

ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗ ΘΕΩΡΙΑ ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ

Πολυχρόνης Σ. Καραγκιοζίδης. Σχολικός Σύμβουλος.
Ακροπόλεως 49, 54634, Θεσσαλονίκη,
τηλέφωνα: 2310205997 6944935177 E-mail: info@polkarag.gr

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως είναι γνωστό για τον ορισμό των οξέων και των βάσεων προτάθηκαν πολλοί ορισμοί, από τους οποίους συνήθως αναφέρονται οι παρακάτω τρεις: Arrhenius, Brønsted-Lowry και Lewis. Σε πολλά συγγράμματα αναφέρονται επιπλέον οι παρακάτω δύο: Lux-Flood και Usanovitch.

Ο ορισμός που θα προταθεί στο παρόν άρθρο, έχει ως σκοπό την ενοποίηση των προαναφερθέντων, εκτός από εκείνον του Usanovitch.

Σύμφωνα με τον ορισμό του Arrhenius, ο οποίος διατυπώθηκε το 1884, οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν κατιόντα H^+ , ενώ βάσεις οι ενώσεις οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν ανιόντα OH^- .

Σύμφωνα με τον ορισμό των Brønsted και Lowry, ο οποίος διατυπώθηκε το 1923, οξέα είναι οι ουσίες (μόρια ή ιόντα) οι οποίες δίνουν πρωτόνια (H^+), ενώ βάσεις οι ουσίες που παίρνουν πρωτόνια.

Σύμφωνα με τον ορισμό του Lewis, ο οποίος διατυπώθηκε επίσης το 1923, οξέα είναι οι ουσίες οι οποίες παίρνουν ζεύγος ηλεκτρονίων ενώ βάσεις οι ουσίες οι οποίες δίνουν ζεύγος ηλεκτρονίων.

Σύμφωνα με τον ορισμό των Lux και Flood, ο οποίος διατυπώθηκε το 1939 και το 1947, οξέα είναι οι ενώσεις οι οποίες παίρνουν το ανιόν O^{2-} , ενώ βάσεις οι ενώσεις που δίνουν το ανιόν O^{2-} . Χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό ως οξέων ή βάσεων κάποιων οξειδίων τα οποία αντιδρούν σε άνυδρες συνθήκες στη μεταλλουργία όπως: $CaO_{(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow CaSiO_{3(s)}$

(Γ. Μανουσάκη, Π. Ασλανίδη, Χ. Μπόλου. Αρχές Γενικής Χημείας.

<http://www.chm.ulaval.ca/~chm19641/Notes/pertabc1/node55.html>

http://fr.encyclopedia.msn.com/encyclopedia_761562874/acides_et_bases.html)

Κατά τον Usanovitch, οξύ είναι κάθε ουσία η οποία δίνει κατιόντα ή παίρνει ανιόντα ή ηλεκτρόνια, ενώ βάση είναι κάθε ουσία η οποία παίρνει κατιόντα ή δίνει ανιόντα ή ηλεκτρόνια.

<http://www.chm.ulaval.ca/~chm19641/Notes/pertabc1/node55.html>

http://fr.encyclopedia.msn.com/encyclopedia_761562874/acides_et_bases.html)

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΟΡΙΣΜΩΝ

Ο καθένας από προαναφερθέντες ορισμούς έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και ισχύει στον τομέα που αναφέρεται.

Ο ορισμός του Usanovitch δεν είναι αποδεκτός από μεγάλη μερίδα επιστημόνων, διότι στην οξεοβασική συμπεριφορά περιλαμβάνει και την οξειδοαναγωγική. Με βάση τον ορισμό αυτόν, όλες οι χημικές αντιδράσεις ενοποιούνται και επομένως ο όρος "οξεοβασική συμπεριφορά" καθίσταται περιττός. Παρ' όλ' αυτά η προσέγγιση αυτή θα μπορούσε να φανεί χρήσιμη σε κάποιες περιπτώσεις όπου τα όρια μεταξύ της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς και της "οξεοβασικής" είναι ασαφή.

Ο ορισμός των Lux-Flood, όπως προαναφέρθηκε, έχει περιορισμένο πεδίο εφαρμογής καθώς χρησιμοποιείται για την ερμηνεία της όξινης και

βασικής συμπεριφοράς κάποιων οξειδίων σε άνυδρες συνθήκες στη μεταλλουργία.

Ο ορισμός του **Arrhenius** έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα:

Πλεονεκτήματα

- 1) Μπορεί να κατατάξει τα οξέα και τις βάσεις σύμφωνα με την ισχύ τους.
- 2) Η θεωρία μπορεί να επεκταθεί και σε άλλους διαλύτες εκτός από το νερό.
- 3) Χαρακτηρίζεται από απλότητα.

Μειονεκτήματα

- 1) Περιορίζεται σε πολικούς διαλύτες
- 2) Δεν περιλαμβάνει ιόντα στα οξέα και στις βάσεις
- 3) Περιορίζεται σε διαλύματα

Ο ορισμός των **Brønsted-Lowry** έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα:

Πλεονεκτήματα

- 1) Μπορεί να κατατάξει τα οξέα και τις βάσεις σύμφωνα με την ισχύ τους.
- 2) Η θεωρία μπορεί να επεκταθεί και σε άλλους διαλύτες εκτός από το νερό
- 3) Μεταξύ των οξέων και βάσεων περιλαμβάνει και ιόντα
- 4) Μπορεί να διακρίνει τη συμπεριφορά της ίδιας ένωσης όταν αυτή άλλοτε συμπεριφέρεται ως οξύ και άλλοτε ως βάση

Μειονεκτήματα

- 1) Περιορίζεται σε διαλύματα

Ο ορισμός του **Lewis** έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα:

Πλεονεκτήματα

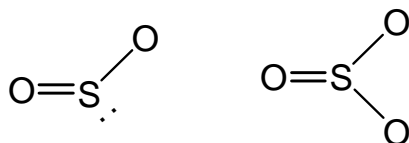
- 1) Είναι περισσότερο γενικός και περιλαμβάνει τους ορισμούς Arrhenius, Brønsted-Lowry και Lux-Flood.
- 2) Χαρακτηρίζεται από απλότητα.
- 3) Συνδέει τη συμπεριφορά των ενώσεων με την ηλεκτρονική τους δομή.

Μειονεκτήματα

- 1) Δεν κατατάσει άμεσα τα οξέα και τις βάσεις σύμφωνα με την ισχύ τους.
- 2) Σε αρκετές περιπτώσεις συγχέει την οξεοβασική συμπεριφορά με την οξειδοαναγωγική.

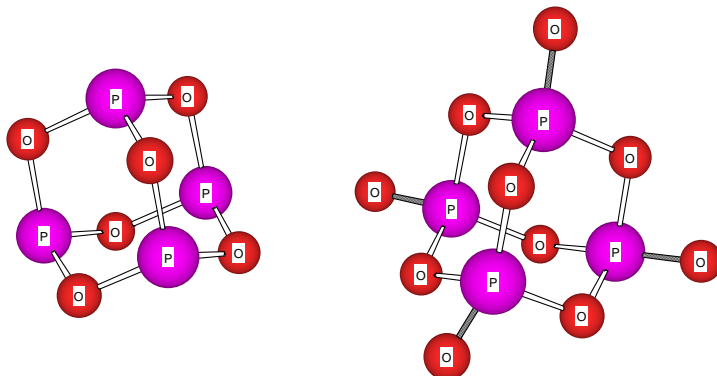
Διευκρινίσεις στο δεύτερο μειονέκτημα

Σύμφωνα με τον ορισμό του Lewis, η αντίδραση $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, δεν είναι μόνον οξειδοαναγωγική, αλλά αντίδραση μεταξύ οξέος και βάσης, διότι από τις δομές των SO_2 και SO_3 , φαίνεται ότι το S του SO_2 δίνει ζεύγος ηλεκτρονίων για τη δημιουργία δεσμού με το άτομο του O, και επομένως το SO_2 συμπεριφέρεται ως βάση.



Επίσης σύμφωνα με τον ορισμό του Lewis, η αντίδραση $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$, δεν είναι μόνον οξειδοαναγωγική, διότι από τη δομή του SO_2 , φαίνεται ότι το S δίνει ζεύγος ηλεκτρονίων για τη δημιουργία δεσμού με ένα από τα δύο άτομα του O.

Ακόμη σύμφωνα με τον ορισμό του Lewis, η οξειδοαναγωγική αντίδραση $P_2O_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5$, θα μπορούσε να θεωρηθεί ως αντίδραση μεταξύ οξέος και βάσης, διότι από τις δομές των P_2O_3 και P_2O_5 , φαίνεται ότι το άτομο του P δίνει ζεύγος ηλεκτρονίων για τη δημιουργία δεσμού με άτομο του O. Τα προαναφερθέντα δύο οξείδια είναι με τη μορφή των διμερών P_4O_6 και P_4O_{10} , όπως φαίνεται στα παρακάτω τρισδιάστατα σχήματα. (*Chemistry the central science seventh edition. Brown LeMay Bursten p. 845*)



ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΤΟΥ ΝΕΟΥ ΟΡΙΣΜΟΥ

Ο ορισμός που προτείνεται στη συνέχεια, έχει ως σκοπό να περιλάβει τους προαναφερθέντες, εκτός από εκείνον του Usanovitch, χωρίς να καταργήσει τα πλεονεκτήματά τους και επιπλέον να διαχωρίζει σαφώς την οξεοβασική συμπεριφορά από την οξειδοαναγωγική.

ΠΡΟΤΑΣΗ ΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ

Η εκδήλωση της οξεοβασικής συμπεριφοράς προκύπτει, με τη μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων **από στοιχείο με μεγαλύτερη τιμή ηλεκτροαρνητικότητας, προς στοιχείο με μικρότερη.**

Για να πραγματοποιηθεί μια τέτοιου είδους μετακίνηση πρέπει: το μεν ηλεκτροαρνητικότερο στοιχείο ή να βρίσκεται με τη μορφή ανιόντος, συνήθως O^{-2} , ή να διαθέτει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων, όπως το N στην NH_3 , το δε ηλεκτροθετικότερο ή να βρίσκεται με τη μορφή κατιόντος, συνήθως H^+ , ή να μπορεί να δεχθεί ζεύγος ηλεκτρονίων προκειμένου να σχηματίσει σταθερότερη δομή, όπως το B στο BF_3 .

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι αντιδράσεις κατά τις οποίες εκδηλώνεται οξεοβασική συμπεριφορά να είναι πάντοτε μεταθετικές.

Ως οξύ δρα η ουσία η οποία παίρνει ζεύγος ηλεκτρονίων και ως βάση η ουσία που δίνει το ζεύγος ηλεκτρονίων. Η μετακίνηση του ζεύγους ηλεκτρονίων θα μπορούσε να είναι άμεση, ή έμμεση με τη μετακίνηση του ανιόντος O^{-2} , ή του κατιόντος H^+ .

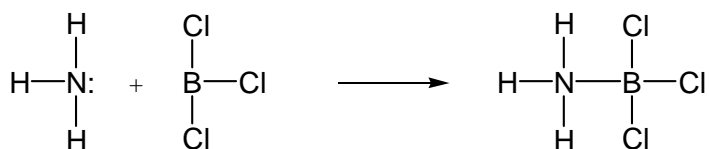
Παραδείγματα:

1) Εξουδετέρωση NaOH από HCl σε υδατικό διάλυμα
 $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ δηλαδή $OH^- + HCl \rightarrow H_2O + Cl^-$
 στην περίπτωση αυτή, γίνεται μεταφορά H^+ από το HCl στο OH^- και στη συνέχεια το H^+ δέχεται ζεύγος ηλεκτρονίων από το O του OH^- . (ερμηνεία παρόμοια με εκείνη των Arrhenius, Brønsted-Lowry και Lewis).

2) Σύνθεση $CaCO_3$ από CaO και CO_2 σε άνυδρες συνθήκες
 $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)}$ δηλαδή $O^{-2} + CO_2 \rightarrow CO_3^{-2}$

στην περίπτωση αυτή το ανιόν O^{2-} μεταφέρεται στο CO_2 και προσφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων στο άτομο του C. (ερμηνεία παρόμοια με εκείνη των Lux-Flood).

3) Αντίδραση NH_3 με BCl_3 .
στην περίπτωση αυτή το N προσφέρει ζεύγος ηλεκτρονίων στο B.
(όπως στη θεωρία Lewis).



Παρατήρηση:

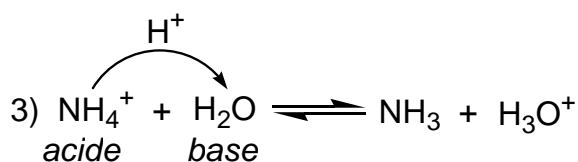
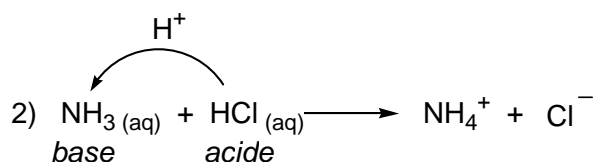
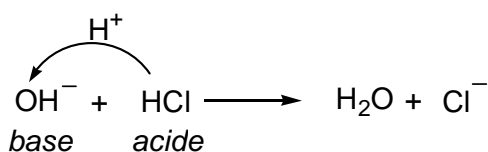
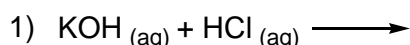
Με τον ορισμό αυτόν δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως οξεοβασική, η συμπεριφορά των αντιδρόντων στις παρακάτω περιπτώσεις:

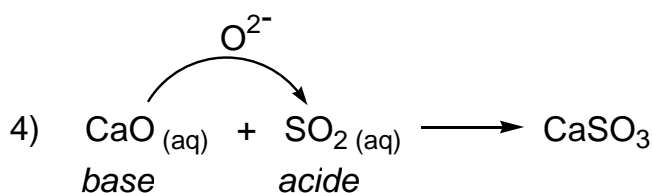
$SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$ και $Ca_{(s)} + S_{(s)} \rightarrow CaS_{(s)}$,
κατά τις οποίες η μετακίνηση των ηλεκτρονίων, και μάλιστα στην προκειμένη περίπτωση ζεύγους, γίνεται από στοιχείο με μικρότερη τιμή ηλεκτροαρνητικότητας, προς στοιχείο με μεγαλύτερη. Οι προαναφερθείσες δύο αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγικές και όχι μεταθετικές, όπως προβλέπει ο προαναφερθείς ορισμός.

ΟΙ ΠΟΙΟ ΣΥΝΗΘΙΣΜΕΝΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ

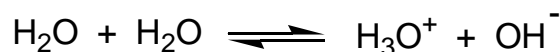
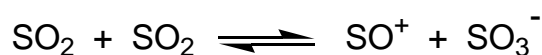
Στις περισσότερες των περιπτώσεων, σε υδατικά διαλύματα, σε αέρια φάση και σε άνυδρες συνθήκες, η εκδήλωση του όξινου και βασικού χαρακτήρα προκύπτει από τη μετακίνηση H^+ ή O^{2-} , μεταξύ δύο ουσιών. Στις περιπτώσεις αυτές, ως οξύ συμπεριφέρεται κάθε ουσία (μόριο ή ιόν) που δίνει H^+ ή που παίρνει O^{2-} , ενώ ως βάση συμπεριφέρεται κάθε ουσία που παίρνει H^+ ή κάθε ουσία που δίνει O^{2-} .

Παραδείγματα:





Σε τέτοια περίπτωση υπάγεται και η ερμηνεία της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κάποιων καθαρών υγρών ουσιών, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα.



ΑΝΤΙΔΙΑΣΤΟΛΗ ΜΕ ΤΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ-ΕΚΔΗΛΩΣΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ

Μετά από τον ορισμό της οξειδοασικής συμπεριφοράς, είναι σκόπιμο να γίνει προσθήκη και στον ορισμό της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς

Η εκδήλωση της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς προκύπτει με τη μετακίνηση ενός ή περισσοτέρων ηλεκτρονίων, από στοιχείο με μικρότερη τιμή ηλεκτροαρνητικότητας, προς στοιχείο με μεγαλύτερη. Το αποτέλεσμα της μετακίνησης αυτής είναι η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης.

Παραδείγματα:

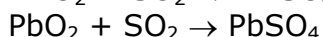
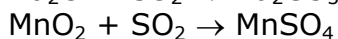
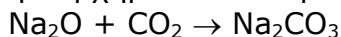


Η βασική καινοτομία του προταθέντος ορισμού για την οξειδοασική συμπεριφορά, συνίσταται στην προσθήκη της διευκρίνησης ότι η μετακίνηση του ζεύγους ηλεκτρονίων πρέπει να γίνεται από το ηλεκτροαρνητικότερο προς το ηλεκτροθετικότερο στοιχείο. Η μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων από στοιχείο με μικρότερη τιμή ηλεκτροαρνητικότητας προς στοιχείο με μεγαλύτερη, εντάσσεται στις περιπτώσεις οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς.

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

1. Ο ορισμός αυτός περιλαμβάνει τους προηγούμενους χωρίς μεγάλες ανατροπές αλλά με προσθήκες. **Στην πραγματικότητα πρόκειται για συμπλήρωση του ορισμού του Lewis.**

2. Σε ότι αφορά τον ήδη υπάρχοντα ορισμό της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς, δεν γίνεται κάποια ουσιαστική καινοτομία διότι η μεταβολή του αριθμού οξειδωσης, που αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα των αντιδράσεων αυτών, αποκλείει τη μετακίνηση ζεύγους ηλεκτρονίων, όπως αυτή αναφέρεται στον προταθέντα ορισμό της όξινης και βασικής συμπεριφοράς.
3. Διαχωρίζει σαφώς την οξεοβασική συμπεριφορά από την οξειδοαναγωγική.
4. Με το κριτήριο της μεταβολής του αριθμού οξειδωσης, μπορεί να γίνει διάκριση χημικών αντιδράσεων όπως οι παρακάτω:



Συγκεκριμένα οι δύο τελευταίες, παρ' όλων ότι είναι αντιδράσεις μεταξύ οξειδίου μετάλλου και οξειδίου αμετάλλου, είναι οξειδοαναγωγικές και επομένως συμπεραίνουμε ότι σ' αυτές δεν εκδηλώνεται οξεοβασική συμπεριφορά. Αυτό, σύμφωνα με τον προτεινόμενο ορισμό, μπορεί να διαπιστωθεί ακόμη και αν δεν γνωρίζουμε τη δομή των οξειδίων MnO_2 και PbO_2 με μόνο κριτήριο τη μεταβολή του αριθμού οξειδωσης.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brown LeMay Bursten. Chemistry the central science seventh edition.
2. Peter Atkins. General Chemistry. W.H. Freeman and Company, New York.
3. Γ. Μανουσάκη, Π. Ασλανίδη, Χ. Μπόλου. Αρχές Γενικής Χημείας.

Στο internet:

4. <http://www.chm.ulaval.ca/~chm19641/Notes/pertabc1/node55.html>
5. http://fr.encycarta.msn.com/encyclopedia_761562874/acides_et_bases.html
6. <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/Chem-History/Classic-Papers-Menu.html>
7. <http://www.chm.ulaval.ca/~chm19641/Notes/pertabc1/node60.html>