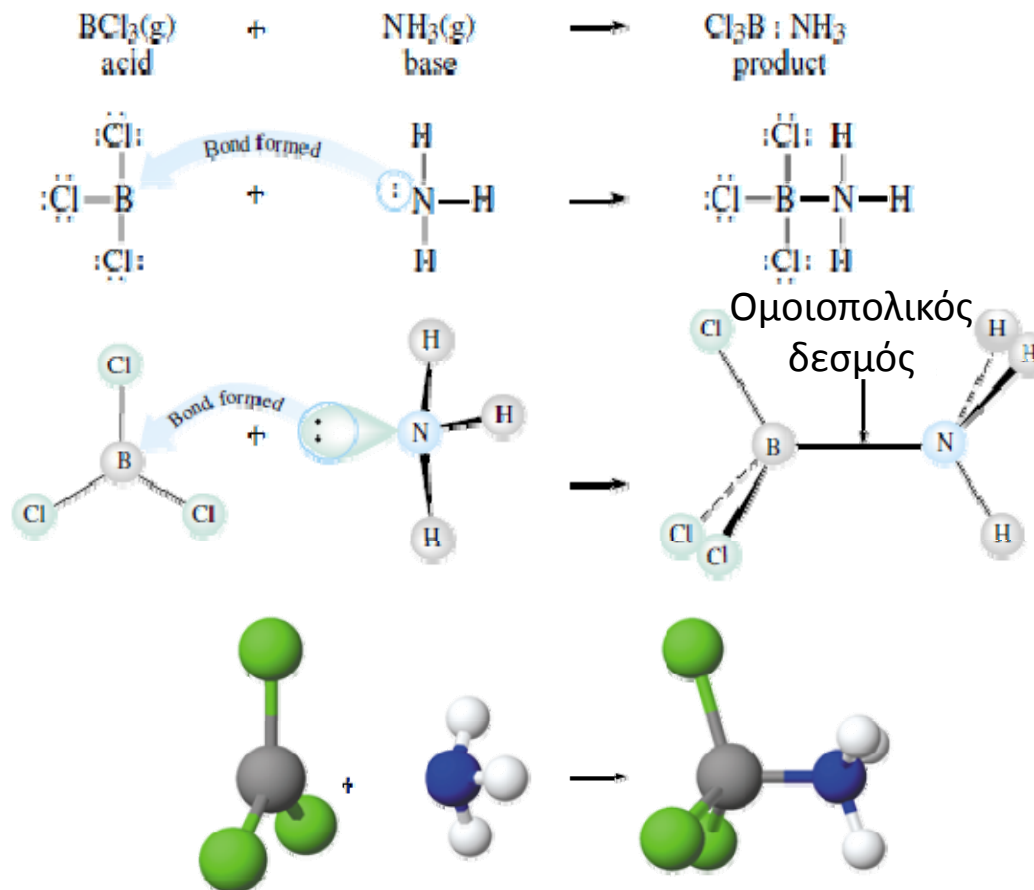
Το 1923 ο G. Lewis (1875-1946) πρότεινε ότι **οξέα** είναι οι ουσίες που είναι **δέκτες ηλεκτρονίων** και **βάσεις** οι ουσίες που είναι **δότες ηλεκτρονίων**



Στις αντιδράσεις δεν είναι απαραίτητο να σχηματίζονται ιόντα ή να μεταφέρονται πρωτόνια, γίνεται **μεταφορά ηλεκτρονίων** οπότε σχηματίζεται ομοιοπολικός ή πολικός δεσμός.

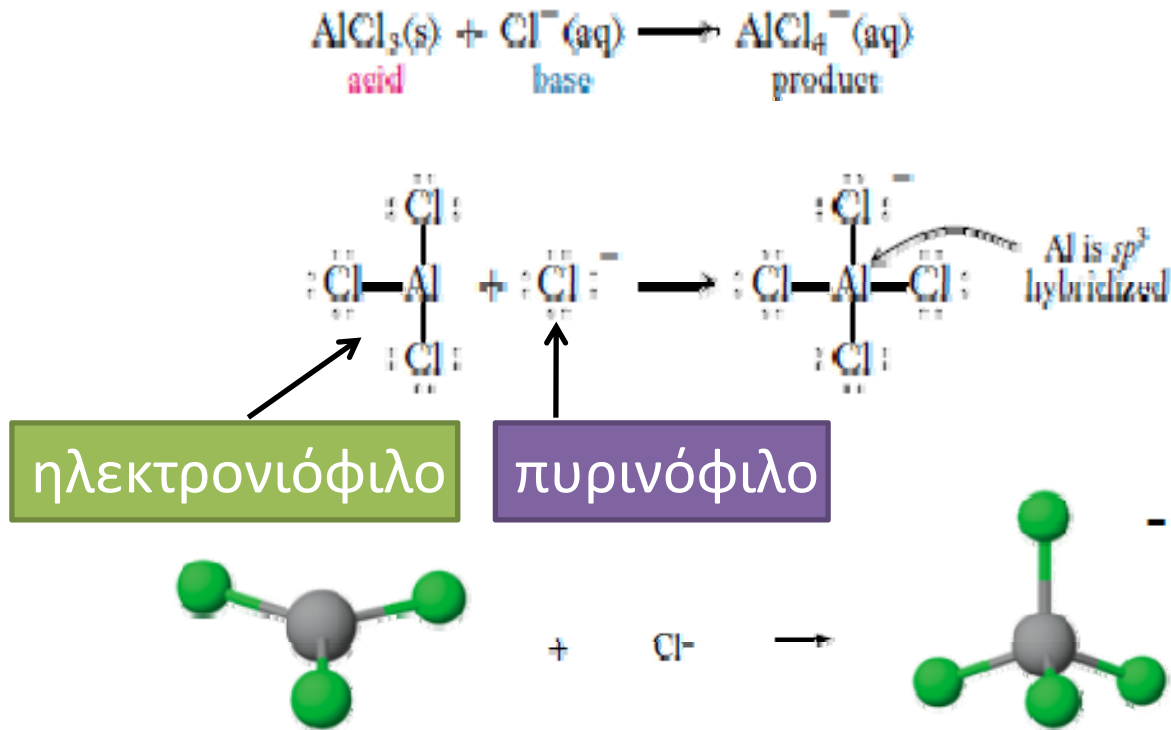
Οξέα-βάσεις κατά Lewis

Η αντίδραση του BCl_3 με αμμωνία είναι μια τυπική αντίδραση οξέως-βάσης



Οξέα-βάσεις κατά Lewis

Το AlCl_3 δρα ως οξύ Lewis όταν διαλυθεί μέσα σε υδροχλωρικό οξύ σχηματίζοντας ανιόντα AlCl_4^-



Οξέα-βάσεις κατά Lux-Flood

Οι H. Lux το 1939 και H. Flood το 1947 πρότειναν:

Οξύ ορίζεται μια ουσία που είναι **δέκτης ενός ιόντος οξειδίου** (O^{2-}) και **βάση** που είναι **δότης ιόντος οξειδίου**.

Για παράδειγμα,



Ο ορισμός αυτός είναι χρήσιμος σε αντιδράσεις που γίνονται σε υψηλή θερμοκρασία ή άνυδρες συνθήκες.

Σύγχρονες απόψεις Οξέων-βάσεων

Ο Μ. Usanovich το 1954 πρότεινε μια επέκταση του ορισμού των οξέων και βάσεων κατά Lewis:

Οξύ είναι κάθε ουσία που δίνει κατιόντα ή δέχεται ανιόντα ή ηλεκτρόνια.

Βάση είναι κάθε ουσία που ενώνεται με κατιόντα ή δίνει ανιόντα ή ηλεκτρόνια.

Ο ορισμός αυτός συμπεριλαμβάνει και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις όπου λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων

Οξύτητα είναι η ελάττωση του ηλεκτροθετικού χαρακτήρα μιας ένωσης

Βασικότητα είναι η ελάττωση του ηλεκτραρνητικού χαρακτήρα μιας χημικής ένωσης

Ισχύς των οξέων και βάσεων

Ένα οξύ διίσταται μέσα σε ένα διάλυμα: $\text{HX} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{X}^-$

Η σταθερά διάστασης ή ιονισμού του οξέος είναι: $K = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$

Συνήθως ως μέτρο της ισχύος των οξέων λαμβάνεται: $\text{pK} = -\log(K)$

Ανάλογα με την ισχύ τους, τα οξέα χωρίζονται:

Πολύ ισχυρά	$\text{pK} < -3$	$\text{HClO}_4, \text{HBrO}_4$
Ισχυρά	$-3 < \text{pK} < -1$	$\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$
Μέτρια	$-1 < \text{pK} < 1$	$\text{HClO}_3, \text{HBrO}_3$
Ασθενή	$1 < \text{pK} < 3$	$\text{HClO}_2, \text{HNO}_2$
Πολύ ασθενή	$\text{pK} > 3$	$\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_3\text{AsO}_3$

Άσκηση

Υπολογίστε το pH υδατικού διαλύματος 0.02 M οξικού οξέως ($K_a=1,7 \cdot 10^{-5}$).

Η αντίδραση ισορροπίας διάστασης του οξέως είναι:



Η σταθερά διάστασης ισούται:

$$K_a = \frac{[\text{MeCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{MeCO}_2\text{H}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{MeCO}_2\text{H}]}, ([\text{MeCO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]) \rightarrow$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{MeCO}_2\text{H}]}$$

Καθώς ο βαθμός διάστασης είναι πολύ μικρός $[\text{MeCO}_2\text{H}] \sim 0.02 \text{ mol/L}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-5} \times 0.02} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[5,8 \cdot 10^{-4}] = 3,2$$

Παράγοντες που επηρεάζουν την ισχύ των οξέων και των βάσεων

Η ισχύς των οξέων και βάσεων επηρεάζεται από την:

- Ηλεκτραρνητικότητα και το μέγεθος του στοιχείου
- Οξύτητα οξο-οξέων
- Βασικότητα των μεταλλικών οξειδίων
- Βασικότητα υποκατεστημένων αμινών
- Αντιδράσεις εφυδάτωσης και υδρόλυσης

Ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου

Η ισχύς ενός δυαδικού οξέως H_nX εξαρτάται από

- i) την ισχύ του δεσμού H-X
- ii) τη σταθερότητα του προϊόντος X^{n-} στο διάλυμα

Η ισχύς του δεσμού επηρεάζεται από την **ηλεκτραρνητικότητα** και το **μέγεθος** του στοιχείου X.

Για παράδειγμα, σε μια περίοδο του Π.Π., η οξύτητα των υδρογονιδίων αυξάνει από αριστερά προς τα δεξιά

$PH_3 < H_2S < HCl$ (ηλεκτραρνητικότητα: $P < S < Cl$, $r \sim$ σταθερή)

Αιτία: όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το στοιχείο X τόσο ισχυρότερα έλκει το ηλεκτρονιακό νέφος, χαλαρώνοντας το δεσμό H-X.

Μέγεθος του στοιχείου

Σε μια ομάδα η οξύτητα αυξάνεται με τη σειρά:



αντίστροφα με την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων X(;))

Εδώ, το **μέγεθος** των ατόμων X είναι πιο σημαντικός παράγοντας από την ηλεκτραρνητικότητα.

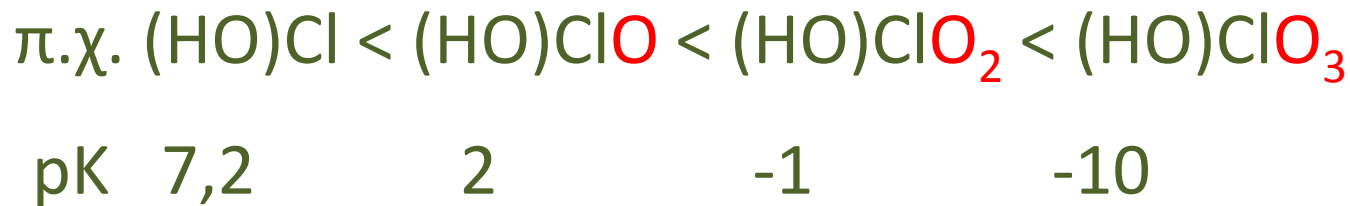
Αιτία: το μεγαλύτερο άτομο X έλκει ασθενέστερα το ηλεκτρονιακό νέφος προς το μέρος του και, συνεπώς, αποσπάται ευκολότερα το H⁺

Παρόμοια ισχύουν και στις σειρές:



Οξύτητα οξο-οξέων

Η ισχύς των οξο-οξέων, $(\text{OH})_m\text{XO}_n$, εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου n που δεν βρίσκονται ως υδροξείδια, OH .



Αιτία: Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός n τόσο ισχυρότερα το αδέσμευτο οξυγόνο έλκει το ηλεκτρονιακό νέφος προς το μέρος του και διευκολύνει την απομάκρυνση του H^+ , αρά πιο ισχυρό είναι το οξύ

Οξύτητα οξο-οξέων

Όταν τα **κεντρικά άτομα** των οξο-οξέων βρίσκονται στην ίδια **ομάδα ή περίοδο** του Π.Π., η οξύτητα του οξέος αυξάνει καθώς αυξάνει η **ηλεκτραρνητικότητα** των κεντρικών ατόμων

π.χ. $\text{HIO}_3 < \text{HBrO}_3 < \text{HClO}_3$ (ηλεκτραρνητικότητα: $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$)

$\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$ (ηλεκτραρνητικότητα : $\text{Si} < \text{P} < \text{S} < \text{Cl}$)

Η σταθερά διάστασης μπορεί να υπολογιστεί από την εμπειρική σχέση του Ricci:

$$\text{p}K = 8 - 9x + 4y$$

x είναι το τυπικό φορτίο του κεντρικού ατόμου (ομάδα του Π.Π.- $1/2$ αριθμός εξωτερικών e^-) και **y** ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που δεν βρίσκονται ως υδροξείδια

Ή από τον λόγο (φορτίο του ιόντος)/(άτομα οξυγόνου)

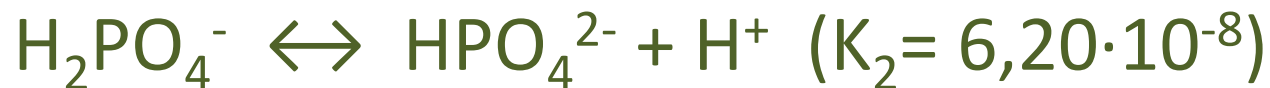
αν $\lambda < 1/2$ το οξύ είναι ισχυρό (π.χ. HClO_4),

αν $\lambda > 1/2$ το οξύ είναι ασθενές (π.χ. HClO)

Οξύτητα οξο-οξέων

Η οξύτητα των πολυπρωτικών οξέων ελαττώνεται με τη διάσταση του οξέως (;)

Για παράδειγμα η διάσταση του φωσφορικού οξέος



Όπου K_1, K_2, K_3 οι διαδοχικές σταθερές διάστασης και $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ η ολική σταθερά διάστασης

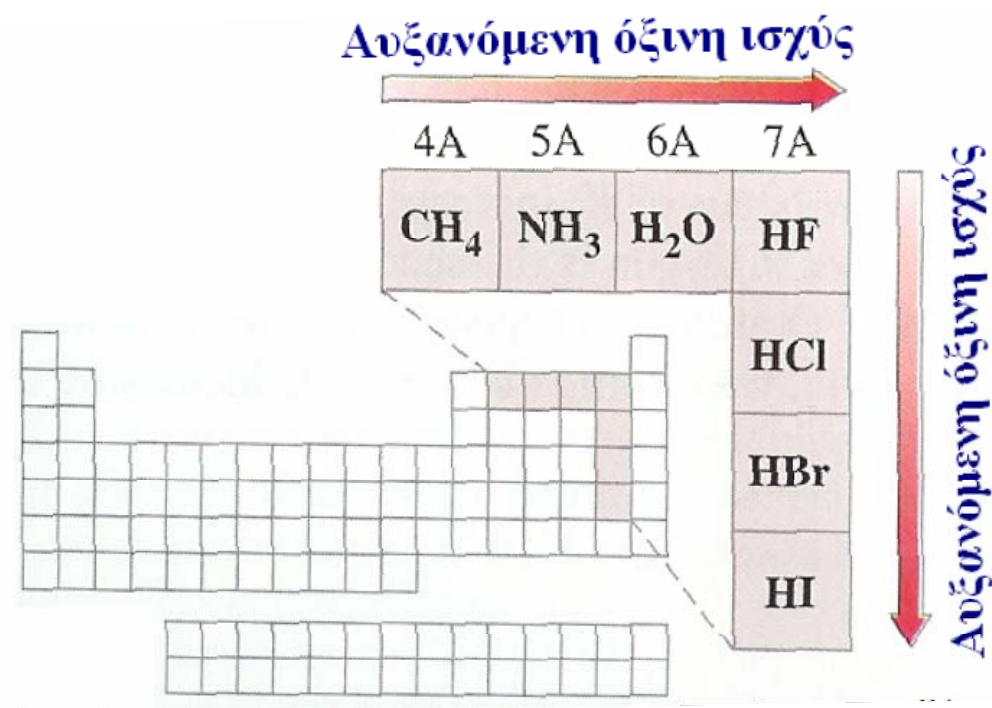
Άσκηση

Ποια η σειρά οξύτητας των παρακάτω ενώσεων;

H_2O , NH_3 , HBr , HCl , HI , CH_4

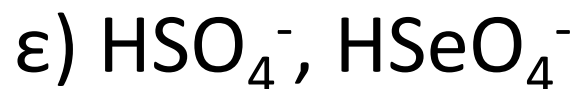
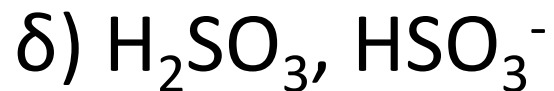
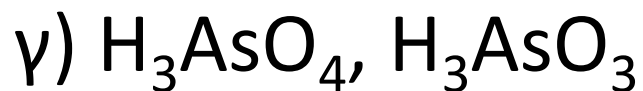
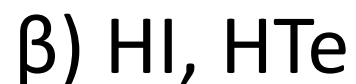
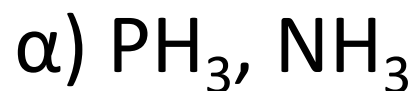
Η ισχύς των υδριδίων-οξέων φαίνεται στο διπλανό σχήμα

$\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$



Άσκηση

Ποίο είναι πιο ισχυρό οξύ;



Βασικότητα των μεταλλικών οξειδίων

Μεταλλικά οξείδια είναι ενώσεις του οξυγόνου στην οξειδωτική κατάσταση -2 (π.χ. $M_xO^{2-}_y$)

Τα **βασικά οξείδια** αντιδρούν με οξέα. Τα περισσότερα μεταλλικά οξείδια είναι βασικά

Τα **όξινα οξείδια** αντιδρούν με βάσεις. Τα οξείδια των αμετάλλων είναι όξινα

Το οξείδιο που αντιδρούν είτε με οξύ είτε με βάση ονομάζεται **επαμφοτερίζον**

Βασικότητα των μεταλλικών οξειδίων

Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. η βασικότητα των οξειδίων αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου

π.χ. η βασικότητα αυξάνει με τη σειρά: $\text{BeO} < \text{SrO} < \text{BaO}$

Αιτία: στο Be^{2+} το φορτίο του μετάλλου εντοπίζεται σε μικρότερο όγκο, άρα το BeO είναι πιο όξινο ή λιγότερο βασικό

Παρόμοια ισχύει:

B_2O_3 (όξινο) $<$ Al_2O_3 (επαμφοτερίζον) $<$ Sc_2O_3 (βασικό)

Η βασικότητα εξαρτάται από το φορτίο και το μέγεθος του κατιόντος. Η Βασικότητα αυξάνει όσο μειώνεται το φορτίο και αυξάνει το μέγεθος του κατιόντος.

Βασικότητα των μεταλλικών οξειδίων

Όξινα (κόκκινο)

Βασικά (γαλάζιο)

Επαμφοτερίζον (μοβ)

Αυξανόμενος όξινος χαρακτήρας →

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Αυξανόμενος βασικός χαρακτήρας ↓	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		OF ₂
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O ₇
	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₇
	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅	PoO ₃	At ₂ O ₇

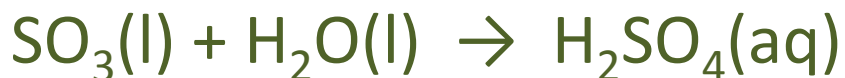
Οξεοβασικές αντιδράσεις των οξειδίων

Οξείδια μετάλλων (Βασικά οξείδια)



Βασικό οξείδιο + νερό \rightarrow βάση (υδροξείδιο μετάλλου)

Οξείδια αμετάλλων (Όξινα οξείδια)



Όξινο οξείδιο + νερό \rightarrow οξύ (οξυγονούχο οξύ)

Οξείδια αμετάλλων σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες (π.χ. CO, NO) δεν εμφανίζουν όξινες ιδιότητες

Επαμφοτερίζον οξείδια



Οξεοβασικές αντιδράσεις των οξειδίων

Οξείδια μεταβατικών μετάλλων είναι βασικά ή επαμφοτερίζοντα



ή όξινα στις υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες



Όξινο οξείδιο + νερό \rightarrow οξύ (οξυγονούχο οξύ)

Άσκηση

Έχοντας υπόψη ότι:

Όξινο οξείδιο + νερό \rightarrow οξύ

Όξινο οξείδιο + βασικό οξείδιο \rightarrow άλας

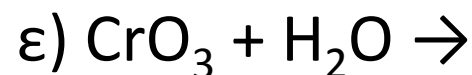
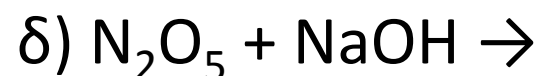
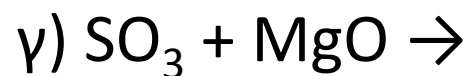
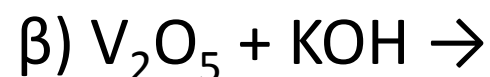
Όξινο οξείδιο + βάση \rightarrow άλας + νερό

Βασικό οξείδιο + νερό \rightarrow βάση

Βασικό οξείδιο + όξινο οξείδιο \rightarrow
άλας

Βασικό οξείδιο + οξύ \rightarrow άλας + νερό

Να συμπληρώσετε τις παρακάτω αντιδράσεις:

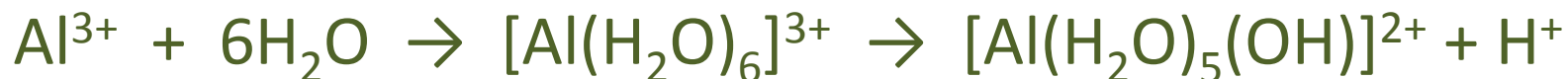


Αντιδράσεις εφυδάτωσης - υδρόλυσης

Εφυδάτωση είναι η συναρμογή των μορίων νερού γύρω από ένα κατιόν χωρίς να συμβαίνει άλλη δευτερεύουσα αντίδραση

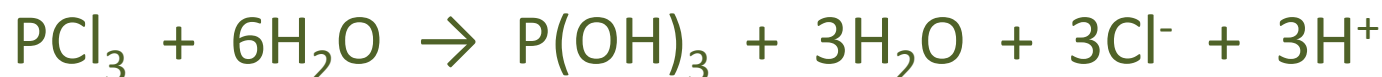


Στην **υδρόλυση** προκαλείται διάσπαση του δεσμού O-H



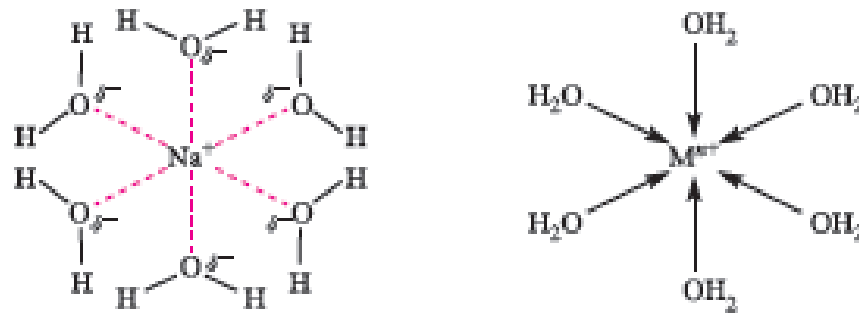
Υδρόλυση προκαλείται όταν το κατιόν είναι μικρό σε μέγεθος (Be^{2+} , Al^{3+}) και έχει υψηλό φορτίο (Fe^{3+} , Sn^{4+})

Η αντίδραση των αλογονούχων ενώσεων των αμετάλλων με το νερό είναι μια αντίδραση υδρόλυσης

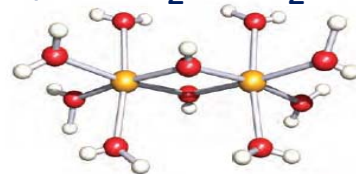


Αντιδράσεις εφυδάτωσης

Στις αντιδράσεις εφυδάτωσης το μεταλλικό ιόν δρα ως οξύ και το νερό δρα ως βάση κατά Lewis



Στις αντιδράσεις υδρόλυσης μπορεί να έχουμε τον σχηματισμό δι- ή πολυ- πυρηνικών ενώσεων

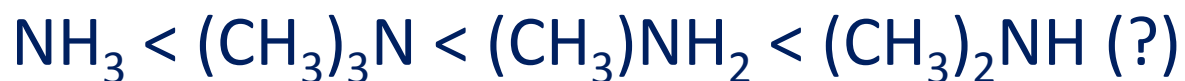


Βασικότητα υποκατεστημένων αμινών

Στο μόριο της NH_3 , αντικατάσταση ενός υδρογόνου με μια **ηλεκτρονιόφιλη** ομάδα ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) **μειώνει τη βασικότητα** του αζώτου

Από την άλλη, αντικατάσταση ενός υδρογόνου με μια πυρηνόφιλη ομάδα ($-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) **αυξάνει τη βασικότητα** του αζώτου

Η βασικότητα αυξάνει με την σειρά:



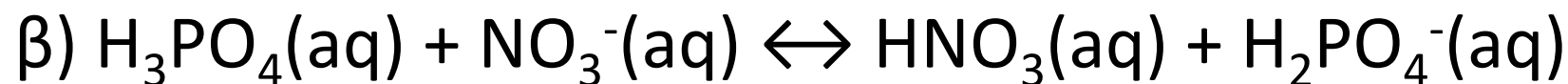
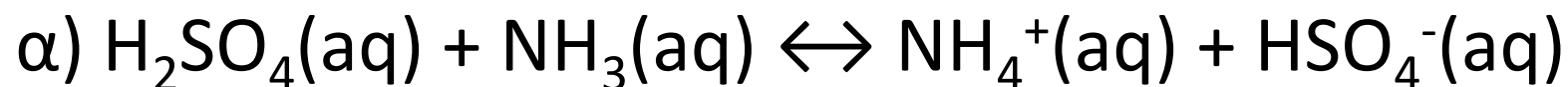
Σχετική ισχύς των οξέων και των βάσεων

	Οξύ	Βάση	
ισχυρά οξέα	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	Ασθενή βάσεις
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HI	I ⁻	
	HBr	Br ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
Ασθενή οξέα	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	Ισχυρές συζυγείς βάσεις
	HNO ₂	NO ₂ ⁻	
	HF	F ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	NH ₃	NH ₂ ⁻	
	H ₂	H ⁻	

Ένα ισχυρό οξύ σχηματίζει μια ασθενής συζυγή βάση και μια ισχυρή βάση σχηματίζει ένα ασθενές συζυγές οξύ

Άσκηση

Καθορίστε τις συζυγίες οξέων-βάσεων κατά Brønsted-Lowry στις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις και προβλέψτε την φορά της αντίδρασης



Κανόνας: Σε κάθε αντίδραση οξέος-βάσεως η θέση ισορροπίας είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσεως

‘Σκληρά’ και ‘μαλακά’ οξέα και βάσεις

Ο Pearson όρισε ως **σκληρά οξέα** τα άτομα των μετάλλων που έχουν **μικρό μέγεθος** και **σκληρές βάσεις** τους συναρμοστές τους που έχουν **μικρό μέγεθος**.

Σκληρά οξέα: το ηλεκτρονιακό νέφος των ατόμων με μικρό μέγεθος δεν μπορεί εύκολα να υποστεί πόλωση

Αρχή του Pearson ‘τα σκληρά οξέα προτιμούν τις σκληρές βάσεις και τα μαλακά οξέα τις μαλακές βάσεις’

Η αρχή του Pearson βοηθάει να προβλεφτεί ποιοτικά η σταθερότητα των ενώσεων που προκύπτουν από την αντίδραση οξέος με βάση

‘Σκληρά’ και ‘μαλακά’ οξέα και βάσεις

Η σταθερότητα των συμπλόκων $[\text{FeX}]^{2+}$ και $[\text{HgX}]^+$ δίνεται στον παρακάτω πίνακα

Metal ion	$\log K_1$			
	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	6.0	1.4	0.5	–
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$	1.0	6.7	8.9	12.9

Η σταθερότητα των συμπλόκων του Fe^{3+} μειώνεται με τη σειρά:
 $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

Η σταθερότητα των συμπλόκων του Hg^{2+} μειώνεται με τη σειρά:
 $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$

Το Fe^{3+} είναι **σκληρό οξύ** Lewis, ενώ το Hg^{2+} είναι **μαλακό οξύ** Lewis

Ο Pearson όρισε την παρακάτω σειρά των βάσεων:



← Σκληρές βάσεις – Μαλακές βάσεις →

‘Σκληρά’ και ‘μαλακά’ οξέα και βάσεις

	Ligands (Lewis bases)	Metal centres (Lewis acids)
Hard; class (a)	F^- , Cl^- , H_2O , ROH , R_2O , $[OH]^-$, $[RO]^-$, $[RCO_2]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[NO_3]^-$, $[PO_4]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[ClO_4]^-$, $[ox]^{2-}$, NH_3 , RNH_2	Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Y^{3+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , $[VO]^{2+}$, $[VO_2]^+$
Soft; class (b)	I^- , H^- , R^- , $[CN]^-$ (<i>C</i> -bound), CO (<i>C</i> -bound), RNC , RSH , R_2S , $[RS]^-$, $[SCN]^-$ (<i>S</i> -bound), R_3P , R_3As , R_3Sb , alkenes, arenes	Zero oxidation state metal centres, Tl^+ , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Tl^{3+}
Intermediate	Br^- , $[N_3]^-$, py , $[SCN]^-$ (<i>N</i> -bound), $ArNH_2$, $[NO_2]^-$, $[SO_3]^{2-}$	Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Os^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+}

Άσκηση

Να ταξινομηθούν τα παρακάτω οξέα με σειρά αύξησης της ισχύος

α) CH_3COOH , HCOOH και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

β) CH_2ClCOOH , CH_2BrCOOH και CH_2FCOOH

γ) H_2S , H_2Te , H_2O και H_2Se

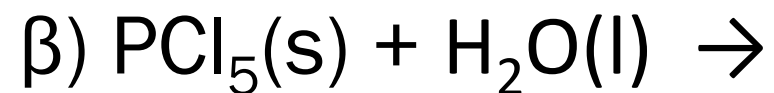
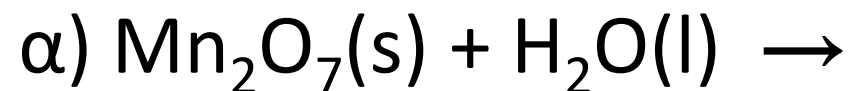
Άσκηση

Ποια σχέση υπάρχει ανάμεσα στις σταθερές οξέος και βάσης;

(Θεωρήστε το συζυγές ζεύγος οξέος-βάσης NH_4^+ και NH_3)

Άσκηση

Να συμπληρώσετε τις αντιδράσεις



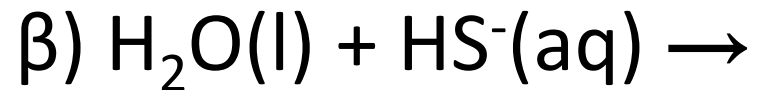
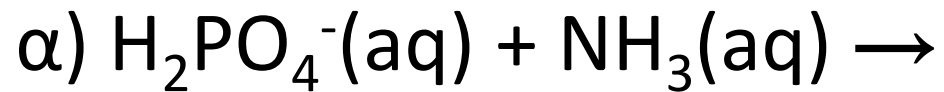
Άσκηση

Γράψτε τις αντιδράσεις σύνθεσης των παρακάτω
όξινων αλάτων από κατάλληλα οξέα και βάσεις

NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 και NaHS

Άσκηση

Συμπληρώστε τις αντιδράσεις και προβλέψτε την φορά της αντίδρασης



Άσκηση

Ποιο από τα παρακάτω άλατα δημιουργεί όξινο και ποιο βασικό διάλυμα μέσα σε νερό;

NH_4Cl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NaH_2PO_4 , CH_3COONa , Na_2CO_3 ,
 CrCl_3

CONCLUSIONS

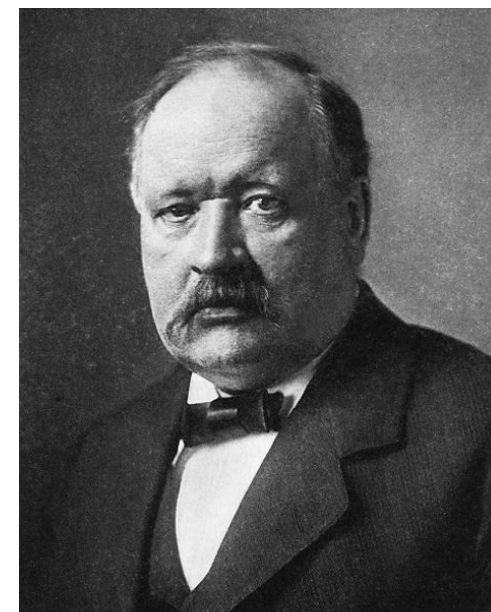
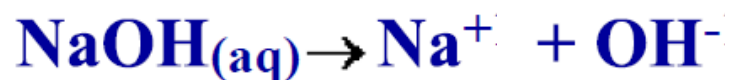
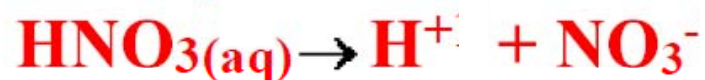
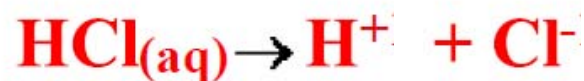
...what to **NEVER**
forget...

Arrhenius Theory

Arrhenius proposed (1883) that ionic compounds dissociate and can become free ions acting as separate entities in solution.

ACID: Produces H^+ in Water

BASE: Produces OH^- in Water



Arrhenius theory most limited of the 3 theories; it requires reactions be aqueous and applies only to substances producing H^+ , OH^- , or H_2O .

Bronsted/Lowry Theory

Bronsted & Lowry proposed a new acid-base theory in 1923.

ACID: PROTON DONOR

BASE: PROTON ACCEPTOR

When acid transfers proton it becomes conjugate base (CB); when base accepts proton it becomes conjugate acid (CA).



Since protons are always transferred in the Arrhenius theory, **all Arrhenius acid/base reactions are also Bronsted-Lowry acid/base reactions.**

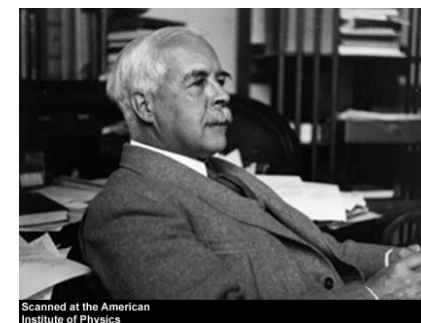
Bronsted-Lowry theory expands Arrhenius theory to include any proton transfer (water not required).

Lewis Theory

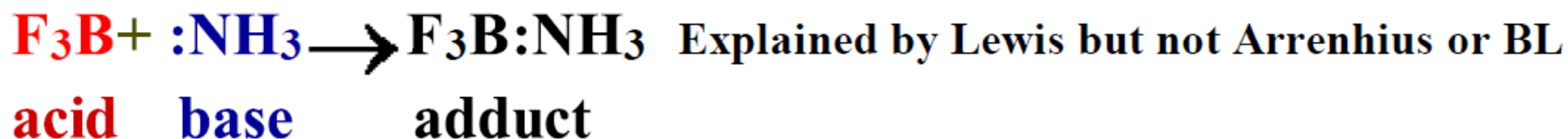
In 1938 Gilbert Lewis proposed a more general acid base theory.

ACID: Accepts pair of electrons for sharing

BASE: Donates pair of electrons for sharing



The product of Lewis acid-base reaction referred to as adduct. The proton itself can act as Lewis acid. Lewis expands acid/base reactions to include many substances without H in formula.



:NH₃ base because of lone pair

F₃B acid because of empty orbital

Which theories can explain the following?

$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$ Explained by all 3 theories

$\text{HI} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{I}^-$ Explained by BL & Lewis

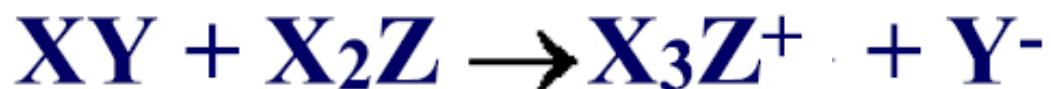
$\text{I}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{I}^+ + \text{I}^-$ Explained by Lewis

$\text{I}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{ICl} + \text{I}$ Cannot be explained by any of the theories

$\text{X}:\text{Y} + \text{Y}^+ \rightarrow \text{Y}:\text{X}$ Explained by Lewis but not Arrhenius or BL

$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ Cannot be explained by any of the theories!

Based on the following equation:



- (a) What is needed in the equation to be Arrhenius acid-base reaction?
- (b) What is needed in reaction to be Bronsted/Lowry acid-base reaction?
- (c) What is needed in reaction to be Lewis acid-base reaction?
- (d) Using the equation, why is Bronsted-Lowry more general than Arrhenius?
- (e) Using the equation, why is Lewis more general than Bronsted-Lowry?

Answers:

- (a) $X = H$ and $X_2Z = H_2O$
- (b) $X = H$
- (c) for X_2Z , Z must possess lone pair
- (d) X_2Z not limited to H_2O and X not limited to H
- (e) X not limited to H