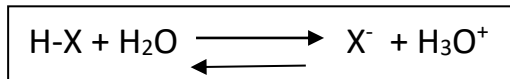


ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

- Η ισχύς ενός οξέος H-X εξαρτάται από το πόσο εύκολα αποσπάται ένα πρωτόνιο (H^+) από τον δεσμό H-X όπως περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση ιοντισμού σε ένα υδατικό διάλυμά του:



- Η ισχύς ενός οξέος εξαρτάται από το άτομο X όπως περιγράφεται παρακάτω

1. Σύγκριση ισχύος μη οξυγονούχων οξέων H_nX , (π.χ. HCl , HBr , H_2S)

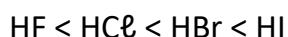
Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και ιδιαίτερα, από την ηλεκτραρνητικότητα και το μέγεθος αυτού.

A. τα στοιχεία X να ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα π.χ. HF , HCl , HBr , HI

Καθοριστικός παράγοντας είναι το μέγεθος του ατόμου X. Όσο μεγαλύτερο είναι το άτομο X, τόσο ασθενέστερος ο δεσμός H-X. Ασθενής δεσμός H-X σημαίνει εύκολη απόσπαση του πρωτονίου και άρα αυξάνεται η ισχύς του οξέος.

Μέσα σε μια ομάδα του Π.Π. το μέγεθος των ατόμων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω (γιατί προστίθενται στιβάδες ηλεκτρονίων) και επομένως και η ισχύς των οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων.

Έτσι π.χ για τα οξέα των στοιχείων της Ομάδας VIIA, η ισχύς ακολουθεί τη σειρά



B. Αν τα στοιχεία X ανήκουν στην ίδια περίοδο (π.χ. CH_4 , NH_3 , H_2O , HF)

Καθοριστικός παράγοντας είναι ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου X. Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π., και από αριστερά προς τα δεξιά, η ατομική ακτίνα ελαττώνεται βραδέως (δεν έχουμε δηλαδή τις διαφορές που παρατηρούνται στις ακτίνες των ατόμων της ίδιας ομάδας), οπότε καθοριστικός παράγοντας αναδεικνύεται η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου X, η οποία αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο X, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού H-X, διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+ . Άρα έτσι αυξάνεται και η ισχύς του οξέος.

Για τα στοιχεία της 3ης περιόδου η ισχύς των οξέων PH_3 , H_2S και HCl , μεγαλώνει με τη σειρά $\text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{HCl}$

2. Σύγκριση ισχύος οξυγονούχων οξέων ή οξοοξέων π.χ. H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 κλπ

Το όξινο άτομο H είναι πάντοτε συνδεδεμένο με ένα άτομο O, το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με ένα άτομο Y. Η πολικότητα του δεσμού O–H φαίνεται να είναι ο κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει τη σχετική ισχύ των οξοοξέων. Ο παράγοντας αυτός πάλι εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου Y. Αν η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου Y είναι υψηλή, ο δεσμός O–H είναι περισσότερο πολωμένος και η ισχύς μεγάλη.

Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

A. Οξοοξέα με τον ίδιο αριθμό ατόμων O και διαφορετικό άτομο Y.



Η ισχύς αυξάνεται με την ηλεκτραρνητικότητα του Y. Π.χ., $\text{HClO} > \text{HIO}$ Το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το χλώριο, «τραβά» εντονότερα το ζευγάρι ηλεκτρονίων του δεσμού O–H απ' ό,τι το ιώδιο. Το Cl, δηλαδή, προκαλεί εντονότερο -I επαγωγικό φαινόμενο σε σύγκριση με το I. Έτσι, ο δεσμός O–H γίνεται ασθενέστερος στην περίπτωση του HClO και η απόσπαση του H^+ γίνεται ευκολότερα. Γι' αυτό και το HClO είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO .

B. Οξοοξέα με ίδιο Y και διαφορετικό αριθμό ατόμων O.

Κάθε πρόσθετο άτομο O έλκει προς το μέρος του ηλεκτρονιακή πυκνότητα (-I επαγωγικό φαινόμενο), το άτομο Y με τη σειρά του (λόγω επαγωγής) έλκει πιο ισχυρά τα ηλεκτρόνια του δεσμού O–H, οπότε η πολικότητα του δεσμού H–O αυξάνεται κι έτσι αποσπάται πιο εύκολα το H^+ .

Π.χ., για τα οξοοξέα του χλωρίου HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ή $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}$, $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}_2$, $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}_3$, έχουμε $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} < \text{H}-\text{O}-\text{ClO} < \text{H}-\text{O}-\text{ClO}_2 < \text{H}-\text{O}-\text{ClO}_3$. Σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει να γνωρίζουμε τους συντακτικούς τύπους των οξέων, δηλαδή, ποια άτομα συνδέονται με ποια, προκειμένου να συγκρίνουμε τα οξέα σε σχέση με το γενικό

τύπο. Γενικά πάντως μπορούμε να απαντάμε όπως το βιβλίο στο Παράδειγμα 5.1, σελ.145 ακόμα κι αν δεν ξέρουμε τους συντακτικούς τύπους των οξέων

3. Σύγκριση ισχύος καρβοξυλικών οξέων.

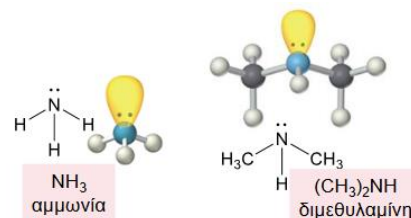
Το άτομο του H που αποσπάται είναι το H της ομάδας -COOH , όπου το H είναι απευθείας ενωμένο με άτομο O. Όσο γειτονικοί υποκατάστατες έλκουν ηλεκτρόνια από το O ($-I$ επαγωγικό φαινόμενο) τόσο αυξάνεται η πολικότητα του δεσμού O-H και τόσο ευκολότερα αποσπάται το H^+ . Όσο γειτονικοί υποκατάστατες απωθούν ηλεκτρόνια προς το O ($+I$ επαγωγικό φαινόμενο), τόσο δυσκολότερα αποσπάται το H^+

Η παρουσία στο μόριο των οξέων υποκαταστατών που προκαλούν $-I$ επαγωγικό φαινόμενο (π.χ. $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OH}$ κλπ), πολώνει περισσότερο το δεσμό O-H και διευκολύνει την απόσπαση του H^+ και αυξάνει την ισχύ του οξέος π.χ. $\text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CHCl}_2\text{COOH} > \text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$ παράδειγμα 5.2 σελ.145 βιβλίου

Η παρουσία στο μόριο των οξέων υποκαταστατών που προκαλούν $+I$ επαγωγικό φαινόμενο (π.χ. αλκύλιο R: CH_3- , CH_3CH_2-) δυσχεραίνουν την απόσπαση του H^+ και μειώνουν την ισχύ του οξέος. Π.χ. το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH λόγω του $+I$ επαγωγικού φαινομένου που έχει το μεθύλιο

ΙΣΧΥΣ ΒΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

Η ισχύς μιας βάσης εξαρτάται από το πόσο εύκολα προσλαμβάνει ένα πρωτόνιο (H^+). Οι μοριακές βάσεις είναι μόρια που έχουν ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων π.χ NH_3



- ✓ Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων των στοιχείων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.
- ✓ Για στοιχεία της ίδιας ομάδας: Όσο πιο μικρό είναι το άτομο με το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων τόσο πιο εύκολα προσλαμβάνει το H^+ άρα αυξάνεται η ισχύς της βάσης. Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα για τα στοιχεία της V_A ομάδας

του Π.Π ακολουθεί τη σειρά: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

✓ Για υδρογονούχες ενώσεις στοιχείων που ανήκουν στην ίδια περίοδο και μπορούν να δράσουν ως βάσεις (έχουν δηλαδή ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων) όσο πιο αριστερά βρίσκεται το στοιχείο τόσο καλύτερη βάση σχηματίζει. (Π.χ. NH_3 και H_2O : το N βρίσκεται στην ίδια περίοδο με το O αλλά πιο αριστερά άρα η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από το H_2O)

✓ Όταν το άτομο με το ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. το N μιας αμίνης) είναι ενωμένο με υποκαταστάτη που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο π.χ. ένα αλκύλιο, η πρόσληψη του πρωτονίου γίνεται ευκολότερη και αυξάνεται η ισχύς της βάσης. Αυτό συμβαίνει γιατί το αλκύλιο απωθεί ηλεκτρόνια προς το N κι έτσι αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο άτομο του N οπότε έλκει ευκολότερα H^+ . Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3 . Αντίθετο αποτέλεσμα έχουν υποκαταστάτες που προκαλούν -I επαγωγικό φαινόμενο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ:

+I επαγωγικό (H, αλκύλια κ.α)	-I επαγωγικό (αλογόνα, O, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ κ.α)
Αυξάνεται η ισχύς των βάσεων	Αυξάνεται η ισχύς των οξέων
Μειώνεται η ισχύς των οξέων	Μειώνεται η ισχύς των βάσεων

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ:

1. Ερ. Γιατί το HF είναι ασθενές οξύ και το HCl ισχυρό;

Απ. F, Cl

ίδια ομάδα του Π.Π → μέγεθος ατόμων F, Cl

2. Ερ.. Γιατί το HF είναι ισχυρότερο οξύ από το H_2O ;

Απ. F, O ίδια περίοδος του Π.Π → ηλεκτραρνητικότητα ατόμων F, O

Για τα οξυγονούχα οξέα πιθανές ερωτήσεις

1. Ίδιος αριθμός οξυγόνων-διαφορετικό κεντρικό στοιχείο βλέπε σχήμα 5.6 σελ. 144 βιβλίου

2. Ίδιο κεντρικό στοιχείο-διαφορετικός αριθμός ατόμων O βλέπε παράδειγμα 5.1 σελ.145 βιβλίου

Για τα καρβοξυλικά οξέα

1. Ερ. Γιατί το CCl_3COOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH ;
Απ. $-I$ επαγωγικό φαινόμενο του Cl .
2. Ερ. Γιατί το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH ;
Απ. $+I$ επαγωγικό φαινόμενο του CH_3- .

Για βάσεις

1. Ερ. Γιατί η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από τη PH_3 ;
Απ. Μέγεθος ατόμων N και P
2. Ερ. Γιατί η NH_3 είναι ασθενέστερη βάση από τη CH_3NH_2 ;
Απ. $+I$ επαγωγικό φαινόμενο του CH_3- .