

Άσκηση 13.7

Η σταθερά ταχύτητας για τη θερμική διάσπαση της ακεταλδεΐδης είναι $1,05 \times 10^{-3} (M^{1/2} s)^{-1}$ στα 759 K και $2,14 \times 10^{-2} (M^{1/2} s)^{-1}$ στα 836 K.

(α) Βρείτε την ενέργεια ενεργοποίησης αυτής της διάσπασης,

(β) Πόση είναι η σταθερά ταχύτητας στα 865 K;

ΛΥΣΗ

(α) Λύνουμε την *εξίσωση του Arrhenius* ως προς E_α

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_\alpha}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\log \frac{2,14 \times 10^{-2}}{1,05 \times 10^{-3}} = \frac{E_\alpha}{2,303 \times 8,31 \text{ J/(mol K)}} \left(\frac{1}{759 \text{ K}} - \frac{1}{836 \text{ K}} \right) \Rightarrow$$

και

$$1,3092 = \frac{E_\alpha}{2,303 \times 8,31 \text{ J/mol}} (1,2135 \times 10^{-4}) \Rightarrow$$

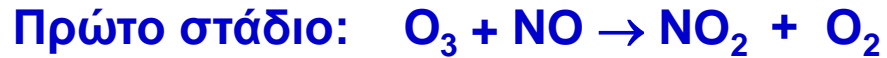
$$E_\alpha = 2,065 \times 10^5 = 2,07 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

(β) Λύνουμε την *εξίσωση του Arrhenius* ως προς την k_2 για $T_2 = 865 \text{ K}$ και $E_\alpha = 2,07 \times 10^5$

$$k_2 = 5,80 \times 10^{-2} (M^{1/2} s)^{-1}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Πιστεύεται ότι τα καυσαέρια των αεροπλάνων που πετούν σε μεγάλο ύψος συμμετέχουν στην **καταστροφή** του προστατευτικού στρώματος του **όζοντος**, που βρίσκεται γύρω από τη γη, σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό:



(α) Να γράψετε τη **συνολική αντίδραση**: $O_3 + O \rightarrow 2O_2$

(β) Να γράψετε το **νόμο ταχύτητας** της αντίδρασης κάθε σταδίου και να προσδιορίσετε τη **μοριακότητα** της:

$$\text{Ταχύτητα α' σταδίου} = k [O_3][NO]$$

$$\text{Ταχύτητα β' σταδίου} = k [NO_2][O]$$

(γ) Ποιά οντότητα δρα ως **καταλύτης**; **Το NO**

(δ) Υπάρχουν **ενδιάμεσες** ουσίες στην αντίδραση και αν ναι ποιές είναι;

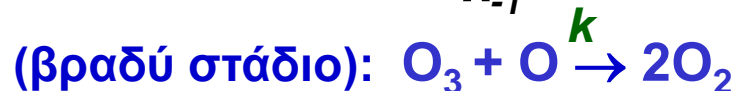
Το NO₂

ΑΣΚΗΣΗ 13.78

(α) Να γράψετε την αντίδραση διάσπασης του όζοντος προς αέριο οξυγόνο.



(β) Αν προτεινόμενος μηχανισμός γι' αυτήν τη διάσπαση είναι:



Να γράψετε το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης που εξάγεται από αυτόν το μηχανισμό

Νόμος ταχύτητας της αντίδρασης = Ταχύτητα βραδέος σταδίου = $k [\text{O}_3][\text{O}]$,

ο οποίος δεν μπορεί να εφαρμοσθεί διότι εμπεριέχει ενδιάμεσο αντίδρασης (O) που πρέπει να απαλειφθεί. Αυτό γίνεται με τη βοήθεια του πρώτου σταδίου:

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}_2][\text{O}] \Rightarrow [\text{O}] = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}$$

με αντικατάσταση στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης:

$$\Rightarrow \text{ταχύτητα της αντίδρασης} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

ΑΣΚΗΣΗ

Για την ισορροπία:



$K_c = 7,0$ στους 400 Κ. Αν σε αυτήν τη θερμοκρασία και σε δοχείο 1 L εισαχθούν 0,045 mol $\text{Br}_2(g)$, 0,045 mol $\text{Cl}_2(g)$ και 0,045 mol $\text{BrCl}(g)$, ποιες θα είναι οι συγκεντρώσεις των τριών αερίων, όταν αποκατασταθεί ισορροπία;

ΛΥΣΗ

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των $[\text{Br}_2]$, $[\text{Cl}_2]$ και BrCl είναι $0,045 \div 1 \text{ L} = 4,5 \times 10^{-2} \text{ M}$



Αρχικές

$$4,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$4,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$4,5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Μεταβολές

$$-x$$

$$-x$$

$$+2x$$

Ισορροπία

$$(4,5 \times 10^{-2}) - x$$

$$(4,5 \times 10^{-2}) - x$$

$$(4,5 \times 10^{-2}) + 2x$$

★ Με αντικατάσταση των τιμών αυτών στην εξίσωση της $K_c = 7,0$ καταλήγουμε ότι στο μίγμα ισορροπίας είναι: $[\text{Br}_2] = [\text{Cl}_2] = 0,029 \text{ mol}$ και $[\text{BrCl}] = 0,077 \text{ mol}$.

ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Για παράδειγμα: $\text{CO} (g) + 3\text{H}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (g) + \text{H}_2\text{O} (g)$

Συγκεντρώσεις (M): 0,0200 0,0200 0,00100 0,00100

✍ Αν το παραπάνω μίγμα διαβιβασθεί στα 1200 K πάνω από ένα καταλύτη η αντίδραση θα οδεύσει προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά; ($K_c = 3,92$ σ' αυτήν τη θερμοκρασία):

$$Q_c = \frac{[\text{CH}_4]_i [\text{H}_2\text{O}]_i}{[\text{CO}]_i [\text{H}_2]_i^3} \Rightarrow Q_c = \frac{(0,00100)(0,00100)}{(0,0200)(0,0200)} \Rightarrow Q_c = 6,25$$

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΡΧΗ ΤΟΥ LE CHATELIER

★ Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη **θέση** της χημικής ισορροπίας είναι :



Henri-Louis Le Chatelier (1850-1936)
Γάλλος χημικός και μεταλλουργός

1. Η συγκέντρωση
2. Η θερμοκρασία
3. Η πίεση

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier:

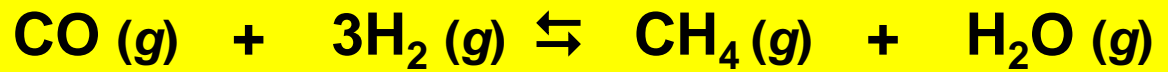
★ Όταν **μεταβληθεί** ένας από τους παράγοντες αυτούς η ισορροπία μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση όπου **εξουδετερώνεται** η επιφερόμενη μεταβολή

★ Έτσι μπορεί να προβλεφθεί η **επίδραση** καθενός **παράγοντα** πάνω στη **θέση ισορροπίας** και να μεταβληθεί η **σύσταση μίγματος αντίδρασης** υπέρ των προϊόντων ή των αντιδρώντων!

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ή ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ

★ Για να **αυξήσουμε** την απόδοση επιθυμητού **προϊόντος** απομακρύνουμε ένα προϊόν ή προσθέτουμε ένα αντιδρών στο μίγμα ισορροπίας

Για παράδειγμα:



Σύσταση ισορροπίας σε 1200 Κ (mol): **0,613**

1,839

0,387

0,387

Απομακρύνουμε το νερό (mol):

0,613

1,839

0,387

0,000

Νέα ισορροπία (mol):

0,491

1,473

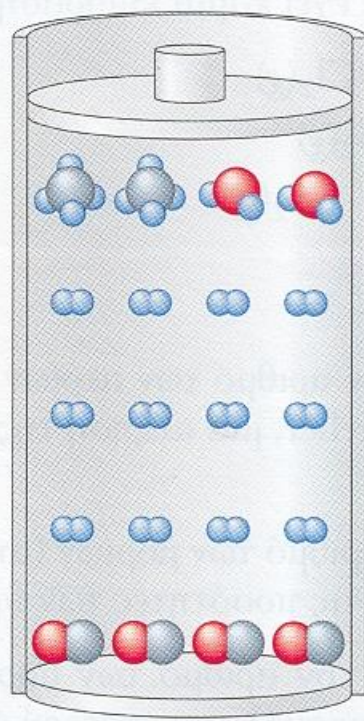
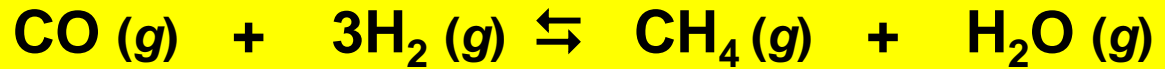
0,509

0,122

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

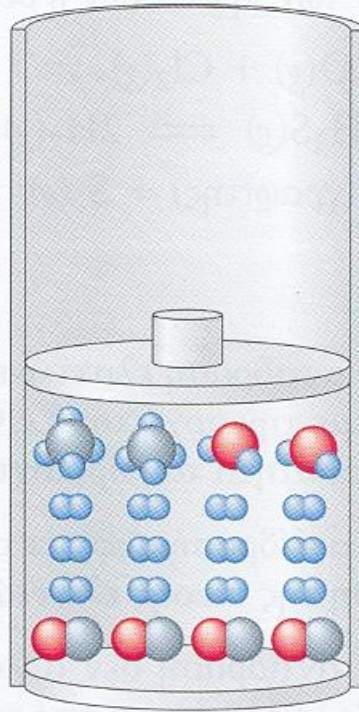
➤ Η θέση της ισορροπίας επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης μόνο όταν σ' αυτή περιλαμβάνονται ένα ή περισσότερα **αέρια**

➤ Αν η πίεση αυξάνεται λόγω ελάττωσης του όγκου η αντίδραση μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που έχουμε τα λιγότερα moles αερίων



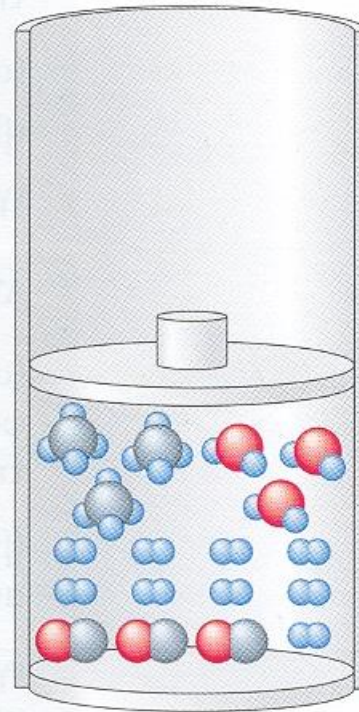
Αέρια σε ισορροπία

A







Μετά τη συμπίεση, αλλά πριν την ισορροπία

B



Συμπιεσμένα αέρια σε ισορροπία

Γ

Επεξήγηση	
	CO
	H ₂
	CH ₄
	H ₂ O

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

➡ Σε ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H^0 > 0$) με αύξηση της θερμοκρασίας οι ποσότητες των προϊόντων στη θέση ισορροπίας αυξάνονται (K_c μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες)

➡ Σε εξώθερμη αντίδραση ($\Delta H^0 < 0$) με ελάττωση της θερμοκρασίας οι ποσότητες των προϊόντων στη θέση ισορροπίας αυξάνονται (K_c μεγαλύτερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες)

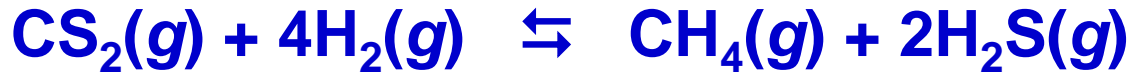
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ;

Ένας καταλύτης δεν έχει **καμία επίδραση** πάνω στη θέση μιας χημικής ισορροπίας, επειδή επηρεάζει **εξίσου** τις ταχύτητες των αντιδράσεων και προς τις δύο κατευθύνσεις.

Αναγκάζει όμως το σύστημα να φθάσει **ταχύτερα** στη θέση ισορροπίας!

ΑΣΚΗΣΗ

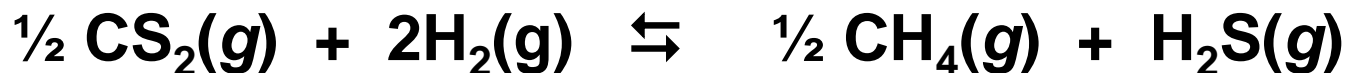
Η σταθερά ισορροπίας K_c για την παρακάτω αντίδραση είναι **27,8**:



(α) Μια ελάττωση του όγκου στο δοχείο της αντίδρασης θα οδηγήσει σε **αύξηση** ή **ελάττωση** των ποσοτήτων των **προϊόντων** αυτής ή δε θα έχει **καμία επίδραση**;

(β) Να υπολογίσετε την K_p για την αντίδραση αυτή σε 1200 K, όταν $R=0,0821 \text{ L atm (K mol)}^{-1}$:

(γ) Να πείτε ποια θα είναι η τιμή της K_c για την παρακάτω αντίδραση:



ΑΣΚΗΣΗ 14.106

Το χλωρίδιο του αντιμονίου(V) θερμαινόμενο δίσταται προς χλωρίδιο του αντιμονίου(III) και χλώριο.

Ένα κλειστό δοχείο 3,50 L περιέχει αρχικά 0,0125 mol χλωριδίου του αντιμονίου(V). Πόση είναι η ολική πίεση στους 248 °C όταν αποκαθίσταται ισορροπία.

Η σταθερά ισορροπίας K_c της αντίδρασης διάστασης στους 248 °C είναι $2,50 \times 10^{-2}$.

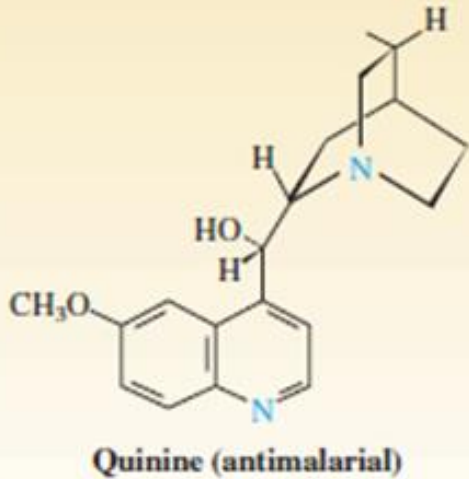
11. ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius
- Οξέα και βάσεις κατά Brönsted – Lowry
- Οξέα και βάσεις κατά Lewis
- Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων
- Μοριακή δομή και ισχύς οξέων
- Αυτοϊοντισμός του νερού
- Διαλύματα ισχυρών οξέων και βάσεων
- Το pH ενός διαλύματος

Οξέα και βάσεις (τρόποι διάκρισης)

★ Αναγνωρίζονται αρχικά από γεύση: Τα οξέα έχουν **όξινη γεύση**, ενώ οι βάσεις είναι **πικρές**.



Πολλά φάρμακα είναι **αμίνες** (αζωτούχες βάσεις). Π.χ. η **κινίνη** προέρχεται από το φυτό **κιγχόνη** και ευθύνεται για πικρή γεύση μεταλλικών νερών.



Τόνικ: Ανθρακούχο ποτό περιέχον **κινίνη**, στην οποία και οφείλεται η πικρή του γεύση.

★ Οξέα και βάσεις **εξουδετερώνουν** ή **αντιστρέφουν** τα μεν τη δράση των δε. Στη διάρκεια της εξουδετέρωσης, οξέα και βάσεις αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας ουσίες που ονομάζονται άλατα.

☑ Τα οξέα αντιδρούν με δραστικά μέταλλα, όπως μαγνήσιο και ψευδάργυρος, ελευθερώνοντας **υδρογόνο**.

Οξέα και βάσεις (τρόποι διάκρισης)

★ Τα οξέα και οι βάσεις μεταβάλλουν το χρώμα ορισμένων χρωστικών που λέγονται δείκτες, όπως το ηλιοτρόπιο και η φαινολοφθαλεΐνη.

⊛ Τα οξέα αλλάζουν το χρώμα του ηλιοτροπίου από **μπλε** σε **κόκκινο** και της φαινολοφθαλεΐνης από **ροζ** σε άχρωμο. Οι βάσεις προκαλούν ακριβώς τις αντίθετες χρωματικές αλλαγές.



Σε **όξινα** εδάφη τα άνθη της ορτανσίας γίνονται **μπλε** και σε **αλκαλικά** γίνονται **ροζ**, επειδή περιέχουν **ανθοκυανίνες (φλαβονοειδή)** [χρωστικές ουσίες που, ανάλογα με το **pH** τους, μπορεί να είναι **κόκκινες**, **μοβ**, **μπλε** ή **μαύρες**]

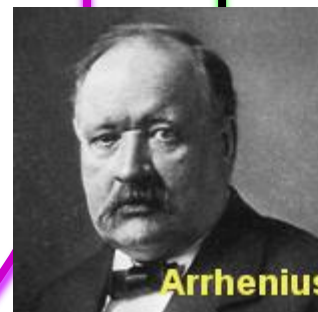
Γενικευμένη Θεωρία περί οξέων-βάσεων

Lewis
Δέκτες-δότες ζεύγους e⁻
Brønsted-Lowry
πρωτονιοδότες-πρωτονιοδέκτες

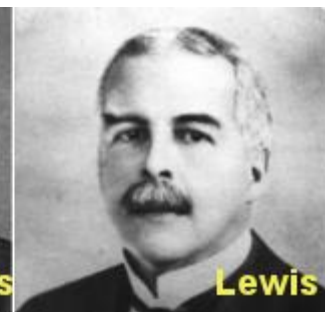
Arrhenius

H₃O⁺ και OH⁻

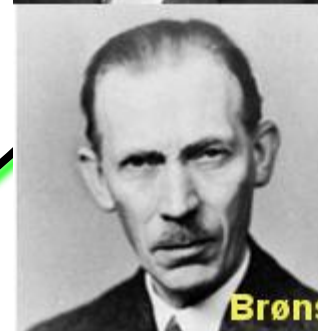
Θεωρίες
αναφερόμενες
στις έννοιες οξύ
και βάση



Arrhenius



Lewis



Brønsted



Lowry

Οξέα και βάσεις (Εισαγωγή)

➔ **Arrhenius** (πρώτη επιτυχής θεωρία περί οξέων και βάσεων):
Οξέα είναι ουσίες που αυξάνουν τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα.

Βάσεις είναι ουσίες που αυξάνουν τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- σε ένα υδατικό διάλυμα.

★ Όμως, πολλές αντιδράσεις που έχουν χαρακτηριστικά αντιδράσεων οξέων–βάσεων σε υδατικό διάλυμα, γίνονται και σε άλλους διαλύτες (π.χ. **βενζόλιο**, C_6H_6) 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:

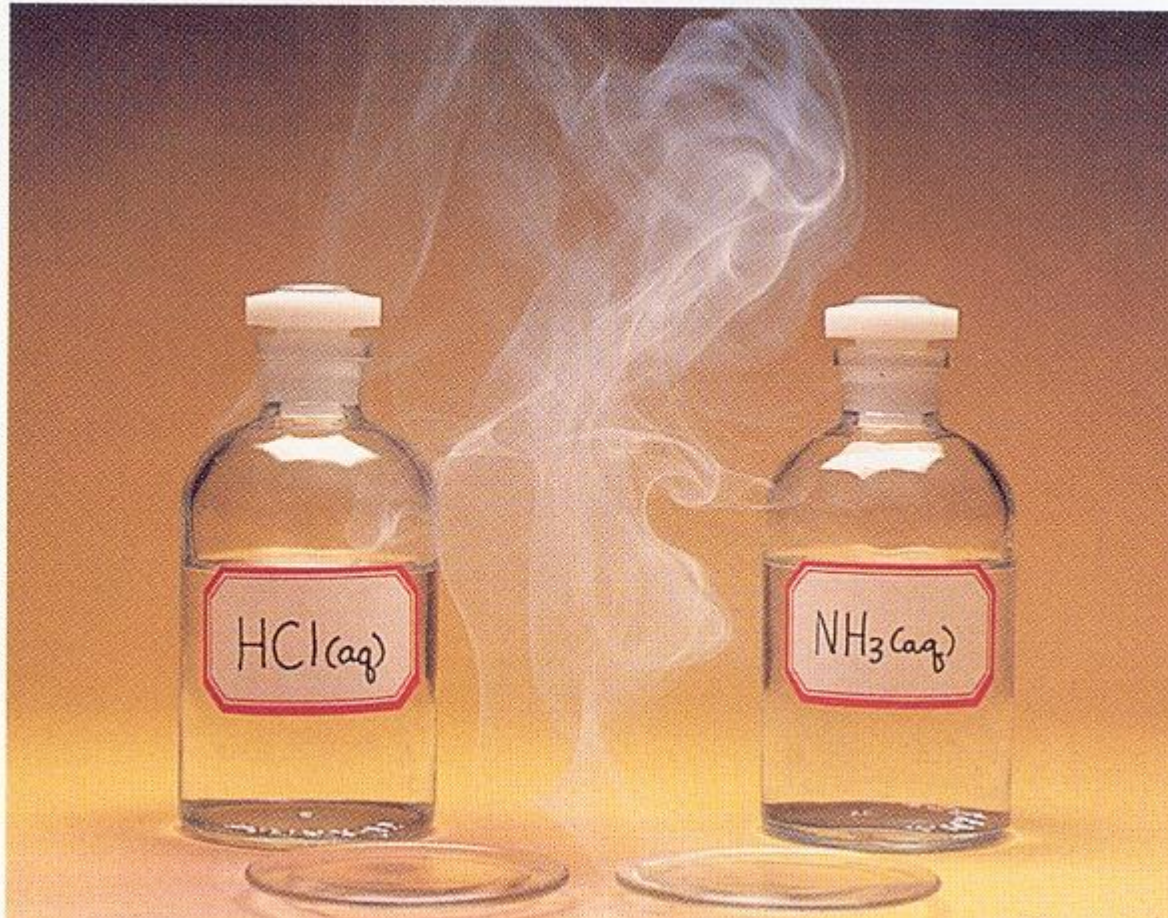


Μια τελείως όμοια αντίδραση γίνεται σε διαλύτη βενζόλιο:



Οξέα και βάσεις (Εισαγωγή)

★ 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.



Οξέα και βάσεις (Εισαγωγή)

★ Οι αντιδράσεις αυτές του HCl με NH_3 σε βενζόλιο και σε αέρια φάση, ενώ είναι όμοιες με την αντίδραση σε υδατικό διάλυμα, **δεν μπορούν να ερμηνευθούν** από τη θεωρία του **Arrhenius** και γι' αυτό χρειαζόμαστε ευρύτερες θεωρίες περί οξέων και βάσεων.

Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

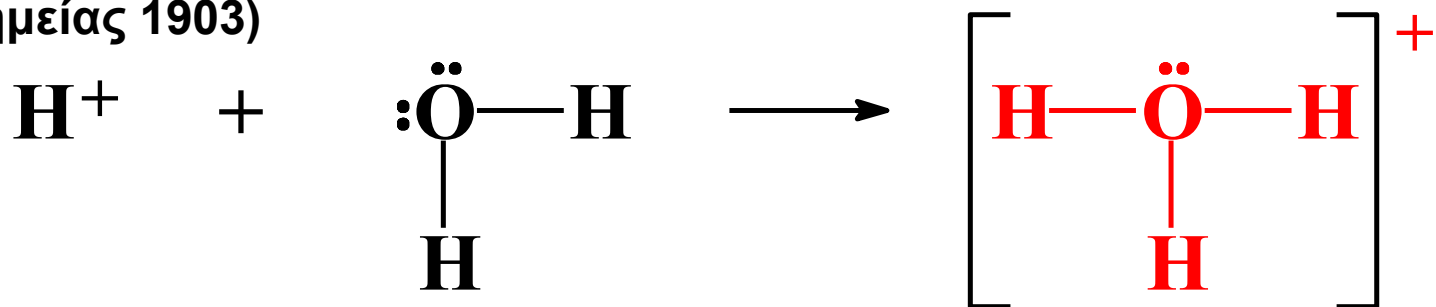


Svante Arrhenius (1859-1927) Σουηδός Χημικός (Νόμπελ Χημείας 1903)

Οξύ κατά Arrhenius είναι η ουσία η οποία, όταν διαλύεται σε νερό, αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων υδρονίου, H_3O^+ (aq).

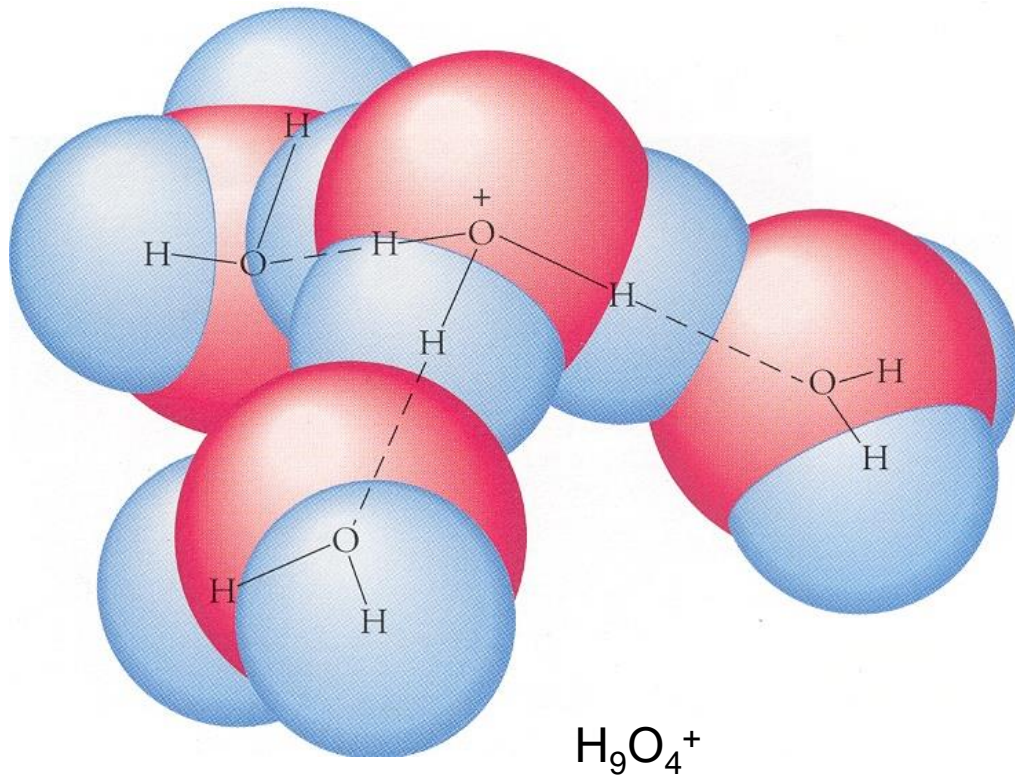
Για απλούστευση, οι χημικοί χρησιμοποιούν συχνά τον συμβολισμό H^+ (aq) για το ιόν H_3O^+ (aq) και ονομάζουν το H^+ (aq) ιόν υδρογόνου.

Το ιόν H^+ (πρωτόνιο) δεν μπορεί να υπάρξει ελεύθερο μέσα στο νερό. Το θετικό φορτίο που φέρει έλκεται από ένα HZ ενός μορίου νερού και σχηματίζεται το ιόν υδρονίου ή οξονίου, H_3O^+ :



Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

Το ιόν υδρονίου, H_3O^+ , συνδέεται μέσω δεσμών υδρογόνου με ένα μεταβλητό αριθμό μορίων νερού.



Το ιόν υδρονίου παρουσιάζεται εδώ συνδεδεμένο μέσω δεσμών υδρογόνου με τρία μόρια νερού.

Το θετικό φορτίο που σημειώνεται στο κεντρικό οξυγόνο είναι κατανεμημένο σε όλο το ιόν.

Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

☞ **Βάση** κατά Arrhenius είναι μια ουσία η οποία, όταν διαλύεται σε νερό, αυξάνει τη συγκέντρωση των **Ιόντων υδροξειδίου**, $\text{OH}^{-}(\text{aq})$.

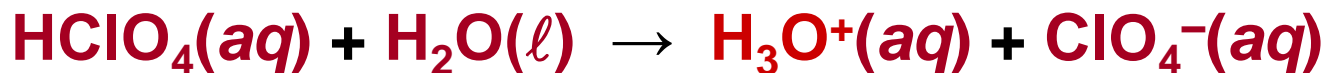
★ Ο ειδικός ρόλος του ιόντος υδρονίου και του ιόντος υδροξειδίου σε υδατικά διαλύματα οφείλεται στην ακόλουθη αντίδραση:



!!! Η προσθήκη οξέων και βάσεων μεταβάλλει τις συγκεντρώσεις αυτών των ιόντων στο νερό.

Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

➡ Στη θεωρία του Arrhenius, **ισχυρό οξύ** είναι μια ουσία η οποία *ιοντίζεται πλήρως* σε υδατικό διάλυμα δίνοντας $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ και ένα **ανιόν**. Π.χ. το υπερχλωρικό οξύ, HClO_4



☆ Άλλα ισχυρά οξέα: H_2SO_4 , HI , HBr , HCl , HNO_3

☆☆ Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα οξέα που συναντούμε είναι **ασθενή οξέα**. Αυτά δεν ιοντίζονται πλήρως σε διάλυμα και συνυπάρχουν κατά μια αντίστροφη αντίδραση μαζί με τα αντίστοιχα ιόντα.

Π.χ., η αντίδραση του οξικού οξέος είναι



Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

Ισχυρή βάση είναι μια ουσία η οποία ιοντίζεται πλήρως σε υδατικό διάλυμα δίνοντας OH^- και ένα **κατιόν**.

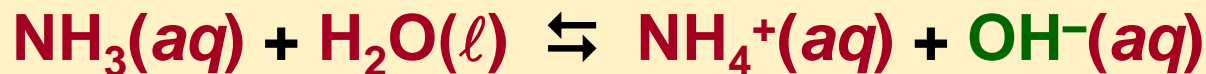
Π.χ. το υδροξείδιο του νατρίου, NaOH :



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

★★ Οι περισσότερες από τις υπόλοιπες βάσεις που συναντούμε είναι **ασθενείς βάσεις**. Αυτές δεν ιοντίζονται πλήρως σε διάλυμα και συνυπάρχουν κατά μια αντίθετη αντίδραση μαζί με τα αντίστοιχα ιόντα.

Π.χ., η αντίδραση της αμμωνίας είναι



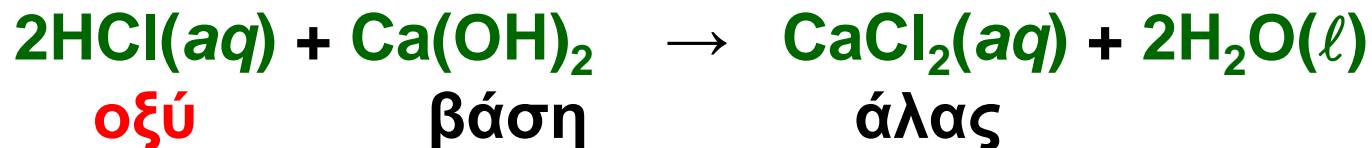
Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

⇒ **Αντίδραση εξουδετέρωσης** είναι η αντίδραση ενός οξέος και μιας βάσης που καταλήγει σε μια ιοντική ένωση και πιθανώς νερό.

⇒ Όταν μια βάση προστίθεται σε διάλυμα οξέος, λέμε ότι το οξύ **εξουδετερώνεται**.

⇒ Η ιοντική ένωση που προκύπτει ως προϊόν μιας αντίδρασης εξουδετέρωσης ονομάζεται άλας.

⇒ Οι περισσότερες **ιοντικές ενώσεις**, εκτός από τα υδροξείδια και τα οξειδία, είναι άλατα, τα οποία μπορούν να ληφθούν από αντιδράσεις εξουδετέρωσης, όπως π.χ.

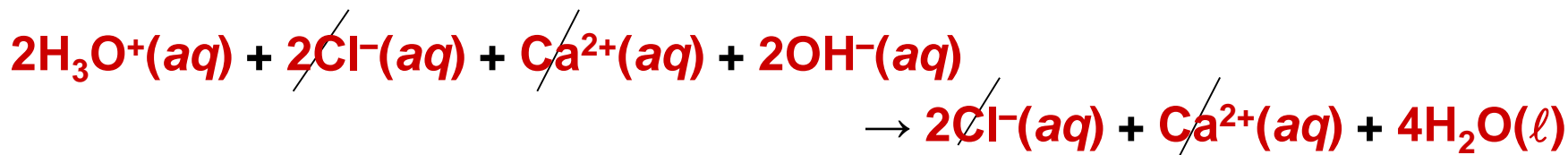


Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

➡ Το σχηματιζόμενο άλας σε μια αντίδραση εξουδετέρωσης απαρτίζεται από κατιόντα που λαμβάνονται από τη βάση και ανιόντα που λαμβάνονται από το οξύ.

☆ Στο παράδειγμα, η βάση είναι το Ca(OH)_2 που διαθέτει τα κατιόντα Ca^{2+} και το οξύ είναι το HCl που παρέχει τα ανιόντα Cl^- . Το άλας περιέχει ιόντα Ca^{2+} και Cl^- (CaCl_2).

★ Η ίδια αντίδραση υπό ιοντική μορφή:



Μετά τη διαγραφή των *ιόντων θεατών* $\text{Cl}^-(\text{aq})$ και $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \Rightarrow$



➡ Αντίδραση εξουδετέρωσης είναι ο συνδυασμός ιόντων υδρογόνου (ή υδρονίου) και ιόντων υδροξειδίου προς σχηματισμό μορίων νερού.

Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

⇒ Πειραματικά βρίσκεται ότι όλες οι εξουδετερώσεις



που περιλαμβάνουν ισχυρά οξέα έχουν το ίδιο ΔH° (**-55,90 kJ** ανά mole H_3O^+).

★★ Άρα σε κάθε εξουδετέρωση λαμβάνει χώρα η ίδια αντίδραση, όπως προβλέπει η θεωρία του Arrhenius.

Άσκηση 15.1α

Εξουδετέρωση βάσεως από οξύ

Ποιο από τα παρακάτω είναι το άλας που σχηματίζεται από την πλήρη εξουδετέρωση υδροξειδίου του βαρίου με νιτρώδες οξύ;

(α) BaHNO_2 ,

(β) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,

(γ) $\text{Ba}(\text{OH})_2$,

(δ) $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$,

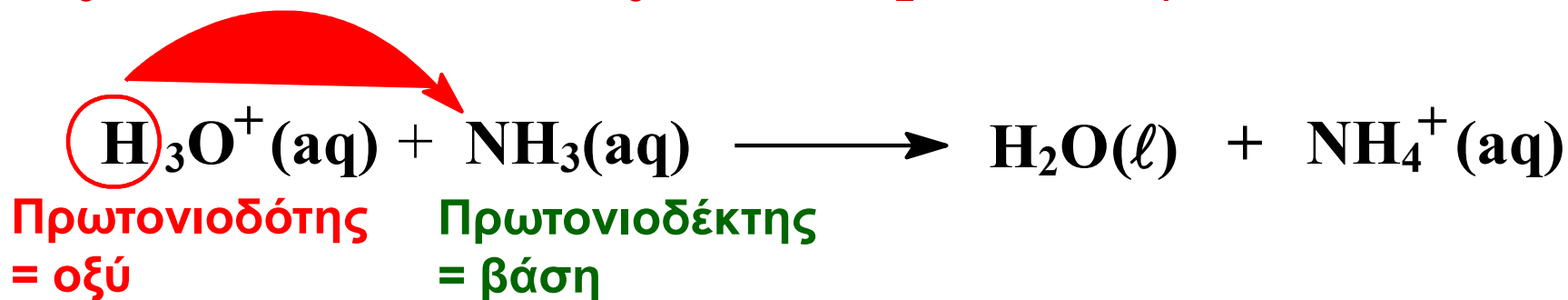
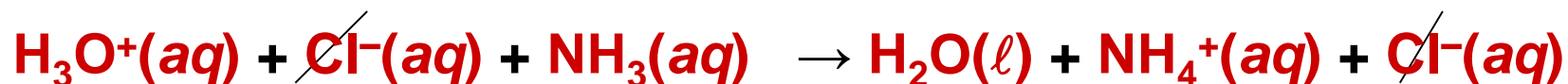
(ε) BaNO_2

Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

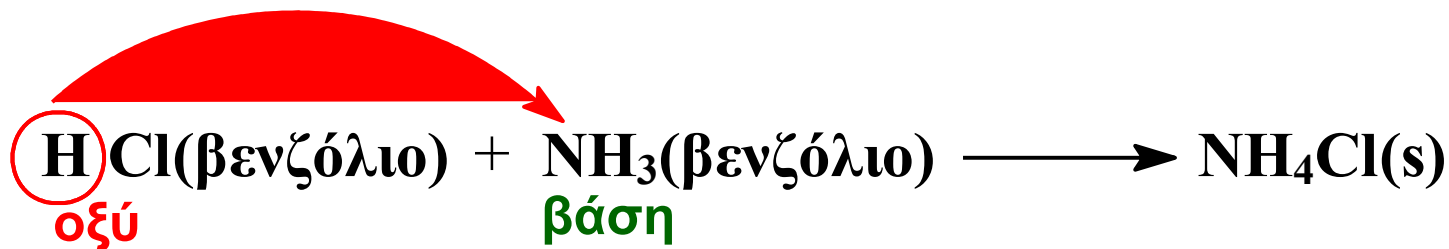
⇒ Οξύ κατά Brønsted-Lowry (B-L), είναι το μόριο ή το ιόν που δίνει πρωτόνιο σε μια αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου.

⇒ Βάση είναι το μόριο ή το ιόν που δέχεται το πρωτόνιο σε μια αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου.

Αντίδραση υδροχλωρικού οξέος με αμμωνία:

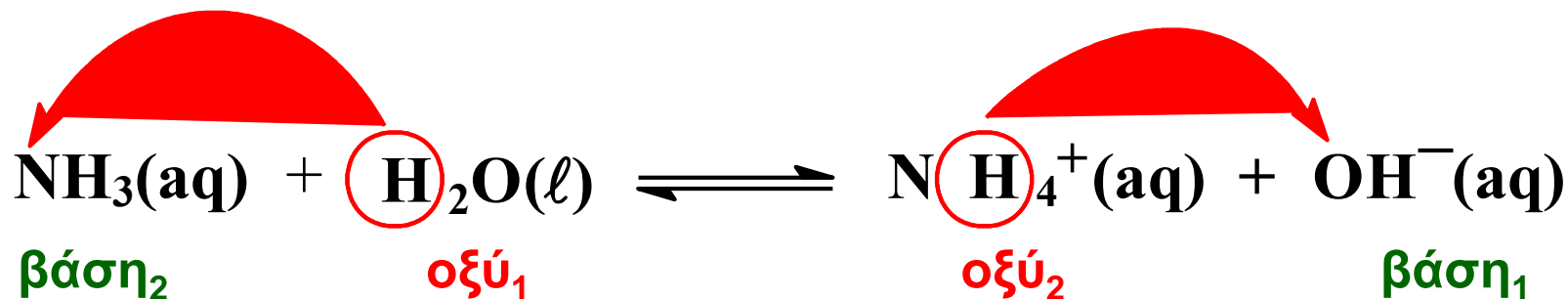


⇒ Εφαρμογή της θεωρίας B-L σε άλλους διαλύτες:



Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

➤ Σε κάθε αντιστρεπτή αντίδραση οξέος–βάσης, τόσο η προς τα **δεξιά** όσο και η προς τα **αριστερά** αντίδραση εμπεριέχει μεταφορά πρωτονίου. Π.χ. η αντίδραση της NH_3 με H_2O .



➤ Τα χημικά είδη NH_4^+ και NH_3 αποτελούν ένα συζυγές ζεύγος οξέος–βάσης.

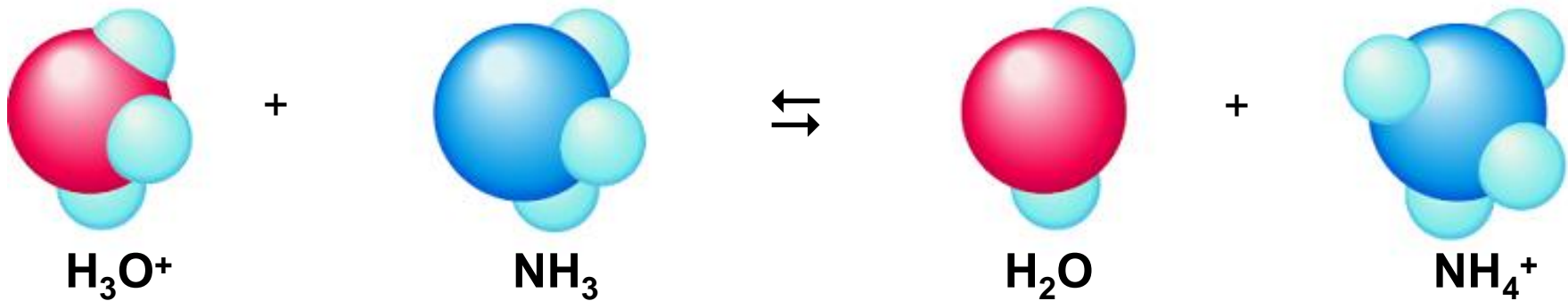
➤ Ένα **συζυγές ζεύγος οξέος–βάσης** συνίσταται από δύο χημικά είδη σε μια αντίδραση οξέος–βάσης, ένα οξύ και μία βάση, τα οποία διαφέρουν κατά την απώλεια ή το κέρδος ενός πρωτονίου.

➤ Το οξύ σε ένα τέτοιο ζεύγος ονομάζεται **συζυγές οξύ** της βάσης, ενώ η βάση ονομάζεται **συζυγής βάση** του οξέος.

➤ Εδώ το NH_4^+ είναι το συζυγές οξύ της NH_3 και η NH_3 η συζυγής βάση του NH_4^+ .

Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

➔ Παρουσίαση της αντίδρασης $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$



★ Παρατηρούμε τη μεταφορά ενός πρωτονίου, H⁺, από το ιόν H₃O⁺ στο μόριο NH₃.

★ Τα ενδεικτικά φορτία των ιόντων είναι συνολικά φορτία, δηλαδή δεν πρέπει να συνδέονται με κάποια συγκεκριμένα σημεία πάνω στα ιόντα.

Άσκηση 15.1

Αναγνώριση των χημικών ειδών που είναι οξέα ή βάσεις

Για την αντίδραση



χαρακτηρίστε κάθε χημικό είδος ως οξύ ή βάση. Για τη βάση στα αριστερά, ποιο είναι το συζυγές οξύ;

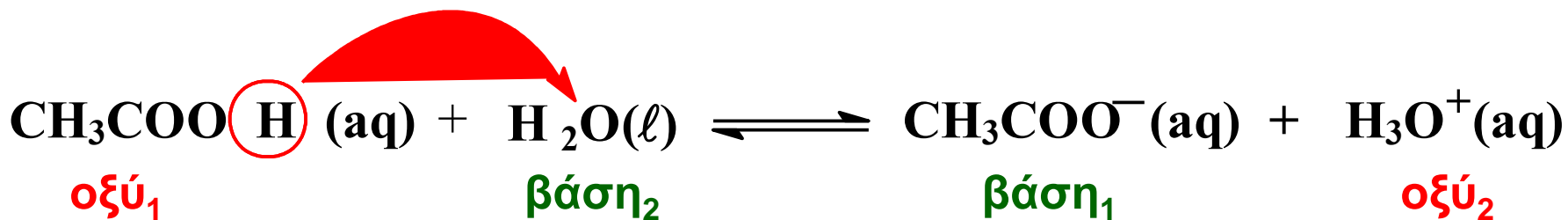
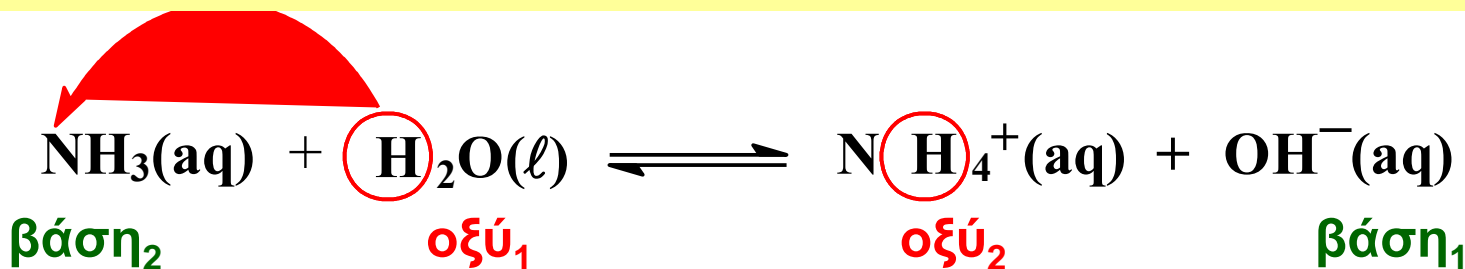
Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

➔ **Αμφιπρωτικό** χημικό είδος: το χημικό είδος που περιέχει H και μπορεί να δρα είτε ως οξύ είτε ως βάση, ανάλογα με το τι είναι το άλλο αντιδρών.

☆ **Επαμφοτερίζον** (γενικότερος όρος): το χημικό είδος που μπορεί να δρα είτε ως οξύ είτε ως βάση, ανάλογα με το τι είναι το άλλο αντιδρών, αλλά δεν χρειάζεται να έχει πρωτόνια.

Π.χ., το Al_2O_3 , είναι ένα επαμφοτερίζον οξειδίο, επειδή αντιδρά τόσο με οξέα όσο και με βάσεις. Όμως, το Al_2O_3 δεν είναι αμφιπρωτικό αφού δεν έχει πρωτόνια.

★★ Σημαντικός ο αμφιπρωτικός χαρακτήρας του **νερού**:



Άσκηση 15.2α

Αναγνώριση μιας αμφιπρωτικής ουσίας και τρόπος αντίδρασης της αμφιπρωτικής ουσίας με οξέα και βάσεις

Προσδιορίστε την ουσία που είναι αμφιπρωτική και γράψτε μία εξίσωση για την αντίδρασή της με OH^- και μία για την αντίδρασή της με $\text{HBr}(aq)$:

H_2S , SO_2 , HSO_3^- , H_2CO_3 , NO_2^-

Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

➤ Ποια είναι τα βασικά σημεία που δείχνουν ότι η θεωρία των B-L είναι περισσότερο διευρυμένη από αυτή του Arrhenius;

① Βάση είναι το χημικό είδος που δέχεται πρωτόνια. Το ιόν OH^- είναι μόνο ένα παράδειγμα βάσης.

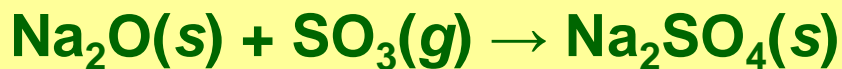
② Οξέα και βάσεις μπορεί να είναι ιόντα, αλλά και μοριακές ενώσεις.

③ Οι οξεοβασικές αντιδράσεις δεν περιορίζονται σε υδατικά διαλύματα.

④ Μερικά χημικά είδη μπορούν να δρουν είτε ως οξέα είτε ως βάσεις, ανάλογα με το τί είναι το άλλο αντιδρών.

Οξέα και βάσεις κατά Lewis

☆ Μπορεί η παρακάτω αντίδραση να θεωρηθεί ως οξεοβασική κατά B-L;



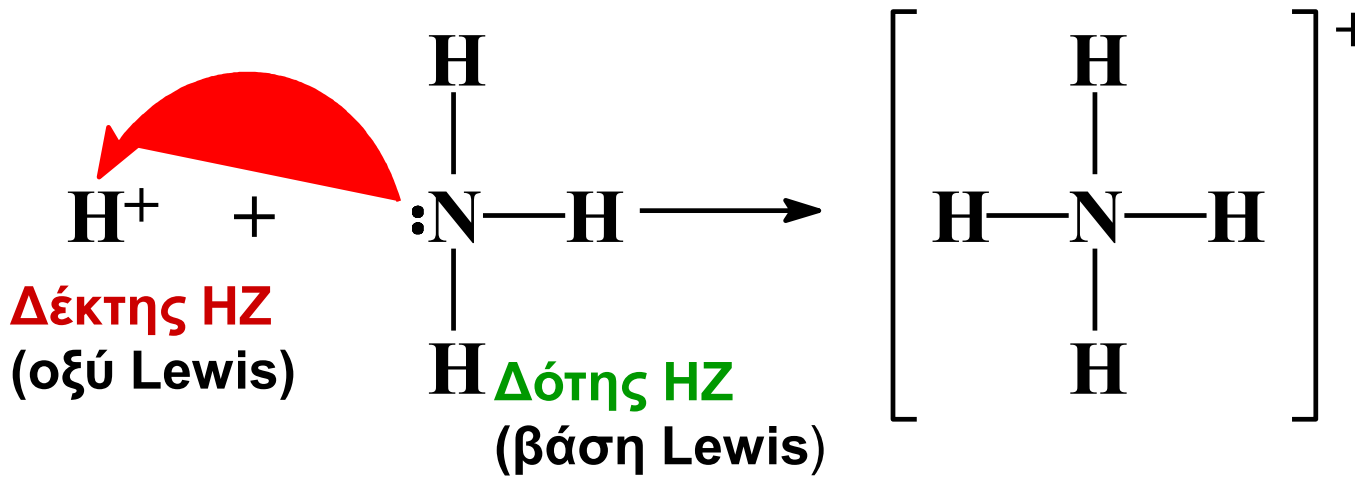
➡ Ο Lewis σκέφθηκε ότι η θεωρία περί οξέων και βάσεων θα μπορούσε να γενικευθεί έτσι ώστε να συμπεριλάβει τις αντιδράσεις όξινων και βασικών οξειδίων, καθώς και πολλές άλλες αντιδράσεις μαζί με αυτές της μεταφοράς πρωτονίων.

➡ Σύμφωνα με αυτή την ιδέα:

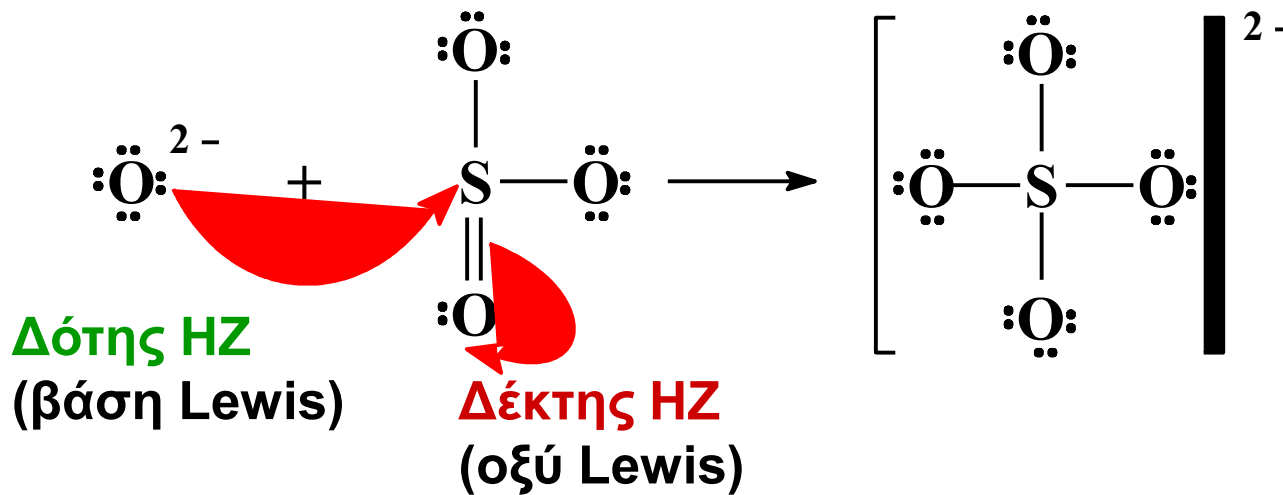
★ Οξύ κατά Lewis είναι κάθε ουσία που μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού.

★ Βάση κατά Lewis είναι κάθε ουσία που μπορεί να προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού.

Οξέα και βάσεις κατά Lewis



Η εξουδετέρωση
της αμμωνίας
από
υδροχλωρικό οξύ

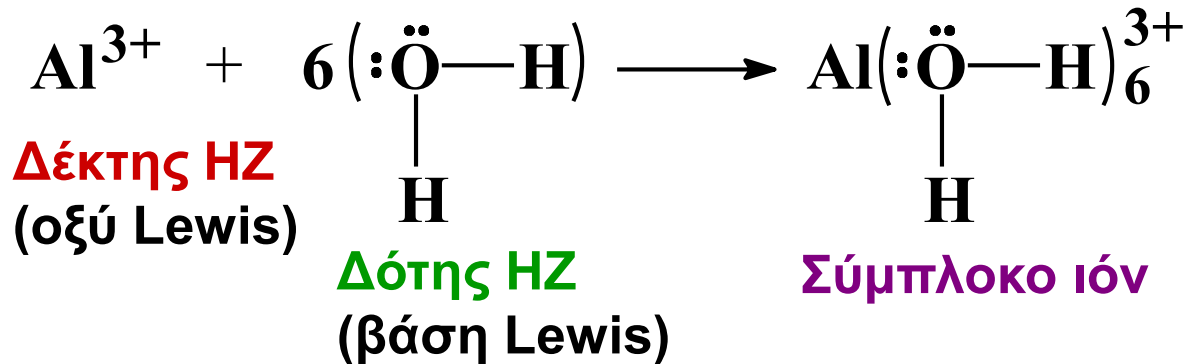
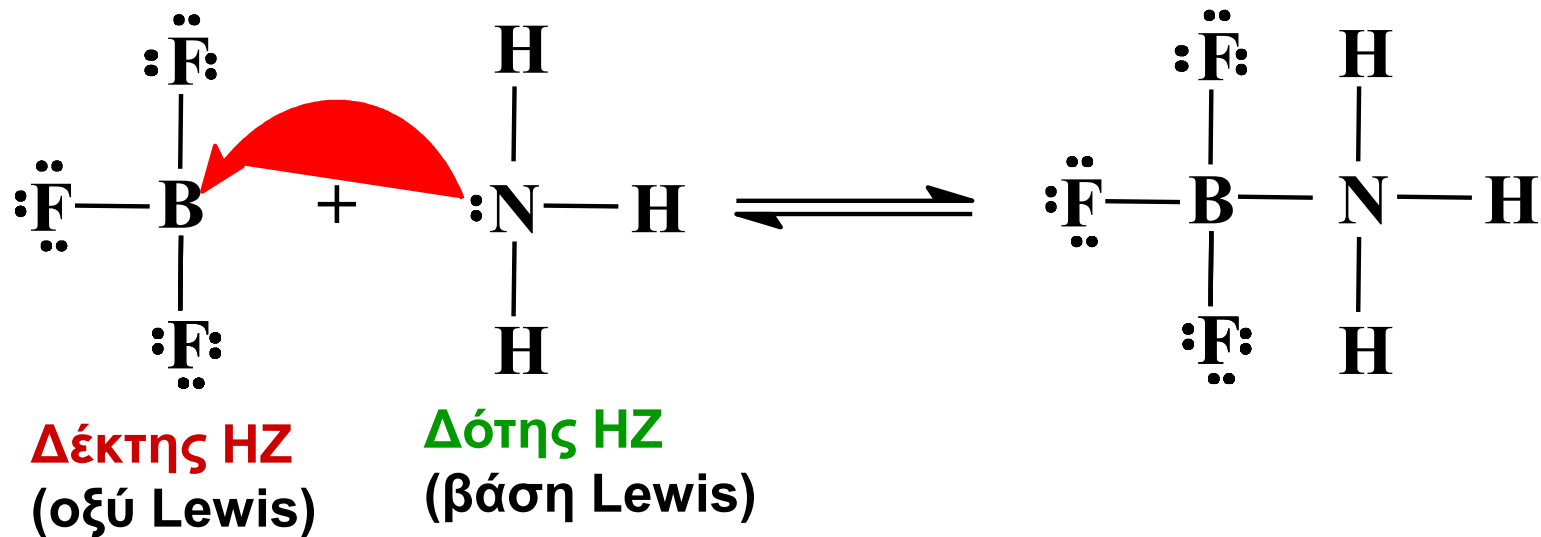


Η αντίδραση
 Na_2O με SO_3

(Το ιόν O^{2-}
προέρχεται από
το Na_2O)

Οξέα και βάσεις κατά Lewis

➔ Ο ορισμός οξέος – βάσεως του Lewis είναι τόσο ευρύς που χωράει και αντιδράσεις, όπως οι επόμενες:



!! Και ο σχηματισμός ενός συμπλόκου ιόντος μπορεί να θεωρηθεί ως αντίδραση οξέος – βάσεως κατά Lewis

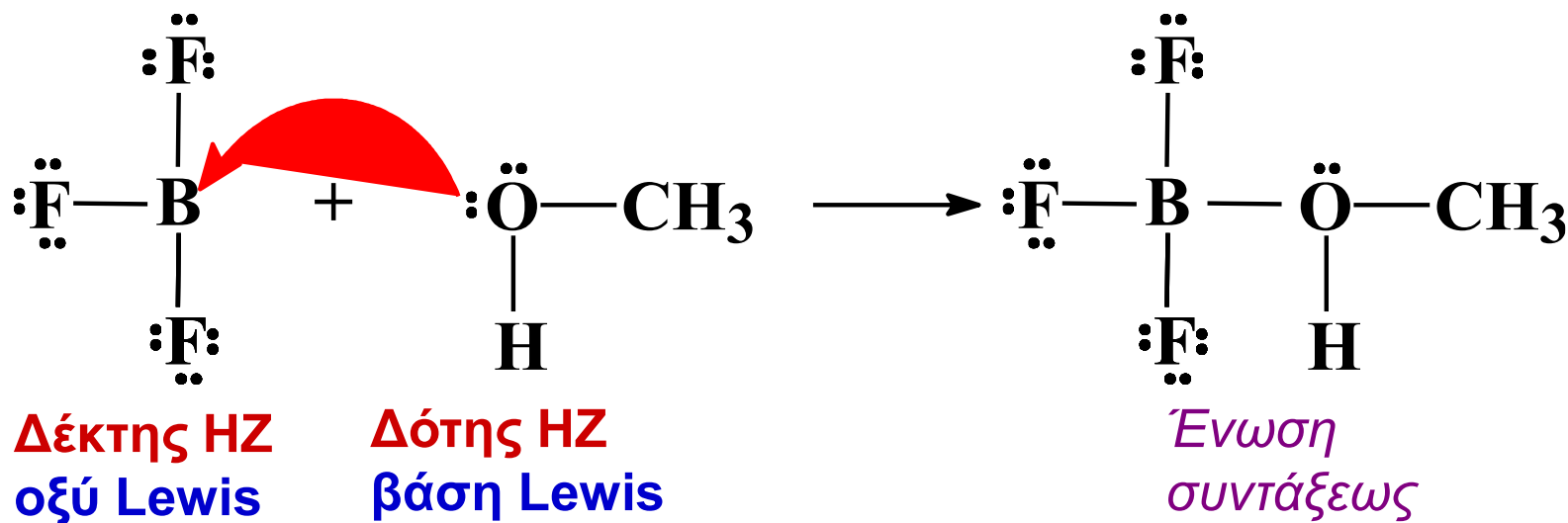
Άσκηση 15.2

Αναγνώριση χημικών ειδών που είναι οξέα ή βάσεις κατά Lewis

Προσδιορίστε το οξύ και τη βάση κατά Lewis σε καθεμιά από τις ακόλουθες αντιδράσεις. Γράψτε τις χημικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας δομές Lewis.

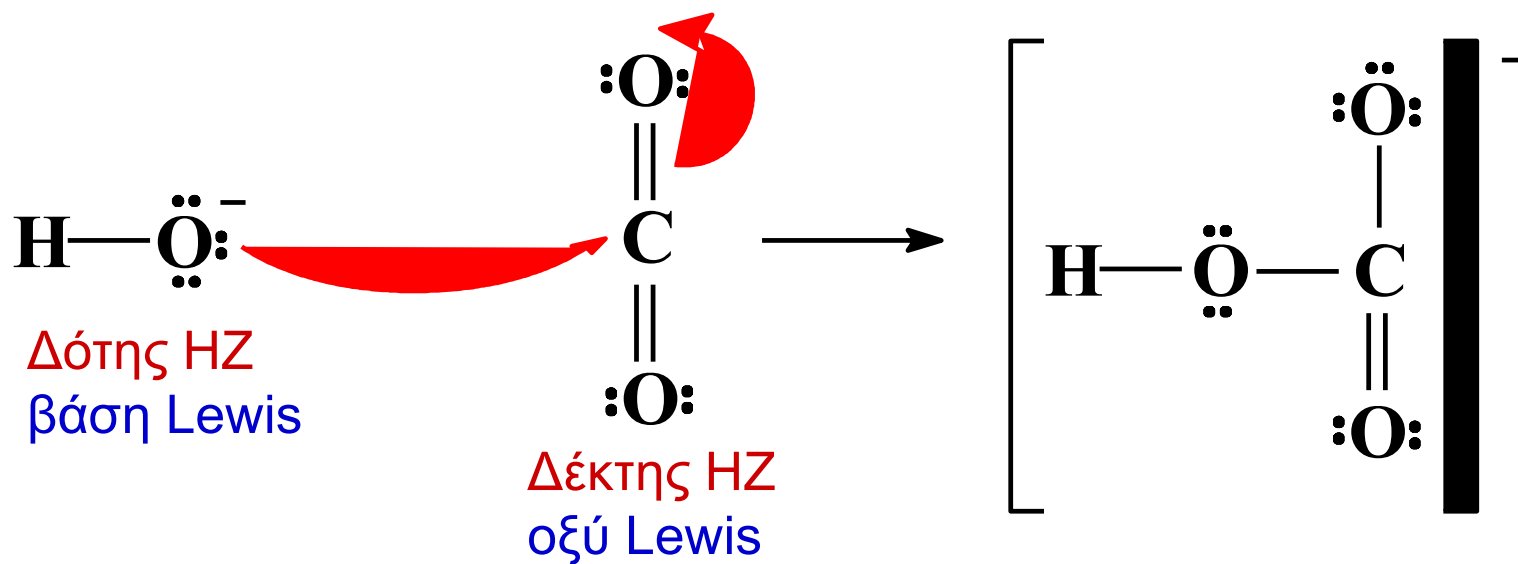


(α) Το άτομο B στο BF_3 έχει sp^2 υβριδισμό και έτσι διαθέτει ένα κενό, μη υβριδικό τροχιακό $2p$ που μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος e από το O της CH_3OH :



Άσκηση 15.2

(β) Με μετακίνηση ενός π δεσμού του CO_2 δημιουργείται όξινο κέντρο (+ φορτίο) στο άτομο C το οποίο προσβάλλεται από ένα μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος του O^{2-} :

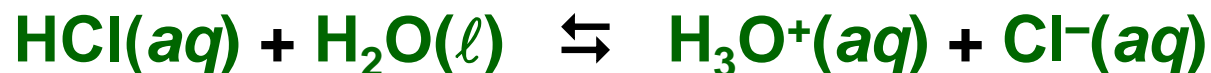


Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

☆ 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.

Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

➔ 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.

Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

Αυξανόμενη ισχύς οξέων



Ισχυρά οξέα



Οξύ
HClO₄
H₂SO₄
HI
HBr
HCl
HNO₃

Ασθενή οξέα



H₃O⁺
H₃PO₄
HNO₂
HF
CH₃COOH
H₂CO₃
H₂S
NH₃
H₂

Βάση

ClO₄⁻
HSO₄⁻
I⁻
Br⁻
Cl⁻
NO₃⁻
H₂O
H₂PO₄⁻
NO₂⁻
F⁻
CH₃COO⁻
HCO₃⁻
HS⁻
NH₂⁻
H⁻

Αυξανόμενη ισχύς βάσεων



Άσκηση 15.4α

Καθορισμός της σχετικής ισχύος οξέων – βάσεων και πρόβλεψη θέσεως ισορροπίας

Καθορίστε τις συζυγίες οξέων-βάσεων κατά Brønsted-Lowry στις ακόλουθες χημικές εξισώσεις και προβλέψτε εάν η θέση ισορροπίας σε κάθε μία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά.



Άσκηση 15.3

Πρόβλεψη για το αν μια οξεοβασική αντίδραση ευνοεί τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα

Προσδιορίστε την κατεύθυνση της ακόλουθης αντίδρασης από τη σχετική ισχύ οξέων και βάσεων.



Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

☆ Τα οξέα **HCl** και **HI**, στο νερό φαίνονται το ίδιο ισχυρά (το νερό επιφέρει εξίσωση διαστάσεως) \Rightarrow για τη σύγκριση καταφεύγουμε σε άλλο διαλύτη που είναι λιγότερο βασικός από το νερό, π.χ. το καθαρό οξικό οξύ.

Αυτοϊοντισμός οξικού οξέος:



Όταν σε διαλύτη οξικό οξύ **προσθέσουμε ένα οξύ** που είναι **ισχυρότερο** από το οξικό οξύ, τότε το οξικό οξύ δρα ως βάση δεχόμενο ένα πρωτόνιο:



Τα δύο ισχυρά οξέα **HCl** και **HI** σε οξικό οξύ ιοντίζονται ως εξής:



Το HI ιοντίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό $\Rightarrow \text{HI} > \text{HCl}$

Για τη σύγκριση ισχυρών βάσεων \Rightarrow διαλύτης υγρή αμμωνία

Αυτοϊοντισμός αμμωνίας:



Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

- ➔ Δύο τύποι οξέων: 1. Ομοιοπολικά υδρίδια, H_nX , (π.χ. HCl , HBr , H_2S)
2. Οξυγονούχα οξέα ή οξοοξέα (π.χ. $HOCl$, HNO_3)

1. Παράγοντες που επηρεάζουν την όξινη ισχύ ενός οξέος H_nX :

(α) Η πολικότητα του δεσμού $H-X$,
(συνδέεται με την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου X)

Όσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός $H-X$, δηλαδή όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το X , τόσο πιο εύκολα απομακρύνεται το πρωτόνιο και τόσο πιο ισχυρό είναι το οξύ.

(β) Η ισχύς του δεσμού $H-X$,
(συνδέεται με το μέγεθος του ατόμου X)

Όσο μεγαλύτερο είναι το άτομο X , τόσο ασθενέστερος ο δεσμός $H-X$. Ασθενής δεσμός $H-X$ σημαίνει εύκολη απόσπασση του πρωτονίου και άρα το οξύ θα είναι ισχυρό.

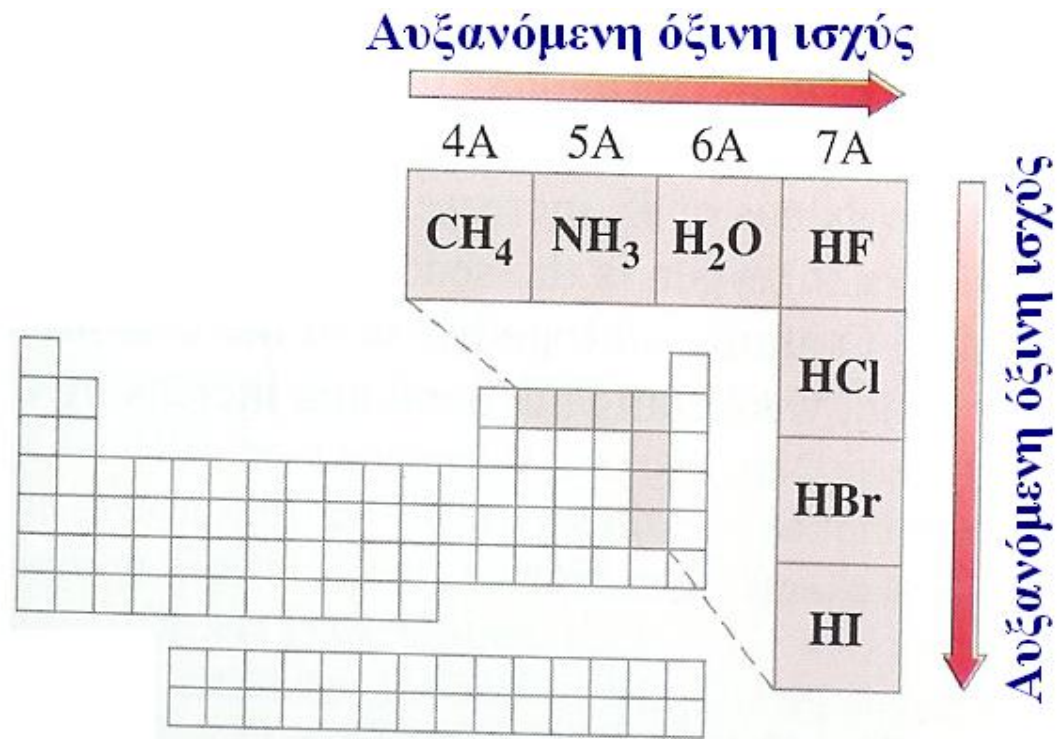
★★ Ο παράγοντας αυτός είναι σημαντικότερος από τον πρώτο και είναι ο καθοριστικός.

Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

⇒ Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. η όξινη ισχύς των υδριδίων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων.

⇒ Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π., και από αριστερά προς τα δεξιά αυξάνεται και η όξινη ισχύς των υδριδίων.

☆ Για τα υδρίδια της Ομάδας VIIA, η όξινη ισχύς ακολουθεί τη σειρά:



☆ Για δυαδικά υδρίδια της 3ης περιόδου η σειρά είναι:

