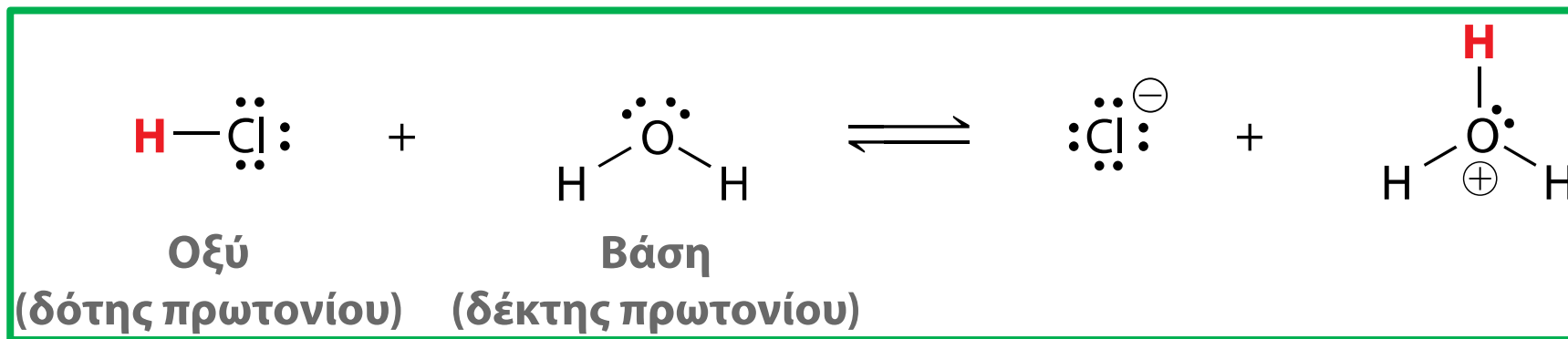


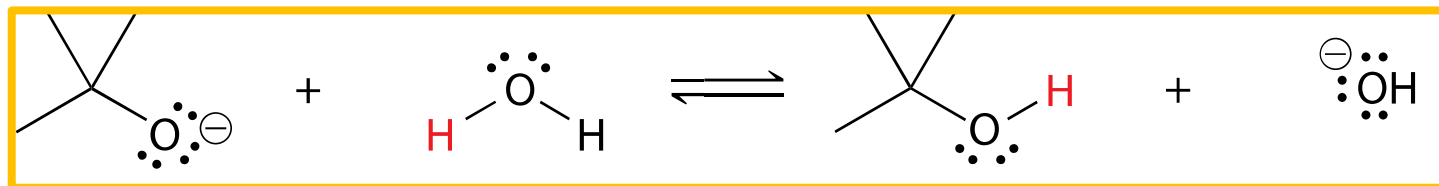
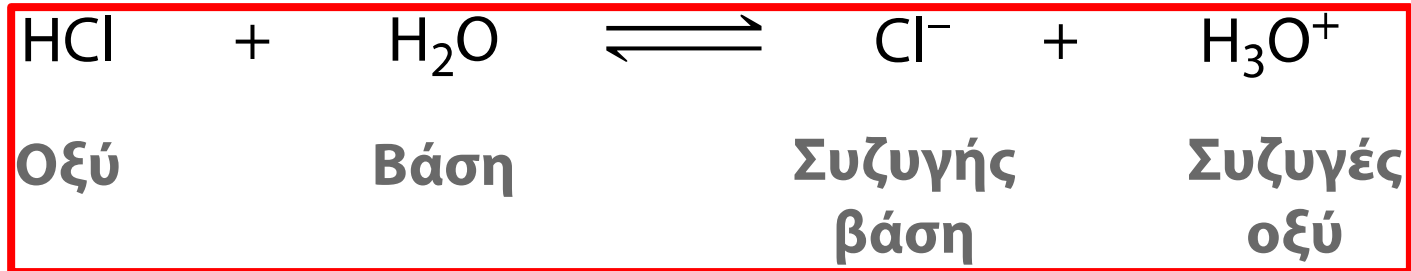
Οξέα και Βάσεις κατά Brønsted-Lowry

Brønsted-Lowry

- Τα οξέα είναι δότες πρωτονίου
- Οι βάσεις είναι δέκτες πρωτονίου



Το συζυγές οξύ προκύπτει όταν μία βάση δέχεται ένα πρωτόνιο.
Η συζυγής βάση προκύπτει όταν ένα οξύ δίνει ένα πρωτόνιο.

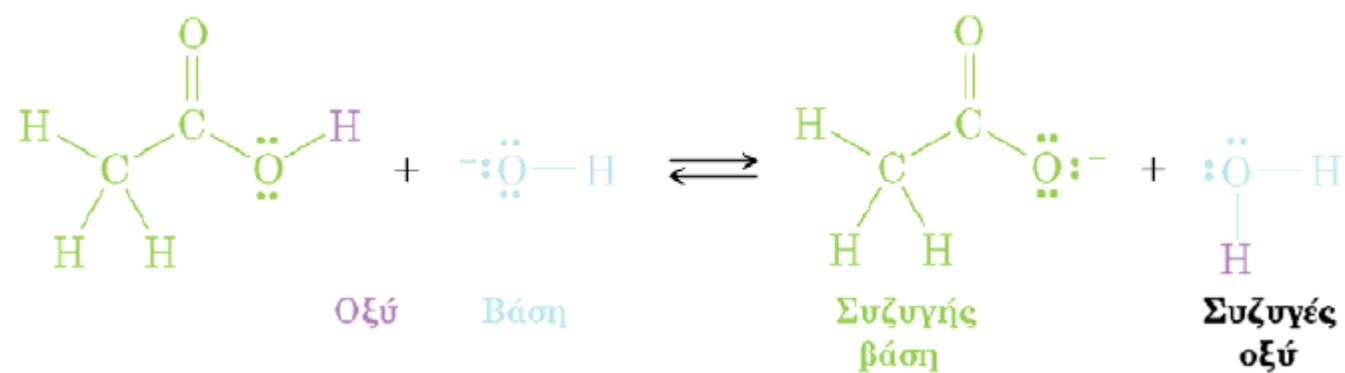
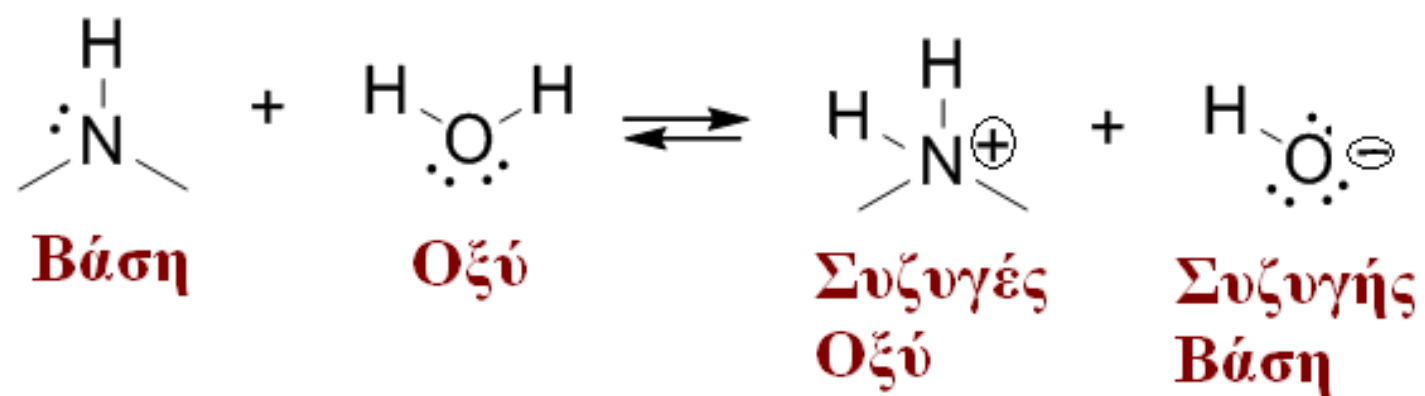


Βάση

Οξύ

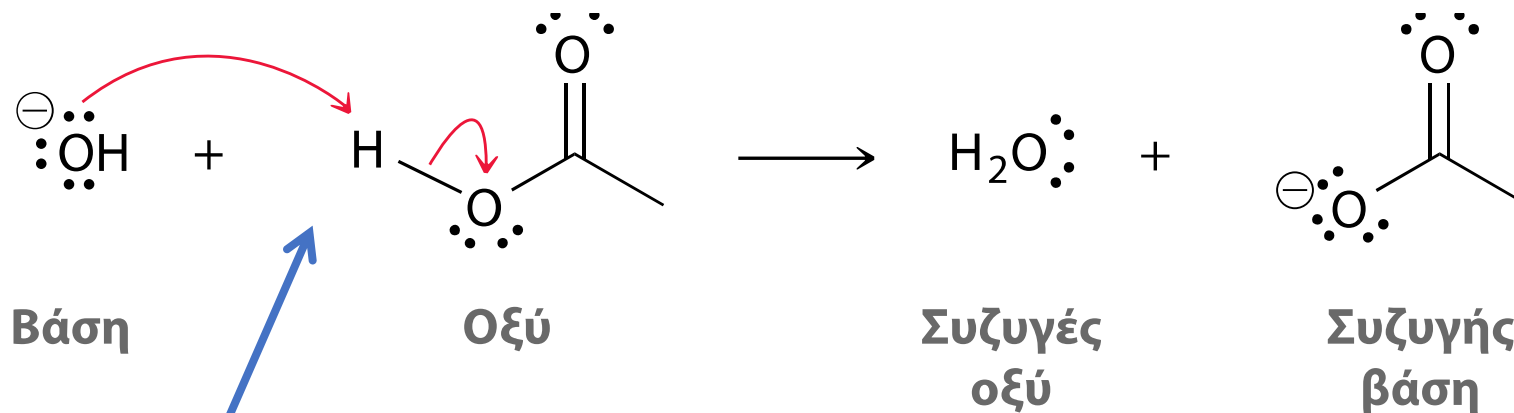
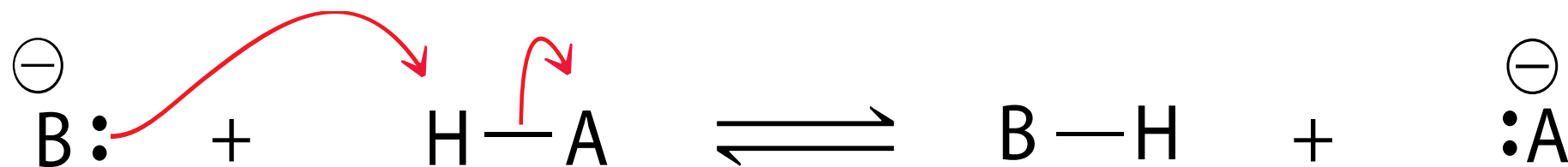
Συζυγές Οξύ

Συζυγής Βάση



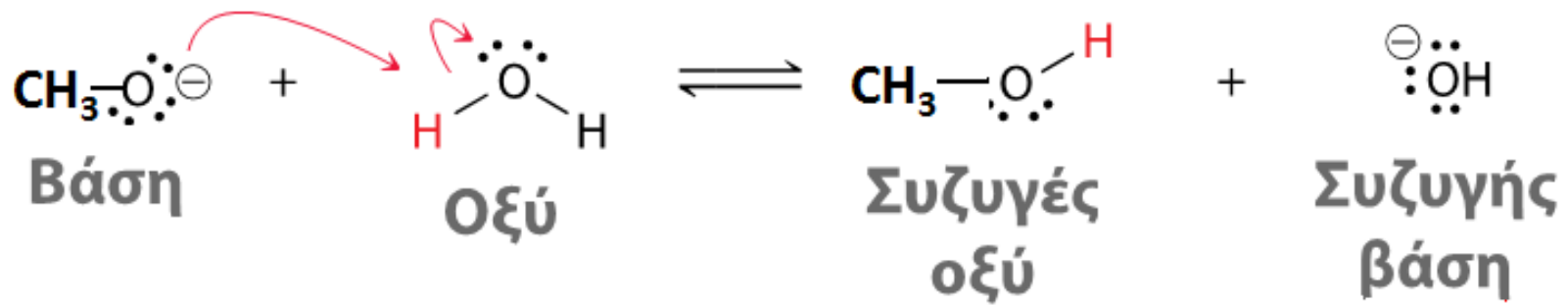
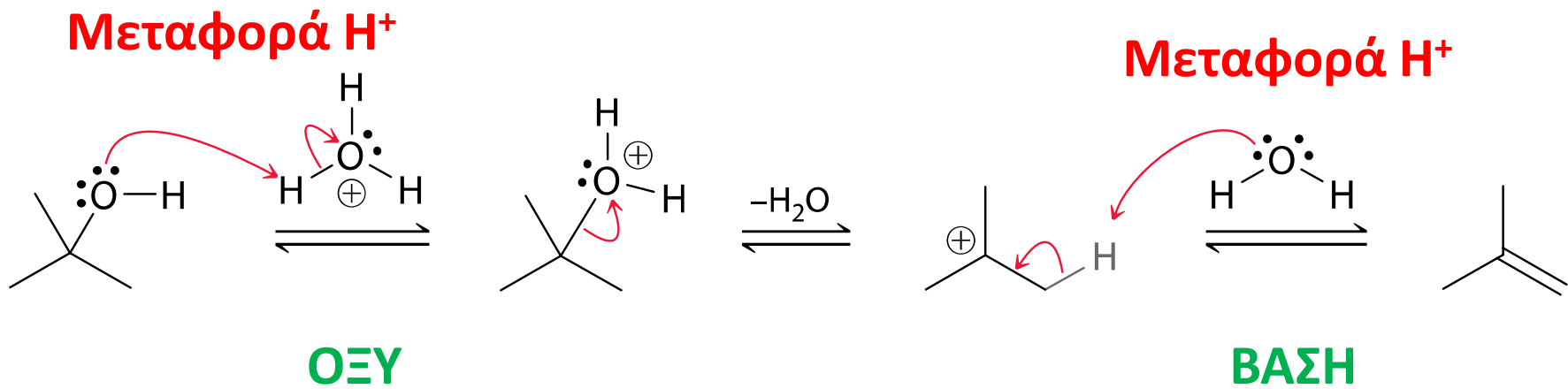
Ροή Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας: Κυρτά Βέλη στις Αντιδράσεις

Οι αντιδράσεις γίνονται μέσω της κίνησης των ηλεκτρονίων (**ροή ηλεκτρονιακής πυκνότητας**). Απεικόνιση με κυρτά βέλη. Αναπαράσταση του **Μηχανισμού της Αντίδρασης**.



Το πρωτόνιο αποσπάται με τη βοήθεια της βάσης.

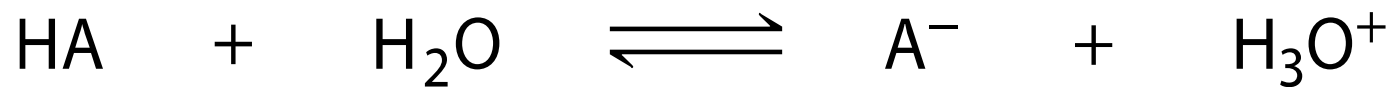
Πολλοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν στάδια μεταφοράς H⁺.



Οξύτητα Brønsted-Lowry: Ποσοτική Προσέγγιση

Η ισχύς ενός οξέος ή βάσης είναι χρήσιμη για να προβλεφθεί πως θα προχωρήσουν οι αντιδράσεις.

- Ποσοτική προσέγγιση της ισχύος – χρησιμοποιώντας τις **τιμές pK_a**
- Ποιοτική προσέγγιση της ισχύος – με ανάλυση των **δομών των οξέων**.



Σταθερά
ισορροπίας

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

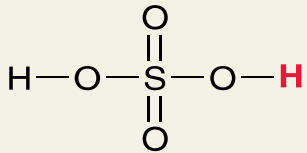
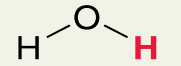
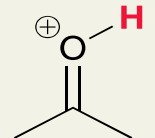
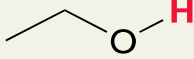
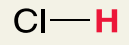
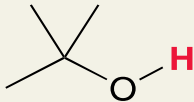
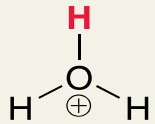
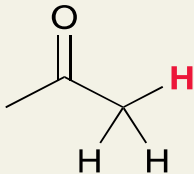
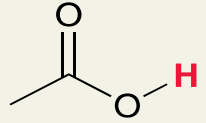
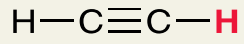
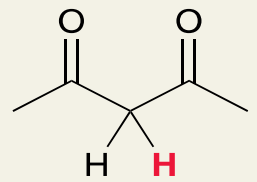
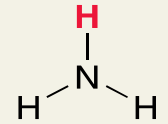
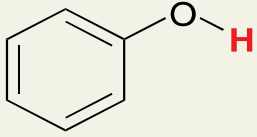
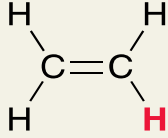
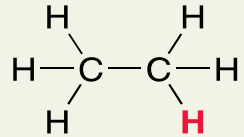
$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

$$K_a = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Μέτρο της ισχύος
του οξέος

$$pK_a = -\log K_a$$

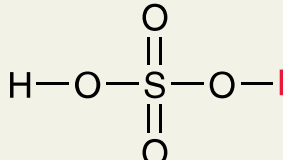
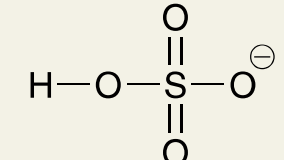
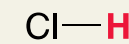

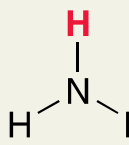
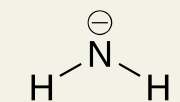
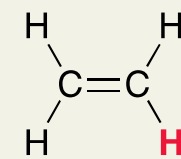
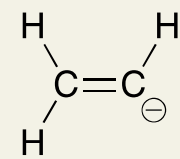
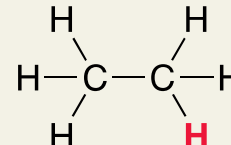
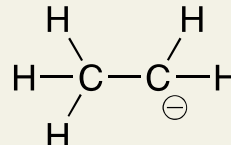
Τα ισχυρά οξέα έχουν χαμηλές τιμές pK_a , ενώ τα ασθενή υψηλές.

OΞY	pK _a	OΞY	pK _a
	-9		15,7
	-7,3		16
	-7		18
	-1,74		19,2
	4,75		25
	9,0		38
	9,9		44
			50

Το H₂SO₄ είναι ισχυρότερο από το HCl κατά 100 (10²) τάξεις μεγέθους.

Οι τιμές pK_a χρησιμοποιούνται για τη σύγκριση της ισχύος των βάσεων.

Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση.

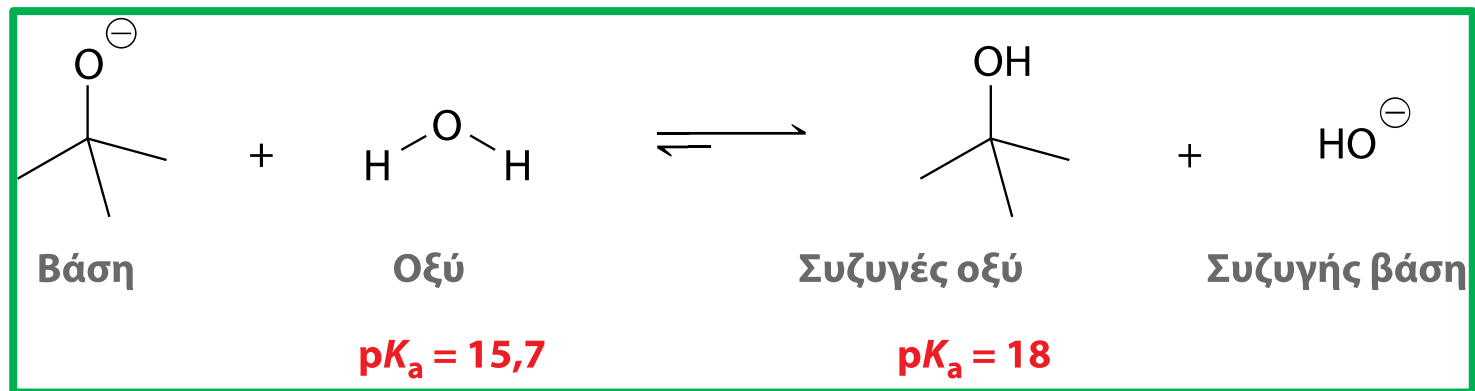
	ΟΞΥ	pK_a	ΣΥΖΥΓΗΣ ΒΑΣΗ	
Ισχυρότερο οξύ		-9		Ασθενέστερη βάση
		-7		
		38		
		44		
Ασθενέστερο οξύ		50		Ισχυρότερη βάση

Πίνακας 2.3 Η σχετική ισχύς μερικών κοινών οξέων και των συζυγών βάσεων τους.

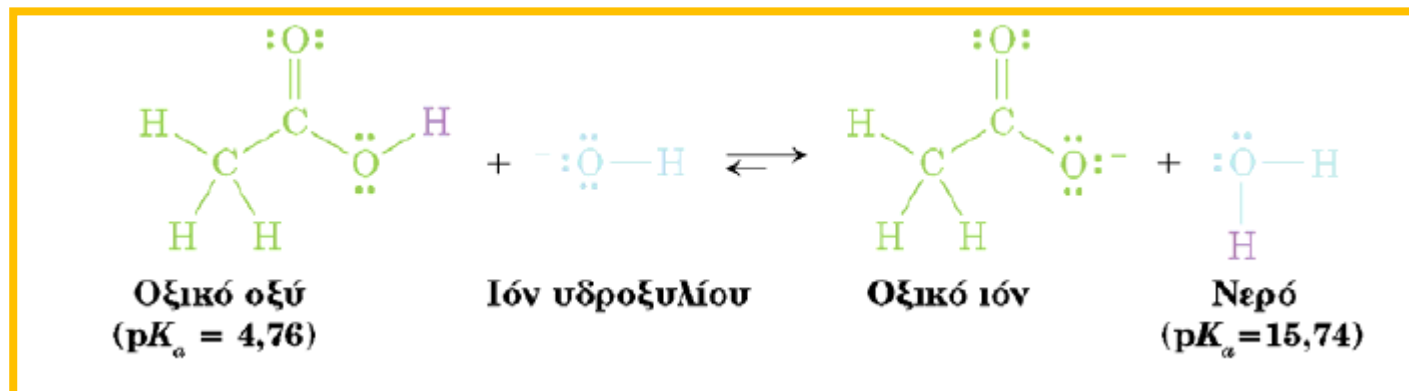
	Οξύ	Ονομασία	pK_a	Συζυγής βάση	Ονομασία	
<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">Ασθενέ- στερο οξύ</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↓</div> <div style="margin-bottom: 10px;">Ισχυρό- τερο οξύ</div> </div>	CH_3CH_2OH	Αιθανόλη	16,00	$CH_3CH_2O^-$	Ιόν αιθοξειδίου	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;">Ισχυρό- τερη βάση</div> <div style="margin-bottom: 10px;">↑</div> <div style="margin-bottom: 10px;">Ασθενέ- στερη βάση</div> </div>
	H_2O	Νερό	15,74	HO^-	Ιόν υδροξυλίου	
	HCN	Υδροκυάνιο	9,31	CN^-	Ιόν κυανίου	
	CH_3COOH	Οξικό οξύ	4,76	CH_3COO^-	Οξικό ιόν	
	HF	Υδροφθορικό οξύ	3,45	F^-	Ιόν φθορίου	
	HNO_3	Νιτρικό οξύ	-1,3	NO_3^-	Νιτρικό ιόν	
	HCl	Υδροχλωρικό οξύ	-7,0	Cl^-	Ιόν χλωρίου	

Πρόβλεψη της θέσης της χημικής ισορροπίας χρησιμοποιώντας τις τιμές pK_a .

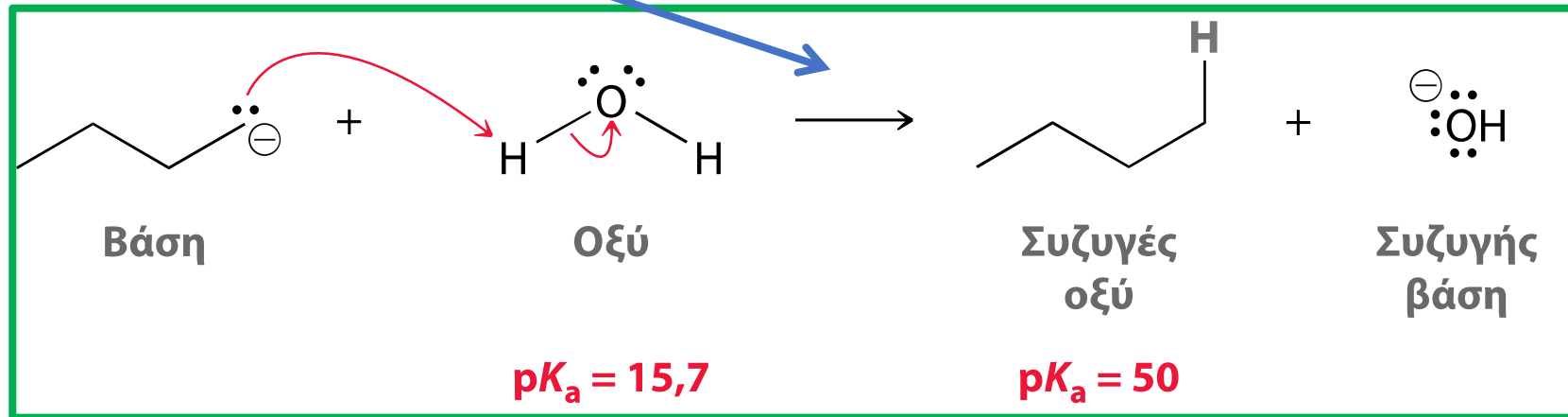
Χρησιμοποιώντας τις σχετικές τιμές pK_a , μπορεί να προβλεφθεί η θέση της ισορροπίας μιας αντίδρασης οξέος-βάσης.



Σχηματισμός του ασθενέστερου οξέος.



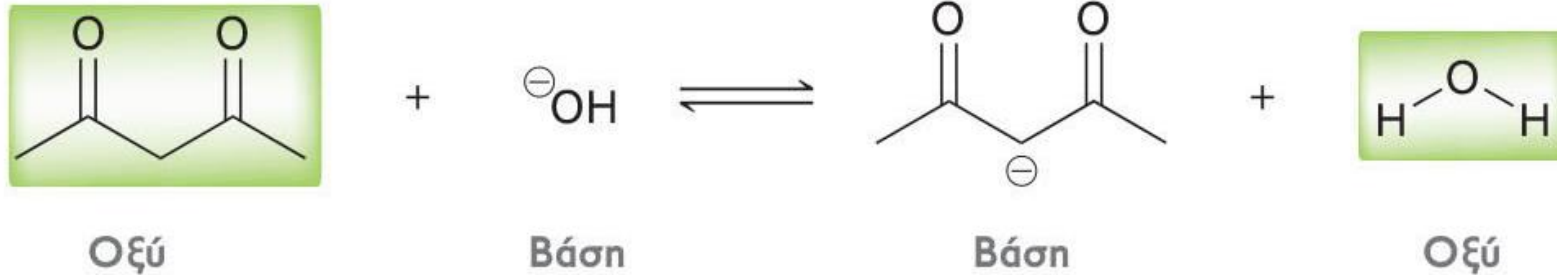
Με μεγάλη διαφορά των τιμών pK_a η αντίδραση αντιμετωπίζεται σαν ποσοτική.



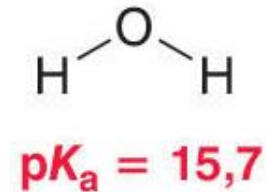
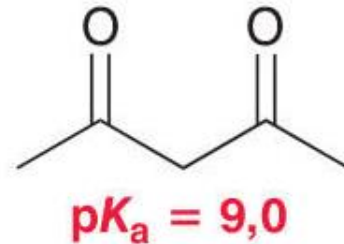
Η διαφορά των τιμών pK_a , ($50 - 15.7 \approx 34$) μας λέει, ότι θα υπάρχουν $\approx 10^{34}$ περισσότερα προϊόντα παρά αντιδραστήρια.

Εύρεση της θέσης της χημικής ισορροπίας

Προσδιορισμός του οξέος σε κάθε πλευρά της ισορροπίας



Σύγκριση των τιμών pK_a



Η ισορροπία ευνοεί
το ασθενέστερο οξύ

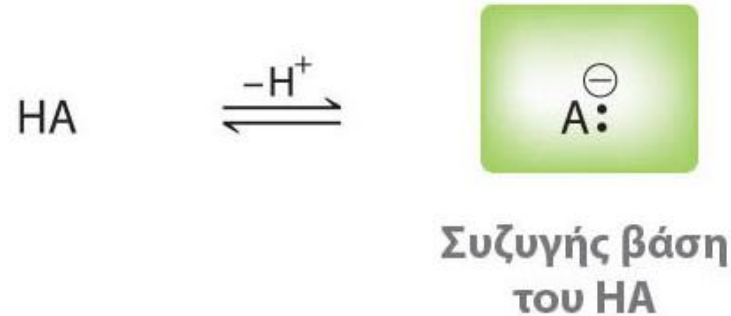
Στρέφεται προς τα δεξιά.

Οξύτητα Brønsted-Lowry: Ποιοτική Προσέγγιση

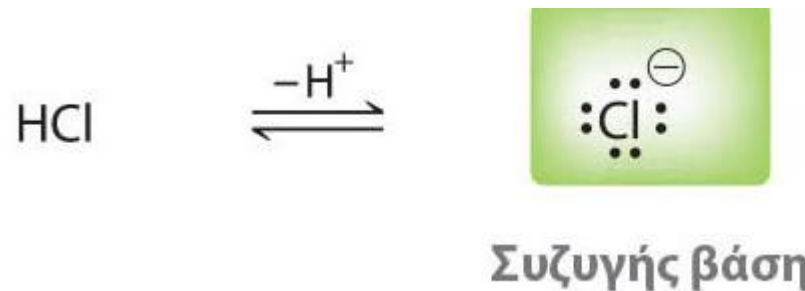
Ποιοτική προσέγγιση με ανάλυση και σύγκριση των δομών

Σταθερότητα της Συζυγούς Βάσης

Για την ποιοτική σύγκριση των οξέων εξετάζεται η συζυγής βάση.

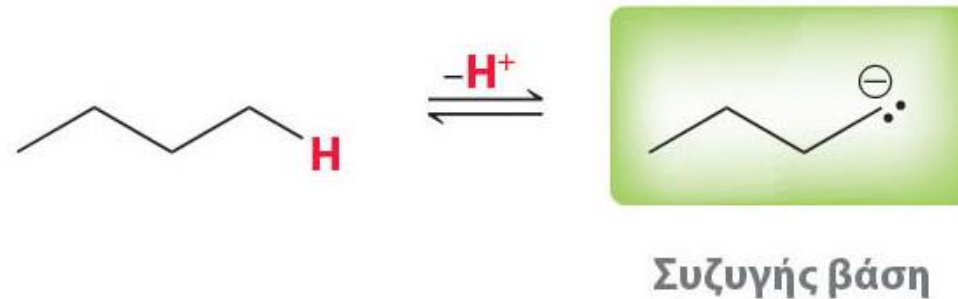


Αν το A^- είναι πολύ σταθερό (ασθενής βάση), το HA είναι ισχυρό οξύ.



Το Χλώριο σαν ηλεκτραρνητικό σταθεροποιεί το Cl^- και το HCl είναι ένα ισχυρό οξύ.

Εξετάζοντας το βουτάνιο φαίνεται ο C να φέρει αρνητικό φορτίο, που δεν μπορεί να το σταθεροποιήσει. Άρα είναι ασταθές και το βουτάνιο δεν είναι πολύ όξινο.



Για τη σύγκριση της οξύτητας δύο ενώσεων HA και HB εξετάζονται οι συζυγείς τους βάσεις:



Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα ενός τυπικού αρνητικού φορτίου

Όσο πιο αποτελεσματικά μπορεί να σταθεροποιήσει το αρνητικό της φορτίο μία συζυγής βάση, τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.

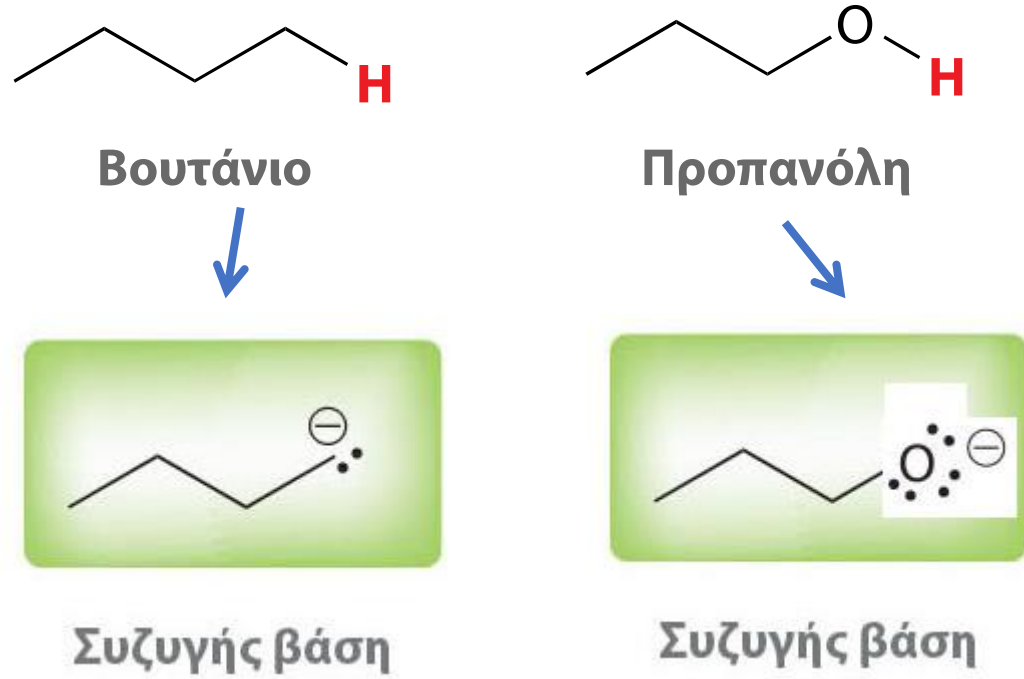
Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα ενός τυπικού αρνητικού φορτίου:

- Ο τύπος του **ατόμου (Atom)** που φέρει το φορτίο
- Ο **συντονισμός (Resonance)**
- Το **επαγωγικό φαινόμενο (Induction)**
- Η μορφή του **τροχιακού (Orbital)** στο οποίο βρίσκεται το φορτίο

Οι παράγοντες αυτοί φέρουν το ακρωνύμιο, **ARIO** ή **ΑΣΕΤ**.

1. Ποιο άτομο φέρει το φορτίο

Σύγκριση των ατόμων που φέρουν το φορτίο στις συζυγείς βάσεις.



Αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας



C N O F

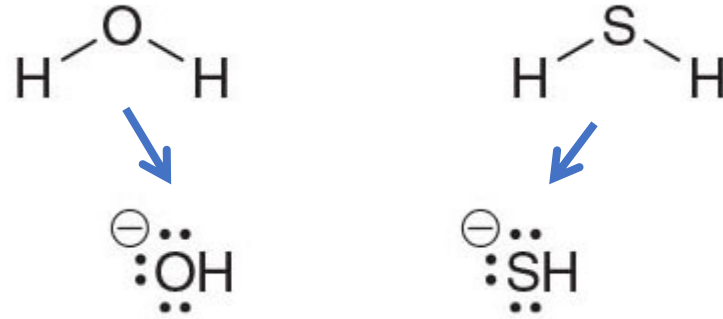
P S Cl

Br

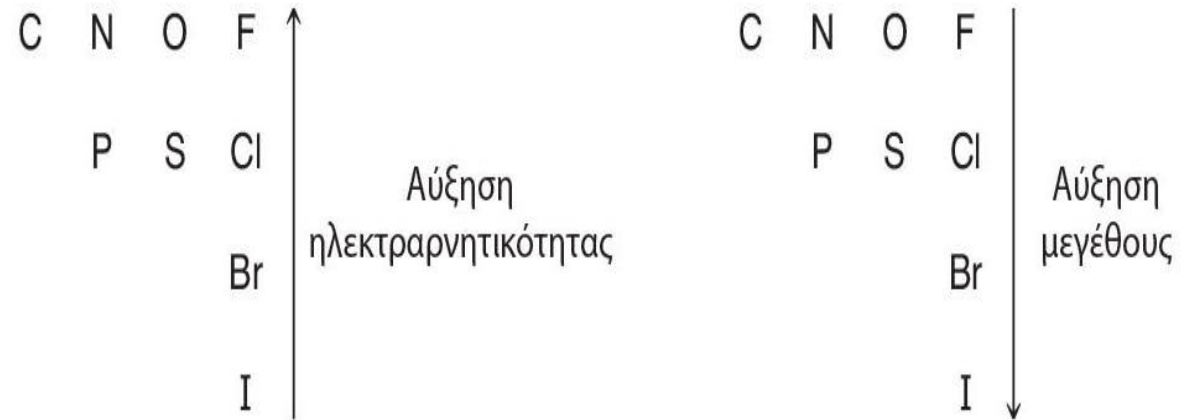
I

Σύγκριση της ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων. Το O είναι πιο ηλεκτραρνητικό από τον C, οπότε σταθεροποιεί καλύτερα το αρνητικό φορτίο και η προπανόλη είναι πιο όξινη από το βουτάνιο.

Για άτομα της ίδιας ομάδας του Περιοδικού Πίνακα



**Υπάρχει
ανταγωνισμός μεταξύ
μεγέθους και
ηλεκτραρνητικότητας**



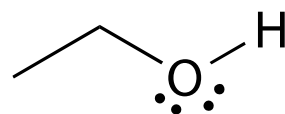
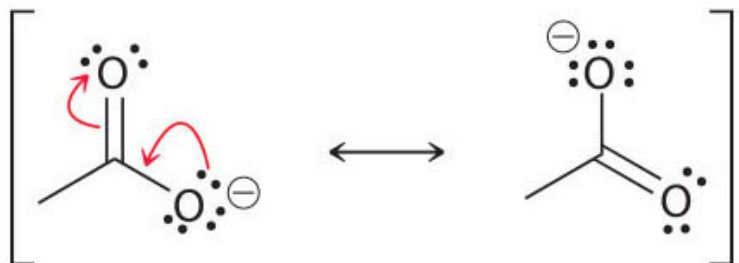
Κυριαρχεί το μέγεθος γιατί σταθεροποιείται καλύτερα το αρνητικό φορτίο στο χώρο. Άρα το H_2S ($\text{p}K_a = 7,0$) είναι πιο όξινο από το H_2O .

2. Συντονισμός

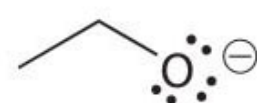
Επίδραση του φαινομένου του Συντονισμού στη σταθερότητα της συζυγούς βάσης μέσω σταθεροποίησης ενός τυπικού αρνητικού φορτίου.

Σύγκριση της οξύτητας

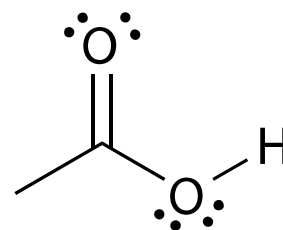
Δύο δομές συντονισμού:



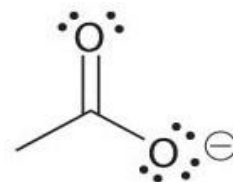
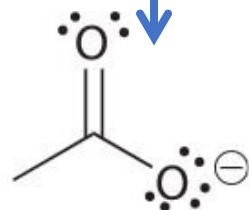
Αιθανόλη



Το φορτίο είναι εντοπισμένο (λιγότερο σταθερό)



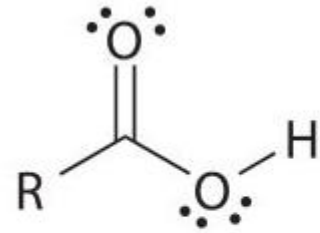
Οξικό οξύ



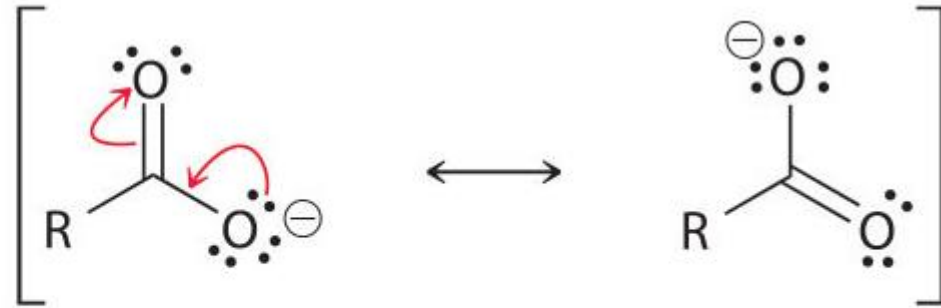
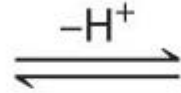
Το φορτίο είναι απεντοπισμένο (περισσότερο σταθερό)

Πιο όξινο

Τα καρβοξυλικά οξέα είναι όξινα. Αλλά λιγότερο όξινα από τα ανόργανα οξέα.



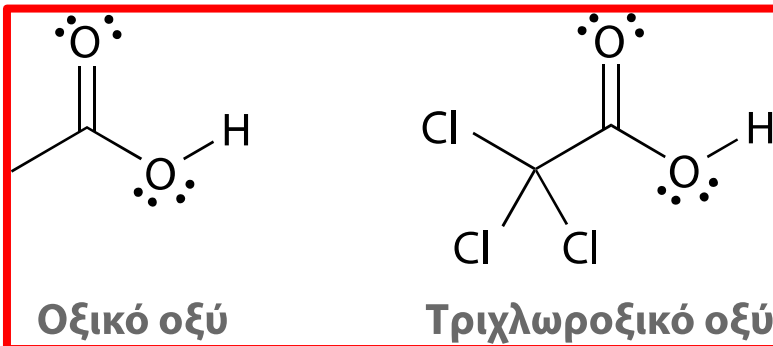
Καρβοξυλικό οξύ



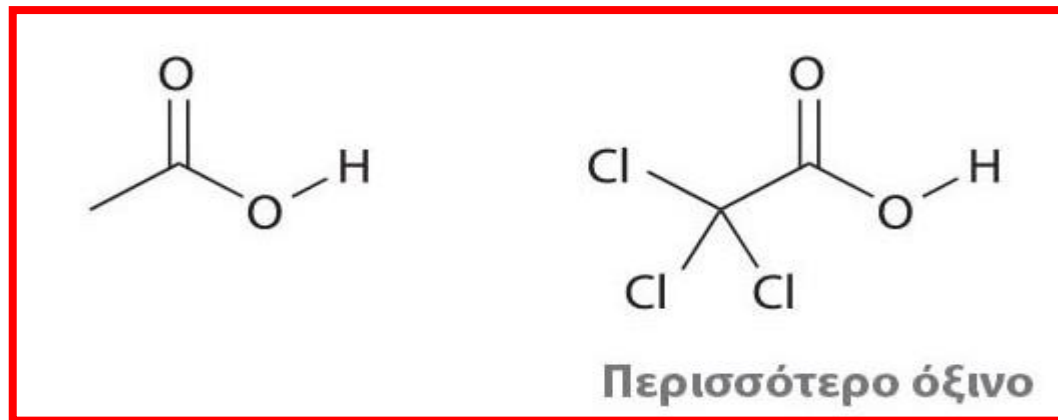
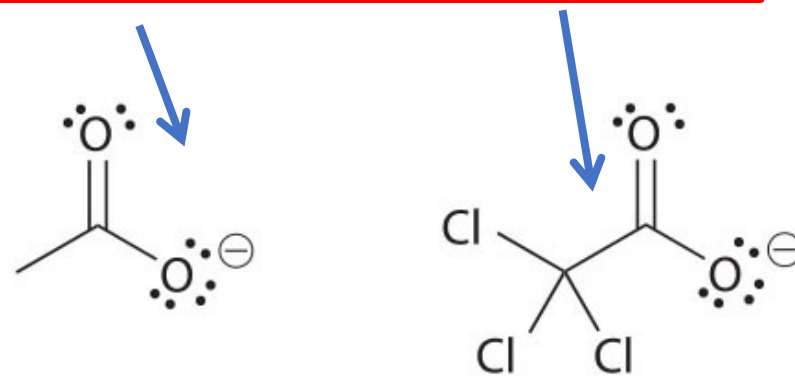
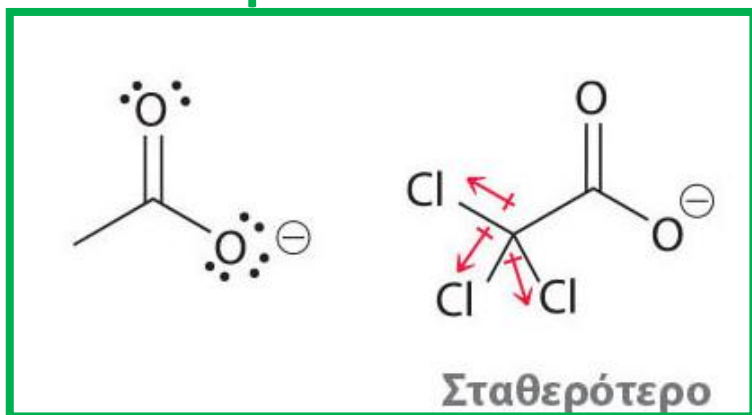
Συζυγής βάση που σταθεροποιείται μέσω συντονισμού

3. Το επαγωγικό φαινόμενο μπορεί να σταθεροποιήσει ένα τυπικό αρνητικό φορτίο απεντοπίζοντάς το.

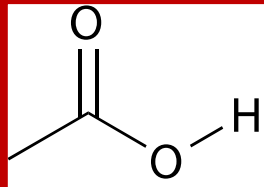
Σύγκριση της οξύτητας



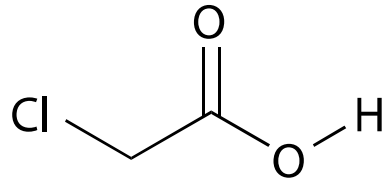
Επίδραση της παρουσίας των ατόμων Cl



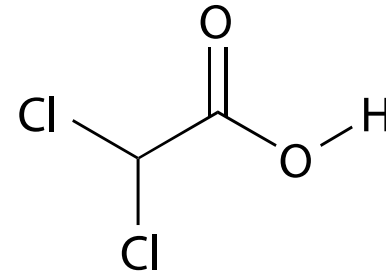
Το επαγωγικό φαινόμενο εξηγεί τις διαφορές στις τιμές pK_a των παρακάτω ενώσεων:



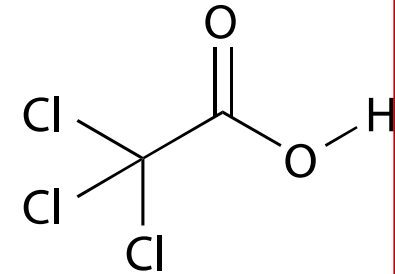
$pK_a = 4,75$



$pK_a = 2,87$



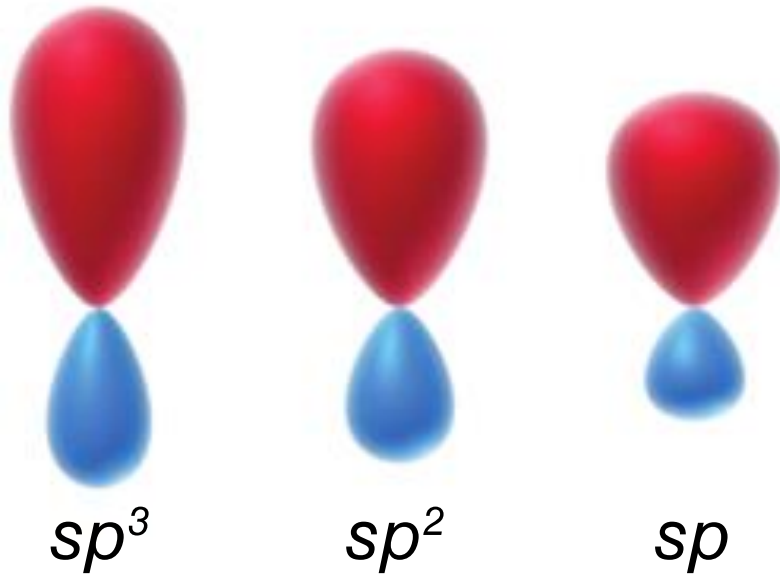
$pK_a = 1,25$



$pK_a = 0,70$

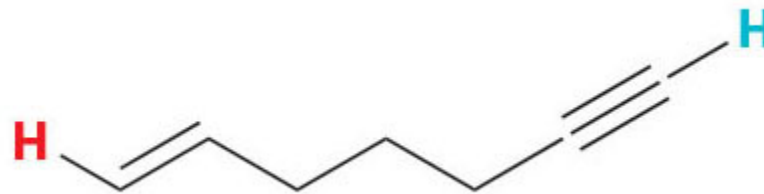
4. Η μορφή του τροχιακού μπορεί επίσης να επηρεάσει τη σταθερότητα ενός τυπικού αρνητικού φορτίου.

Ένα αρνητικό φορτίο είναι περισσότερο σταθερό εάν συγκρατείται πλησιέστερα στον πυρήνα ενός ατόμου.

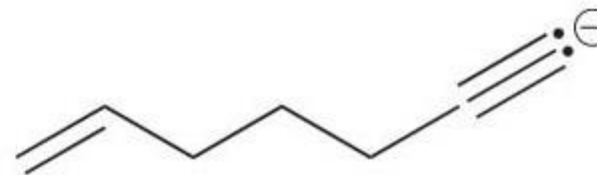
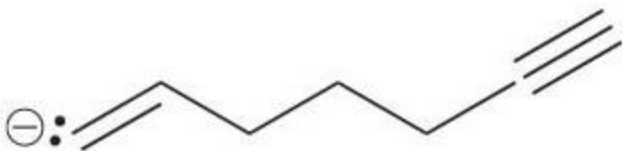


Ένα sp υβριδικό τροχιακό συγκρατεί πλησιέστερα στον πυρήνα ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε σχέση με ένα sp^2 ή sp^3 τροχιακό.

Σύγκριση της οξύτητας των H



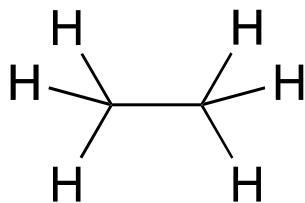
Σύγκριση των συζυγών βάσεων:



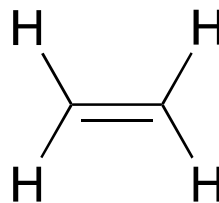
Σταθερότερο

Λόγω *sp* υβριδισμού

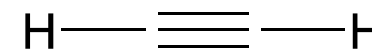
Το ακετυλένιο είναι 19 τάξεις μεγέθους πιο όξινο από το αιθυλένιο.



Αιθάνιο
 $pK_a = 50$



Αιθυλένιο
 $pK_a = 44$



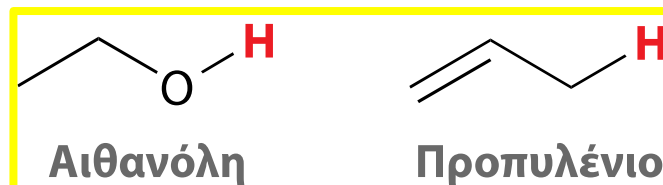
Ακετυλένιο
 $pK_a = 25$

Ιεράρχηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη σταθερότητα των αρνητικών φορτίων

Εκτίμηση της οξύτητας των πρωτονίων, γίνεται γενικά με τους παράγοντες **ARIO** (**AΣΕΤ**) κατά σειρά προτεραιότητας :

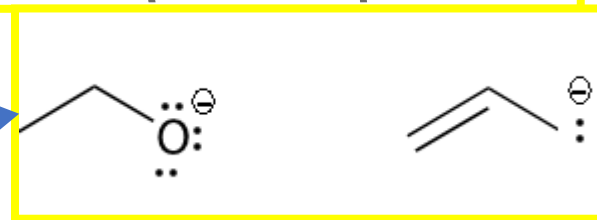
1. Τύπος του **ατόμου** που φέρει το φορτίο
2. **Συντονισμός**
3. **Επαγωγικό φαινόμενο**
4. Μορφή του **τροχιακού** στο οποίο βρίσκεται το φορτίο

Σύγκριση της οξύτητας των H:



Σύγκριση των συζυγών βάσεων:

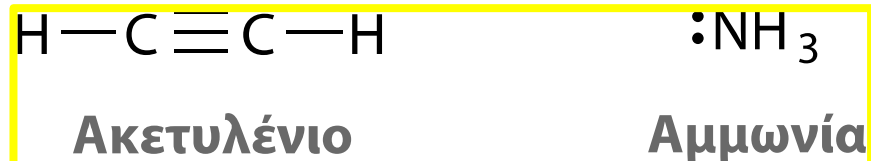
Σταθερότερο ανιόν →



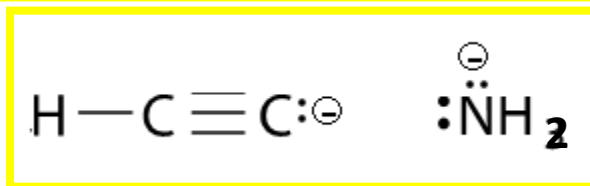
Υπερισχύει ο παράγοντας 1 του 2
(27 τάξεις μεγέθους σταθερότερο)

Η ιεράρχηση σύμφωνα με τους παράγοντες **ARIO (ΑΣΕΤ)** δεν είναι πάντα ασφαλής.

Σύγκριση του ακετυλενίου με την αμμωνία.

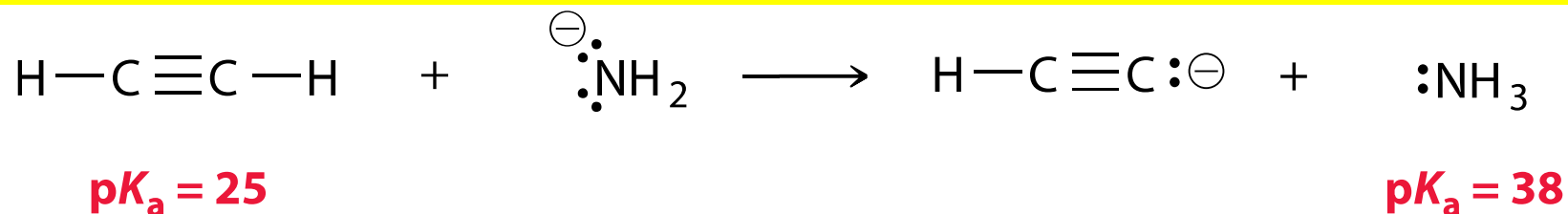


Συζυγείς βάσεις:



Θεωρητικά ο παράγοντας 1 υπερισχύει του 4, αλλά στη πράξη το πρώτο είναι πιο σταθερό.

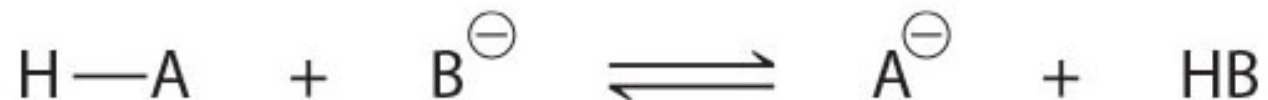
Χρησιμοποιώντας τις τιμές pK_a , δεν γίνεται λάθος.



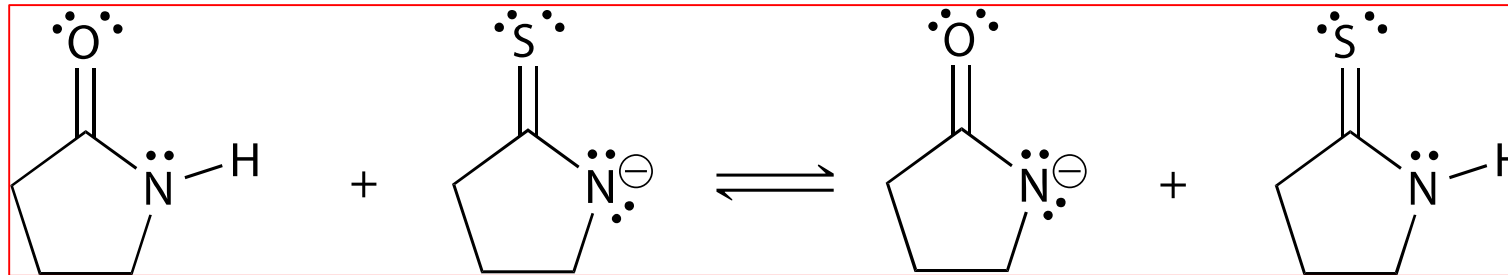
(13 τάξεις μεγέθους πιο όξινο)

Πρόβλεψη της Θέσης Ισορροπίας και Επιλογή των Αντιδραστηρίων

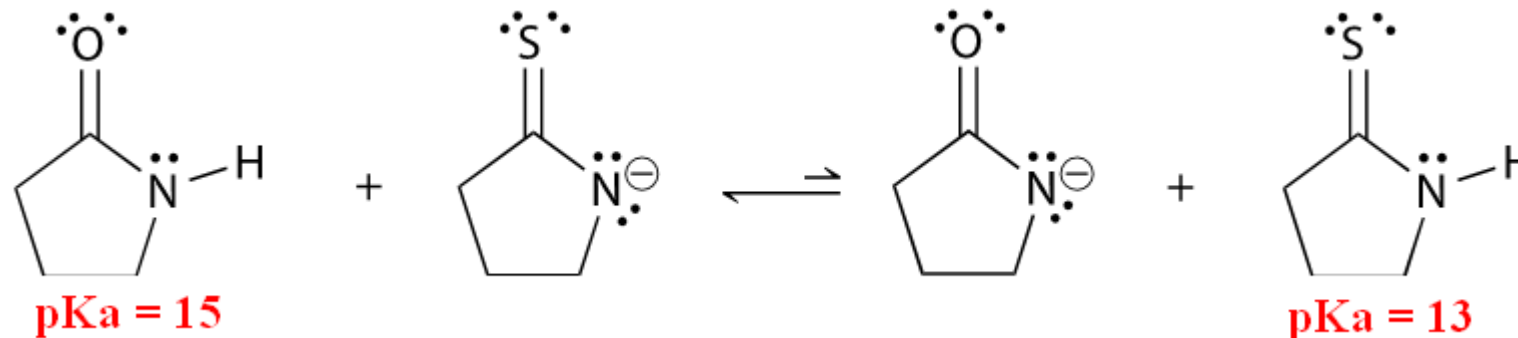
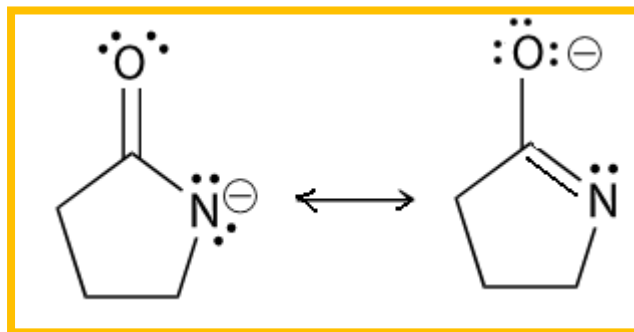
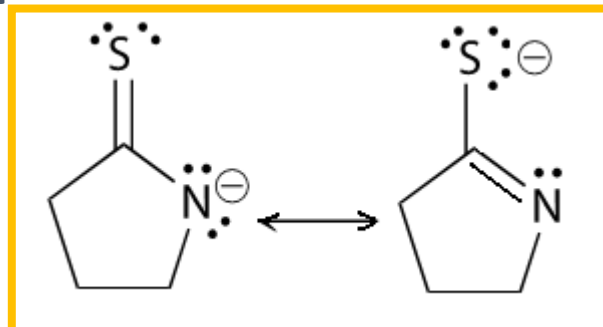
Στην ισορροπία παρακάτω εξετάζεται πιο ανιόν είναι σταθερότερο το A^- ή το B^- και η ισορροπία στρέφεται προς τον σχηματισμό του σταθερότερου ανιόντος.



Πρόβλεψη της Θέσης Ισορροπίας



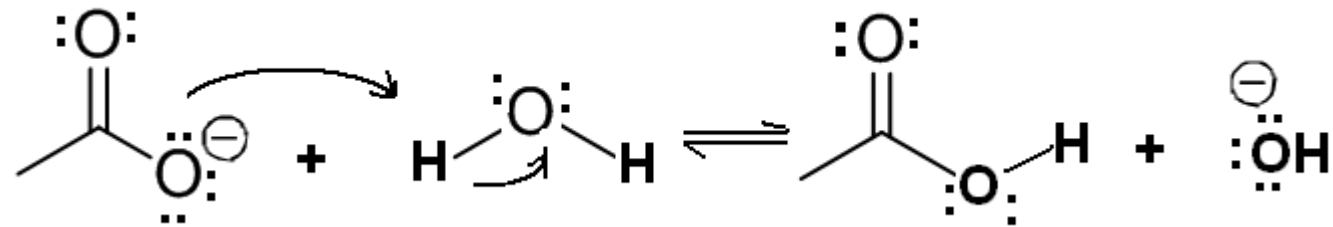
Το θείο σαν μεγαλύτερο σταθεροποιεί καλύτερα το αρνητικό φορτίο.



Η ισορροπία στρέφεται προς την παραγωγή του ασθενέστερου οξέος.

Σημαντική είναι και η επιλογή ενός κατάλληλου αντιδραστηρίου για μία αντίδραση οξέος/βάσης

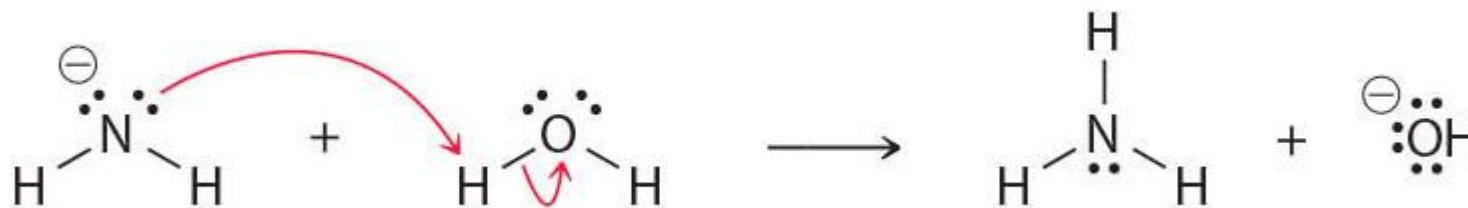
Είναι κατάλληλο αντιδραστήριο το H_2O για την πρωτονίωση του οξικού ανιόντος;



Πρέπει να συγκριθεί η σταθερότητα των βάσεων στις δύο πλευρές της αντίδρασης. **Το οξικό ανιόν είναι πιο σταθερό λόγω συντονισμού. Άρα το H_2O δεν είναι κατάλληλο για την πρωτονίωση.**

Εξισωτικό Φαινόμενο

Όταν ο διαλύτης είναι το νερό, δεν μπορούν να χρησιμοποιούνται ισχυρότερες βάσεις από το HO^- .



Το ιόν H_2N^- είναι ισχυρότερη βάση και αποπρωτονιώνει το νερό, οπότε σχηματίζεται το HO^- (**Εξισωτικό Φαινόμενο, Leveling Effect**).

Ισχυρότερες βάσεις από το HO^- απαιτούν **διαλύτες** που δεν αποπρωτονιώνονται εύκολα (**υψηλές τιμές pK_a**), π.χ.:

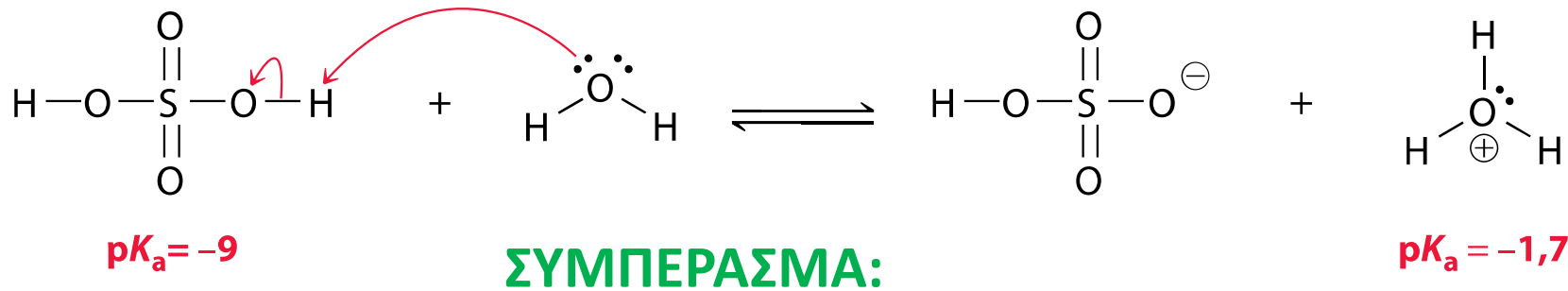


Εξάνιο



Τετραϋδροφουράνιο
(THF)

Οξέα ισχυρότερα από το H_3O^+ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο νερό. Για παράδειγμα, το νερό θα αντιδρούσε με το θειικό οξύ παράγοντας H_3O^+ . Ουσιαστικά δεν θα παρέμενε θειικό οξύ διαθέσιμο για να αντιδράσει με ένα άλλο αντιδραστήριο. [Παράδειγμα στο οξύ νιτρώσεως (π. HNO_3 - π. H_2SO_4)].



Ο διαλύτης πρέπει να είναι σε θέση να περιβάλλει τα αντιδραστήρια και να διευκολύνει τις συγκρούσεις τους χωρίς να αντιδρά ο ίδιος.
Επειδή το νερό μπορεί να δρα ως οξύ ή ως βάση, έχει εξισωτική επίδραση σε ισχυρά οξέα και βάσεις.
Οξέα ισχυρότερα από το H_3O^+ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο νερό.
Βάσεις ισχυρότερες από το OH^- δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο νερό.

Φαινόμενα Επιδιαλύτωσης

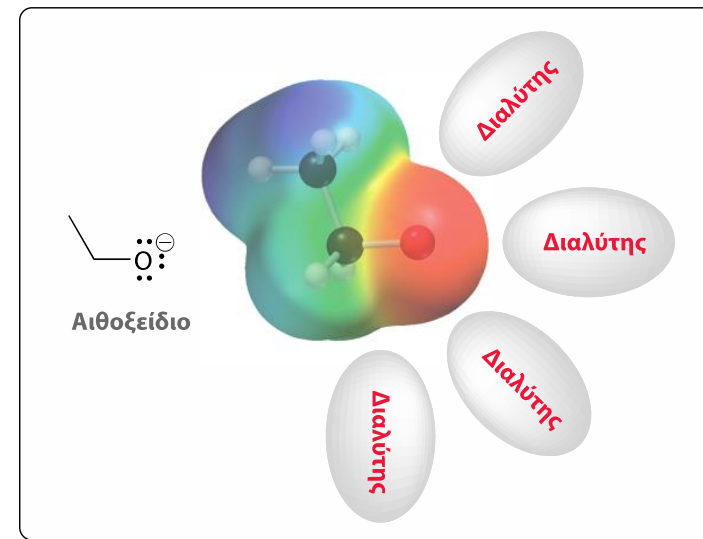
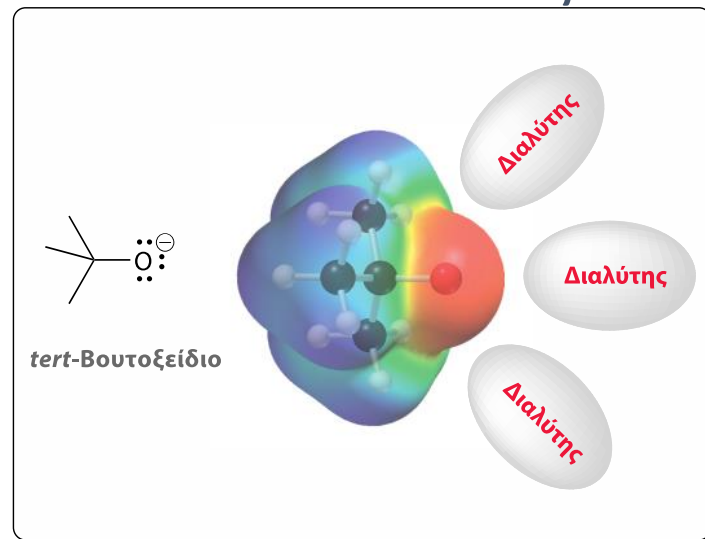
Για την εξήγηση μικρών διαφορών στις τιμές της pK_a χρησιμοποιείται η επίδραση του διαλύτη.

Σύγκριση της αιθανόλης και της *tert*-βουτανόλης:



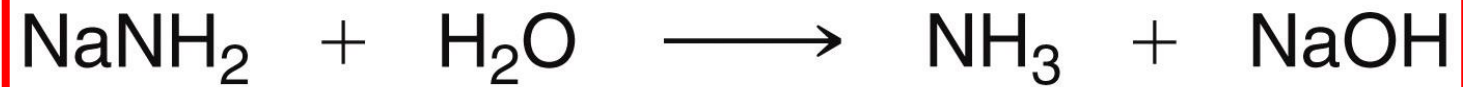
Ο διαλύτης σχηματίζει έλξεις ιόντος-διπόλου και σταθεροποιεί το αρνητικό φορτίο.

Το *tert*-βουτοξείδιο είναι στερεοχημικά παρεμποδισμένο και δεν επιδιαλυτώνεται όσο το αιθοξείδιο.

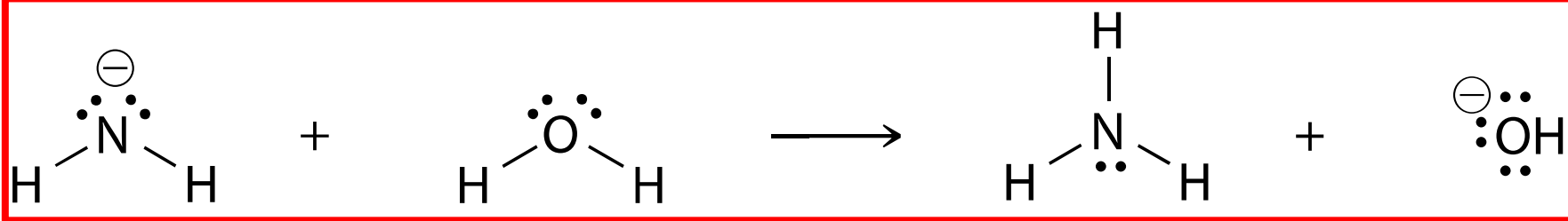


Αντισταθμιστικά Ιόντα (ιόντα θεατές)

Είναι πάντα παρόντα, επειδή είναι απαραίτητα για να εξισορροπούν το συνολικό φορτίο ενός διαλύματος
Πλήρης αντίδραση συμπεριλαμβανομένου του αντισταθμιστικού ιόντος:

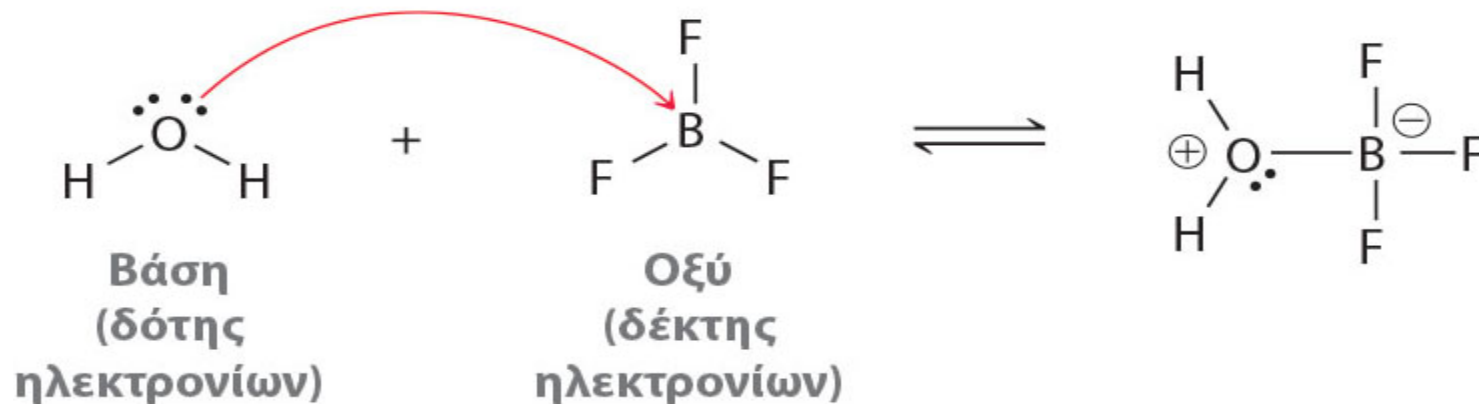
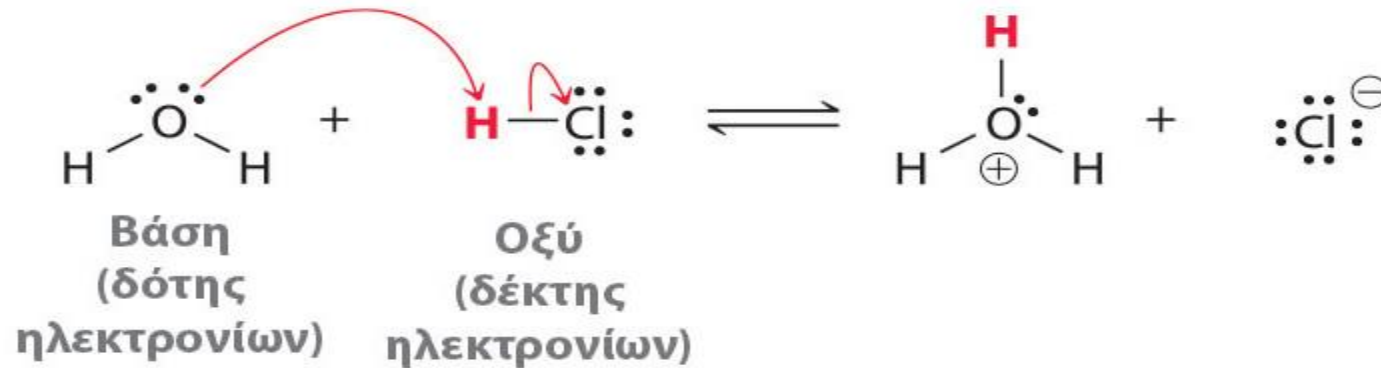


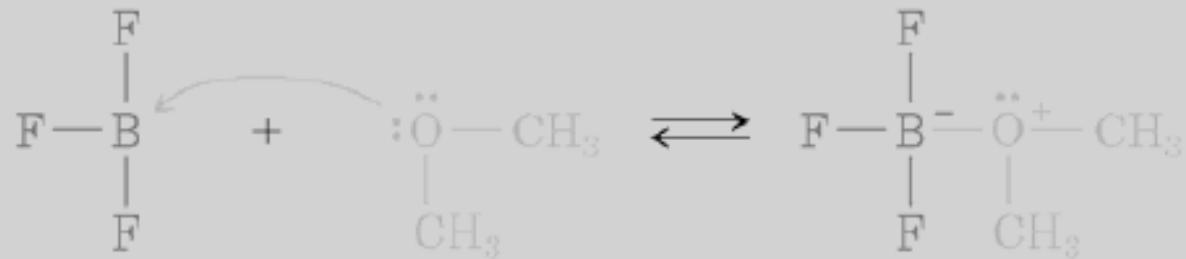
Αντίδραση χωρίς το αντισταθμιστικό ιόν παρά το ότι αυτό είναι παρόν:



Οξέα και Βάσεις κατά Lewis

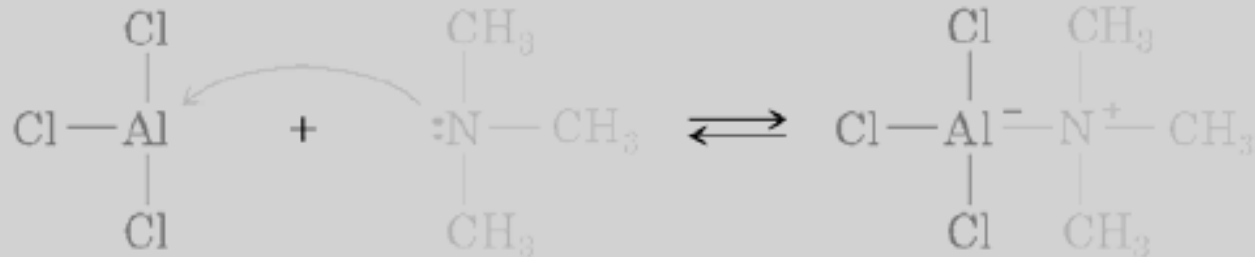
Ένα οξύ κατά Lewis δέχεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων
Μία βάση κατά Lewis δίνει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων
Τα οξέα κατά Brønsted-Lowry είναι επίσης οξέα κατά Lewis
Οι βάσεις κατά Brønsted-Lowry είναι επίσης βάσεις κατά Lewis





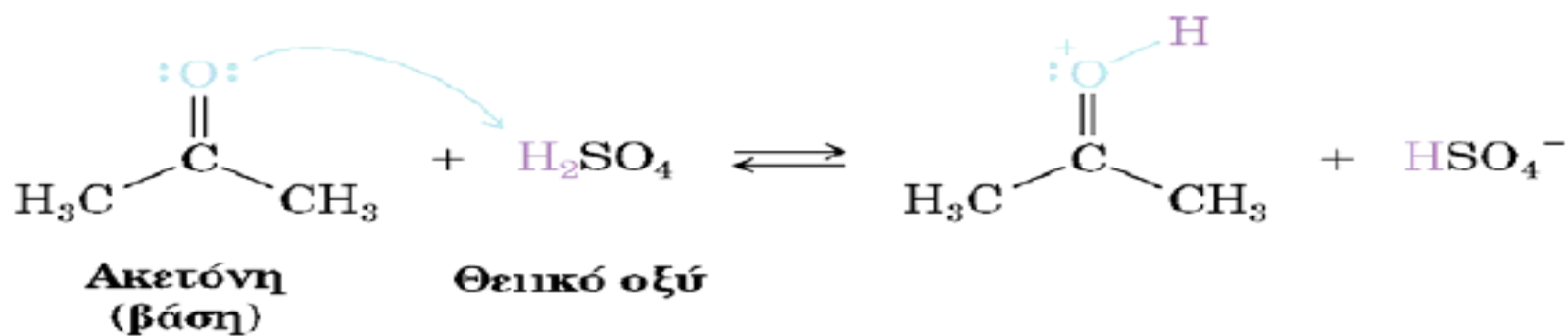
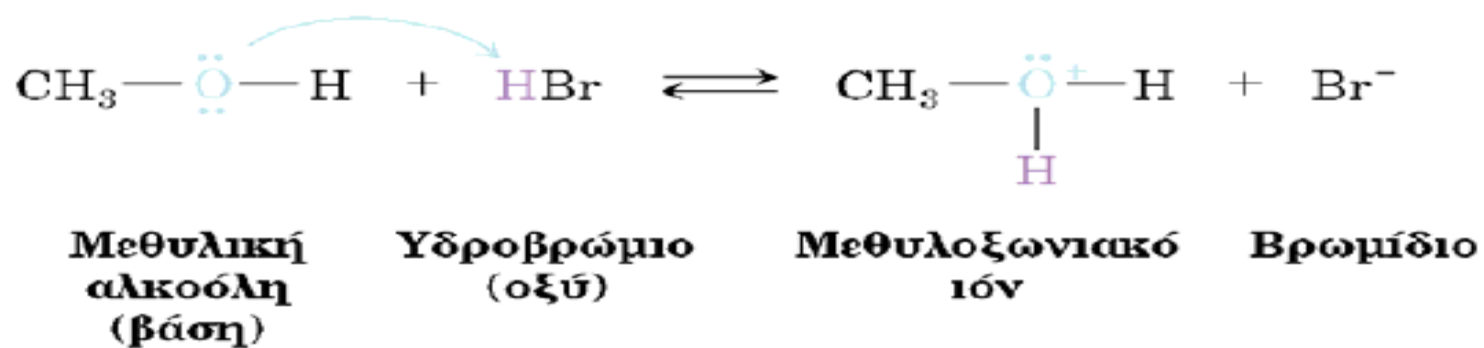
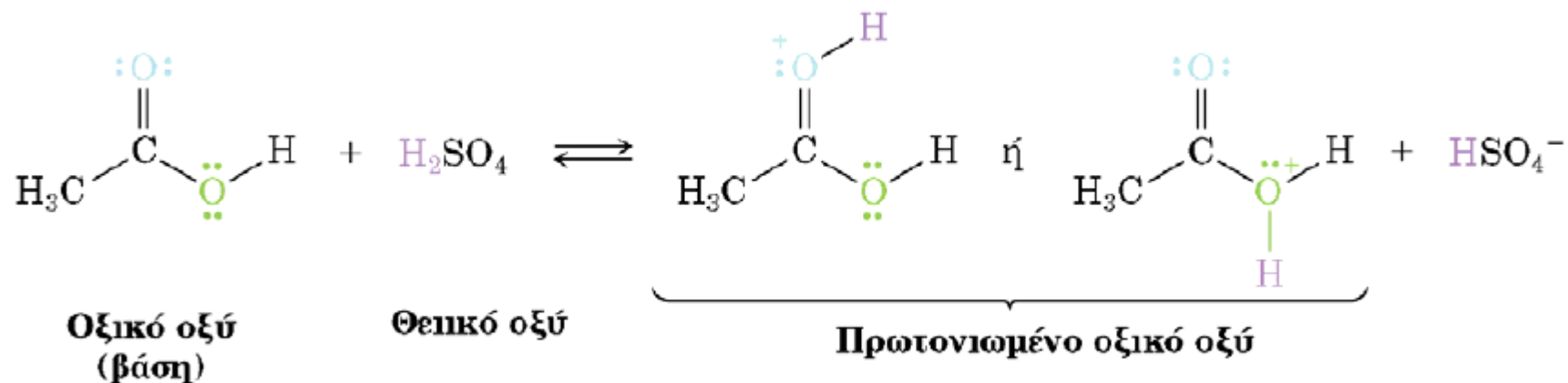
Τριφθοριούχο βόριο
(οξύ κατά Lewis)

Διμεθυλαιθέρας
(βάση κατά Lewis)

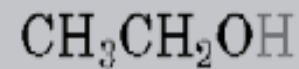
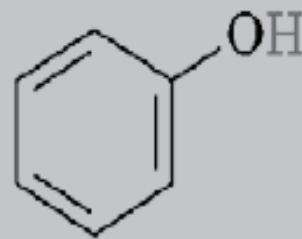
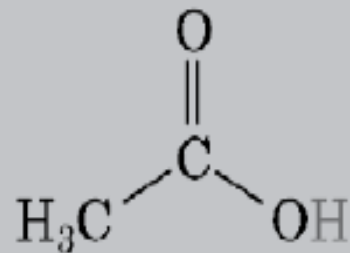
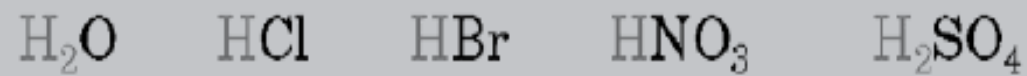


Τριχλωριούχο αργίλιο
(οξύ κατά Lewis)

Τριμεθυλαμίνη
(βάση κατά Lewis)



Μερικές ουδέτερες ενώσεις ως δότες πρωτονίων:



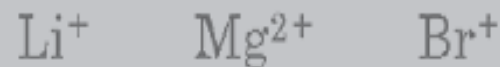
Μερικά
οξέα
κατά
Lewis

Καρβοξυλικό οξύ

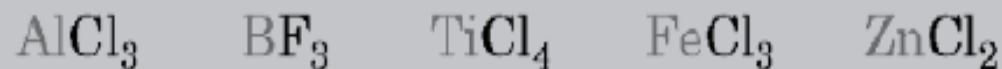
Φαινόλη

Αλκοόλη

Μερικά κατιόντα:

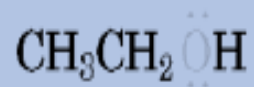


Μερικές μεταλλοενώσεις:

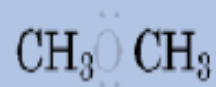


**Βάσεις
κατά
Lewis**

Μερικές
βάσεις
κατά
Lewis



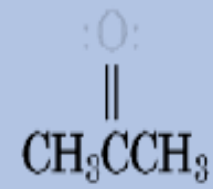
Αλκοόλη



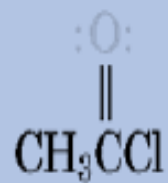
Αιθέρας



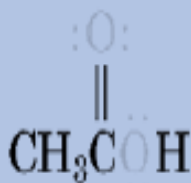
Αλδεϋδη



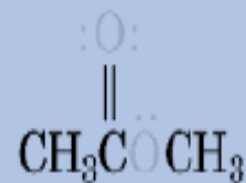
Κετόνη



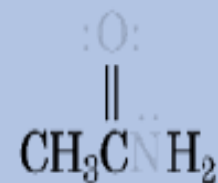
**Χλωρίδιο
οξέος**



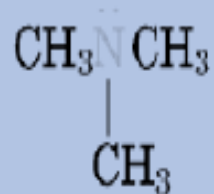
**Καρβοξυλικό
οξύ**



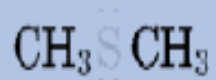
Εστέρας



Αμίδιο



Αμίνη



Σουλφίδιο

Πυρηνόφιλα και Ηλεκτρονιόφιλα Αντιδραστήρια



Οι ιοντικές αντιδράσεις (**πολικές** αντιδράσεις) είναι αυτές που περιλαμβάνουν τη συμμετοχή ιόντων σαν αντιδρώντων, ενδιάμεσων ή προϊόντων.

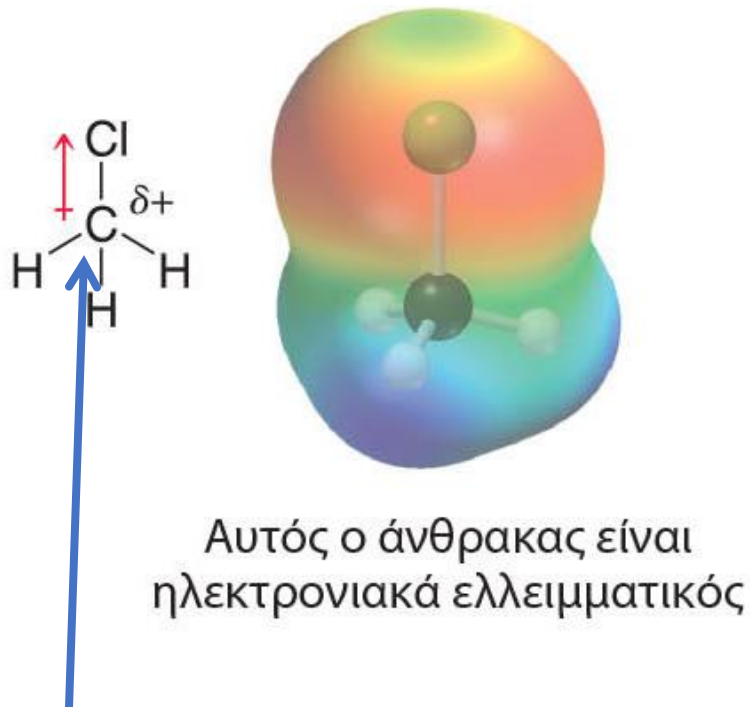
Μεγάλη σημασία αποτελεί η πρόβλεψη των προϊόντων αντιδράσεων για ιοντικές αντιδράσεις και η επεξήγηση της λειτουργίας τέτοιων αντιδράσεων.

Ιοντικές ή πολικές αντιδράσεις προκύπτουν από την δύναμη της έλξης μεταξύ αντίθετων φορτίων.

Οι ιοντικές αντιδράσεις επίσης ακολουθούν τον κανόνα της οκτάδας.

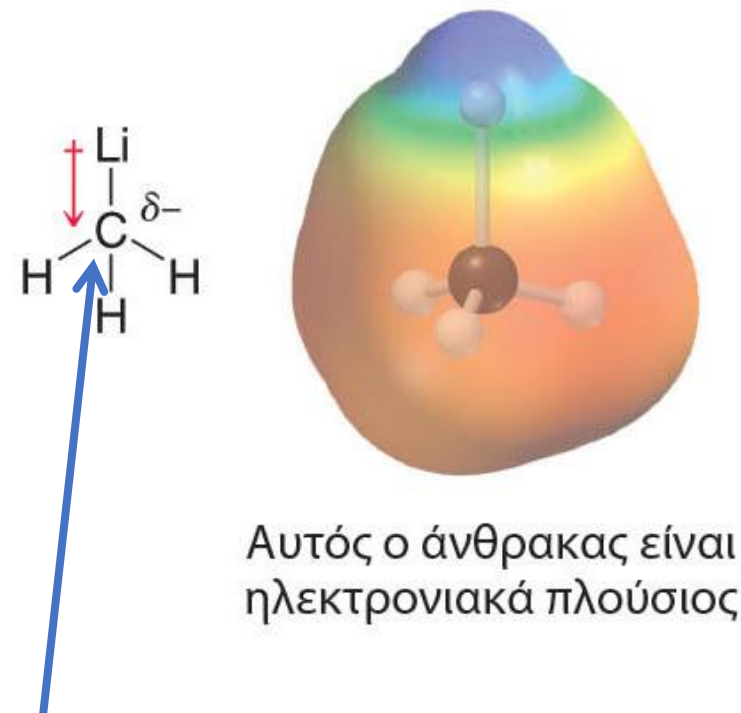
Οι ιοντικές αντιδράσεις γίνονται μεταξύ αντιδρώντων που το ένα έχει περιοχή υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας και το άλλο μια περιοχή χαμηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Μέθυλο χλωρίδιο



ΗΛΕΚΤΡΟΦΙΛΟ

Μεθυλολίθιο

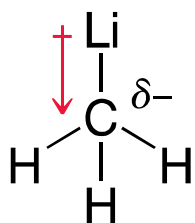


ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΟ

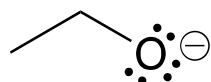
Πυρηνόφιλα

“Όταν ένα άτομο φέρει ένα τυπικό ή μερικό αρνητικό φορτίο και ένα διαθέσιμο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, θεωρείται **πυρηνόφιλο** και **θέλει** να προσβάλλει έναν **πυρήνα**.”

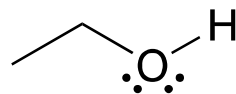
Πυρηνόφιλα:



Επαγωγικό
φαινόμενο

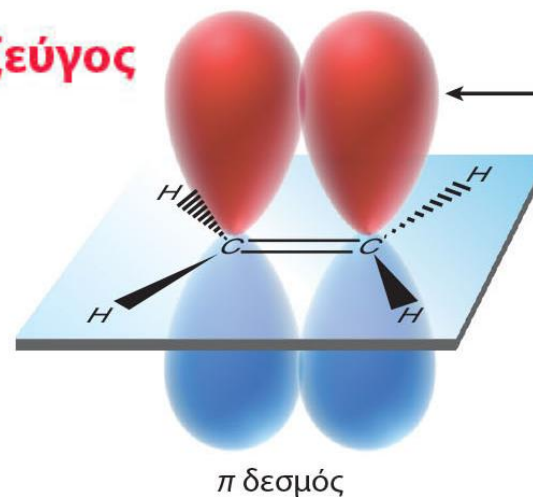
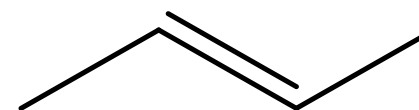


Αιθοξείδιο



Αιθανόλη

Μονήρες ζεύγος



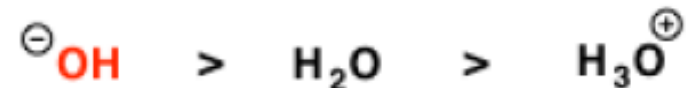
Μια περιοχή υψηλής
ηλεκτρονιακής
πυκνότητας

π δεσμός

Μια **Βάση Lewis** είναι ένα πυρηνόφιλο.

Πυρηνόφιλα

- Η πυρηνόφιλη ισχύς αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου:



- Η πυρηνόφιλη ισχύς αυξάνεται με τη βασικότητα:



- Η πυρηνόφιλη ισχύς αυξάνεται με την πολωσιμότητα (μέγεθος):



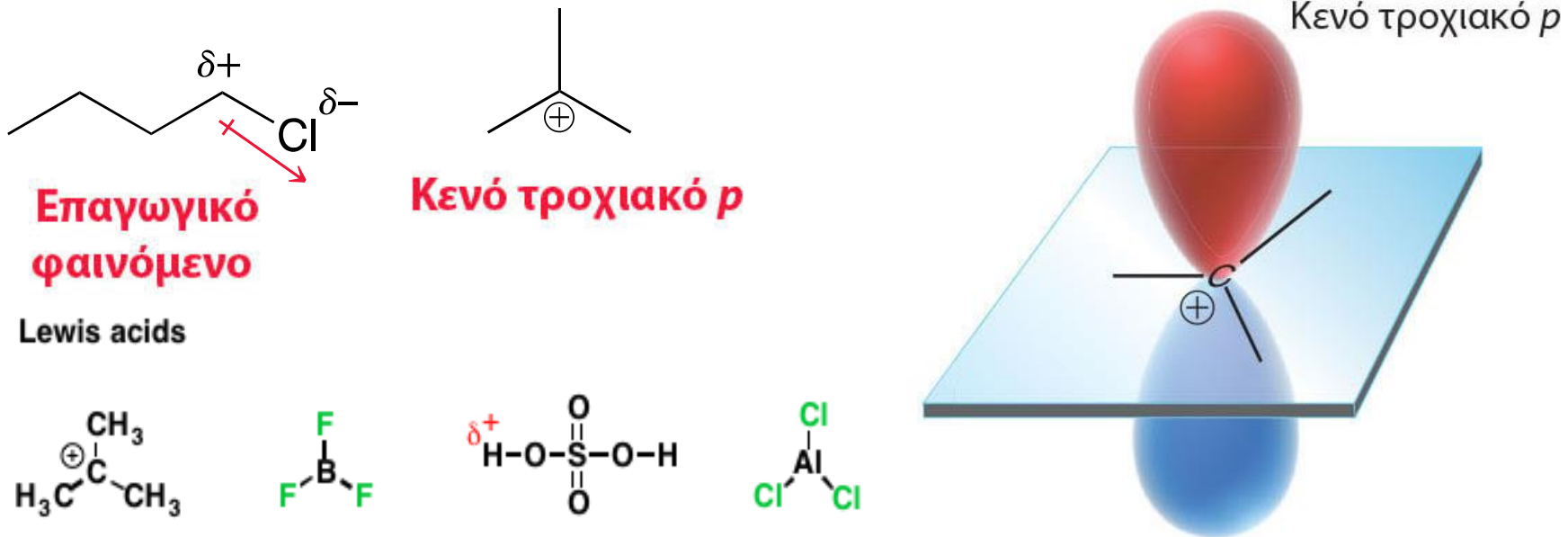
- Η αύξηση του όγκου παρεμποδίζει την πυρηνόφιλη ισχύ:



- Τα αλκένια και τα C-ούχα τμήματα οργανομεταλλικών ενώσεων είναι πυρηνόφιλα: $\text{RHC=CHR}'$, RM .

Ηλεκτρονιόφιλα

Όταν ένα άτομο φέρει ένα τυπικό ή μερικό θετικό φορτίο και μπορεί να δεχτεί ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, θεωρείται **ηλεκτρονιόφιλο**, του **αρέσουν** τα διαθέσιμα **ηλεκτρόνια**.
Τα **Οξέα κατά Lewis** είναι ηλεκτρονιόφιλα.



Τυπικά Ηλεκτρονιόφιλα:

R^+ , $R-C^+(=O)$, R_2C^+ , $^+NO_2$, $R-X$, X^+ ($X=Cl, Br, I$)