

## 4. Χημεία Υδατικών Διαλυμάτων

Ένας πολύ μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων λαμβάνει χώρα εντός υδατικών διαλυμάτων. Αυτό θα μπορούσε κάποιος να ισχυριστεί ότι είναι λογικό, αναλογιζόμενος ότι το νερό είναι ένα από τα κυρίαρχα συστατικά της γης και ταυτόχρονα ένα από τα άκρως απαραίτητα συστατικά για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη μας. Ποιες είναι όμως εκείνες οι ιδιότητες που προσδίδουν στο νερό αυτόν τον κυρίαρχο χαρακτήρα; Από χημική άποψη, η σπουδαιότητα του νερού έγκειται στην ύπαρξη ενός συνόλου μοναδικών ιδιοτήτων, που αποτελούν αντικείμενο διερεύνησης αυτού του κεφαλαίου μαζί με την αναλυτική περιγραφή των χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα εντός των υδατικών διαλυμάτων.

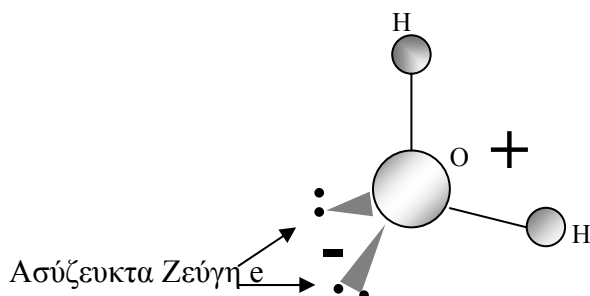
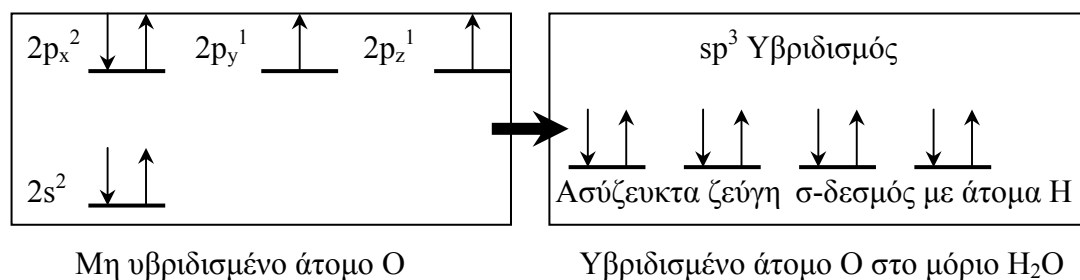
### 4.1. Η χημεία του νερού

Για την κατανόηση των δράσεων που λαμβάνουν χώρα εντός των υδατικών διαλυμάτων, είναι απαραίτητη η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του νερού που το καθιστούν μοναδικό διαλύτη και συνεπώς τη σπουδαιότερη των χημικών ενώσεων.

#### 4.1.1. Οι ιδιότητες του νερού

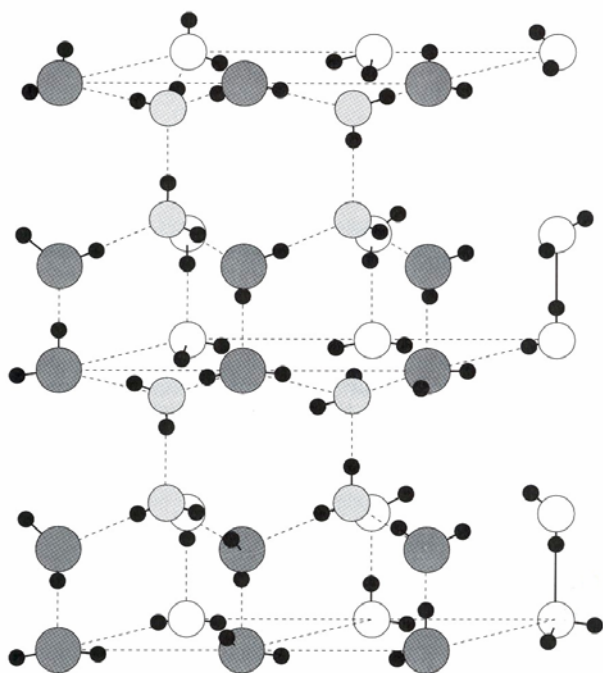
Το νερό ( $H_2O$ ) αποτελείται από απλά τριατομικά μόρια, αλλά η συμπεριφορά του είναι σύνθετη και, κατά κάποιο τρόπο, αρκετά διαφορετική από αυτή των άλλων ενώσεων. Οι μοναδικές ιδιότητες του νερού οφείλονται κυρίως στη μοριακή δομή του και στις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται εξαιτίας της. Τα ηλεκτρόνια σθένους στο άτομο του οξυγόνου καταλαμβάνουν τα  $2s$  και  $2p$  ατομικά τροχιακά, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1. Στο μόριο, όμως, του νερού λαμβάνει χώρα  $sp^3$ -υβριδισμός των ατομικών τροχιακών του οξυγόνου (βλέπε σχήμα 4.1) δημιουργώντας τέσσερα ισοδύναμα τροχιακά. Τα δύο από αυτά καταλαμβάνονται από ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων και τα άλλα δύο από τα ζεύγη ηλεκτρονίων που σχηματίζουν τους ομοιοπολικούς σ-δεσμούς με τα δύο άτομα του υδρογόνου. Γι' αυτό, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.1, η γεωμετρική δομή του μορίου του νερού μοιάζει με αυτή του τετραέδρου, όπου, φυσικά, το άτομο του οξυγόνου είναι το κεντρικό άτομο. Η δομή του μορίου του νερού δεν είναι κανονική τετραεδρική δομή, επειδή οι δύο ομοιοπολικοί σ-δεσμοί του οξυγόνου με τα άτομα υδρογόνου συμπίεζονται από τα δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα η γωνία  $H-O-H$  να είναι  $104.27^\circ$  αντί  $109.28^\circ$ , που είναι στο κανονικό τετράεδρο (βλέπε & 2.2.2.3).

Η παρουσία των δύο ασύζευκτων ζευγών ηλεκτρονίων στο μόριο του νερού σε συνδυασμό με την πολική φύση των δεσμών οξυγόνου – υδρογόνου (οι ηλεκτραρνητικότητες κατά Pauling H και O είναι 2.1 και 3.5 αντιστοίχως) καθιστούν το μόριο του νερού ισχυρά πολικό. Το αρνητικό φορτίο είναι συγκεντρωμένο στο άτομο του οξυγόνου προς τη μεριά των ασύζευκτων ηλεκτρονικών ζευγών και το θετικό φορτίο στον ενδιάμεσο χώρο ανάμεσα στα άτομα υδρογόνου (βλέπε σχήμα 4.1 και 2.14). Επομένως, ανάμεσα στα δίπολα μόρια του νερού αναπτύσσονται ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το θετικό μέρος των μορίων έλκει το αρνητικό μέρος των γειτονικών μορίων και ούτω καθεξής, δημιουργώντας μια παράταξη των μορίων στο χώρο (δυνάμεις διπόλου-διπόλου, βλέπε & 2.3.1). Εκτός του ανωτέρω είδους δυνάμεων, τα άτομα υδρογόνου στο μόριο του νερού έλκονται ισχυρά από τα άτομα οξυγόνου των γειτονικών μορίων σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου τόσο στην υγρή όσο και στη στερεά κατάσταση του νερού (βλέπε & 2.3.3). Κάθε άτομο οξυγόνου μπορεί να σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου, ένα για κάθε ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει.



**Σχήμα 4.1.** Γεωμετρική δομή μορίου νερού και υβριδισμός ατόμου οξυγόνου στο μόριο του νερού.

Στην υγρή κατάσταση, είναι απολύτως βέβαιο ότι υπάρχουν πάντα συμπλέγματα μορίων νερού, που οφείλουν την ύπαρξή τους στους δεσμούς υδρογόνου, σε ισορροπία με ελεύθερα μόρια νερού. Το δυναμικό μοντέλο που περιγράφει τη δομή του νερού στην υγρή κατάσταση στηρίζεται



**Σχήμα 4.2.** Κυψελοειδής δομή πάγου. Οι μικροί κύκλοι αντιστοιχούν στα μόρια υδρογόνου και οι μεγάλοι στα μόρια οξυγόνου. Τα τρία είδη μεγάλων κύκλων αντιστοιχούν σε τρεις ομάδες ατόμων οξυγόνου που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

στην ύπαρξη δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα σε συμπλέγματα μορίων διαφορετικού μεγέθους, που συνεχώς δομούνται και αποδομούνται και σε μονήρη μόρια νερού.

Στη στερεά κατάσταση (πάγος), τα μόρια νερού συγκρατούνται σε συγκεκριμένες θέσεις εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου. Κάθε άτομο οξυγόνου περιβάλλεται από τέσσερα άτομα υδρογόνου, δύο από τα οποία συνδέονται με ομοιοπολικούς σ-δεσμούς και δύο με δεσμούς υδρογόνου. Εξαιτίας αυτών των δεσμών, τελικά, κάθε άτομο οξυγόνου συνδέεται μέσω των ατόμων υδρογόνου με

τέσσερα άλλα άτομα οξυγόνου. Η επανάληψη αυτού του συμπλέγματος σε τρεις διαστάσεις δημιουργεί μια κυψελοειδή δομή στο χώρο με μεγάλα ανοίγματα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2. Επομένως, τα μόρια νερού στη στερεά κατάσταση καταλαμβάνουν περισσότερο όγκο από αυτόν που θα καταλάμβαναν στην περισσότερο άτακτη δομή της υγρής κατάστασης και γι' αυτό η πυκνότητα του πάγου είναι μικρότερη και ο πάγος επιπλέει στο νερό.

Τόσο οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου όσο και οι δυνάμεις που οφείλονται στους δεσμούς υδρογόνου επηρεάζουν σημαντικά τη δομή του νερού στις διάφορες φυσικές καταστάσεις και φυσικά επηρεάζουν τις ιδιότητές του, όπως το σημείο τήξης, τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης, το σημείο βρασμού, τη λανθάνουσα θερμότητα εξατμίσεως κλπ, οι οποίες συνοπτικά δίνονται στον πίνακα 4.1. Οι τιμές των θερμοτήτων τήξης και εξατμίσεως, όπως επίσης και των σημείων τήξης και βρασμού, είναι σχετικά υψηλότερες των αντίστοιχων τιμών των άλλων απλών μοριακών ενώσεων που δεν έχουν δεσμούς υδρογόνου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, για να σπάσουν τα συμπλέγματα και να ελευθερωθούν τα μόρια νερού από τις ισχυρές δυνάμεις που τα συνδέουν, είναι αναγκαία η σημαντική αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα σημεία βρασμού και τήξης, καθώς επίσης και οι λανθάνουσες θερμότητες τήξης και εξατμίσεως να εμφανίζουν αυξημένες τιμές σε σχέση με τις συνήθειες.

<b>Πίνακας 4.1. Ιδιότητες του νερού</b>	
Σημείο τήξης	0°C
Σημείο βρασμού (1 atm)	100°C
Πυκνότητα στους 0°C	0.9168g/cm <sup>3</sup> (πάγος), 0.9998g/cm <sup>3</sup> (υγρό)
Πυκνότητα στους 3.98°C	0.99997g/cm <sup>3</sup>
Πυκνότητα στους 25°C	0.99704g/cm <sup>3</sup>
Τάση ατμών στους 25°C	23.756 Torr
Τριπλό σημείο	0.01°C – 4.58 Torr
Διπολική ροπή	1.84 D
Επιφανειακή τάση στους 25°C	0.07197 N/m
Θερμοχωρητικότητα στους 25°C	75.2 J/K.mol
Θερμότητα σχηματισμού στους 25°C	-286 kJ/ mol
Θερμότητα τήξης στους 0°C	6.02 kJ/ mol
Θερμότητα εξατμίσεως στους 100°C	40.7 kJ/ mol

Καθώς ο πάγος λιώνει, δεν σπάνε όλοι οι δεσμοί υδρογόνου και γι' αυτό η κυψελοειδής δομή καταστρέφεται μερικώς. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει πάνω από τους 0°C, αρχίζουν σταδιακά να σπάνε περισσότεροι δεσμοί υδρογόνου, η δομή να γίνεται περισσότερο άτακτη, τα κενά να μικραίνουν, ο όγκος να μικραίνει και τελικά η πυκνότητα να αυξάνει και να παίρνει τη μέγιστη τιμή της στους 3.98°C. Πάνω από αυτήν τη θερμοκρασία επέρχεται διαστολή όγκου εξαιτίας της αυξημένης κινητικής ενέργειας των μορίων και έτσι η πυκνότητα του νερού μικραίνει. Αυτή η ιδιότητα, η βαθμιαία αύξηση της πυκνότητας του καθαρού νερού, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία από τους 0°C στους 3.98°C, δεν είναι συνηθισμένη για τα υγρά και είναι μοναδική για το νερό. Επιπλέον, σε αυτήν, ακριβώς, την ιδιότητα οφείλεται η ανάπτυξη υδρόβιων οικοσυστημάτων τόσο στις θάλασσες όσο και στα ποτάμια.

Η μοναδικότητα του νερού επεκτείνεται και σε άλλες ιδιότητες. Το νερό έχει τη μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα από όλα σχεδόν τα άλλα υγρά. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας το νερό των λιμνών και των θαλασσών μπορεί να απορροφήσει ή να απελευθερώσει μεγάλες ποσότητες θερμότητας με ταυτόχρονη μικρή μεταβολή στη θερμοκρασία του και επομένως, να ρυθμίσει τη

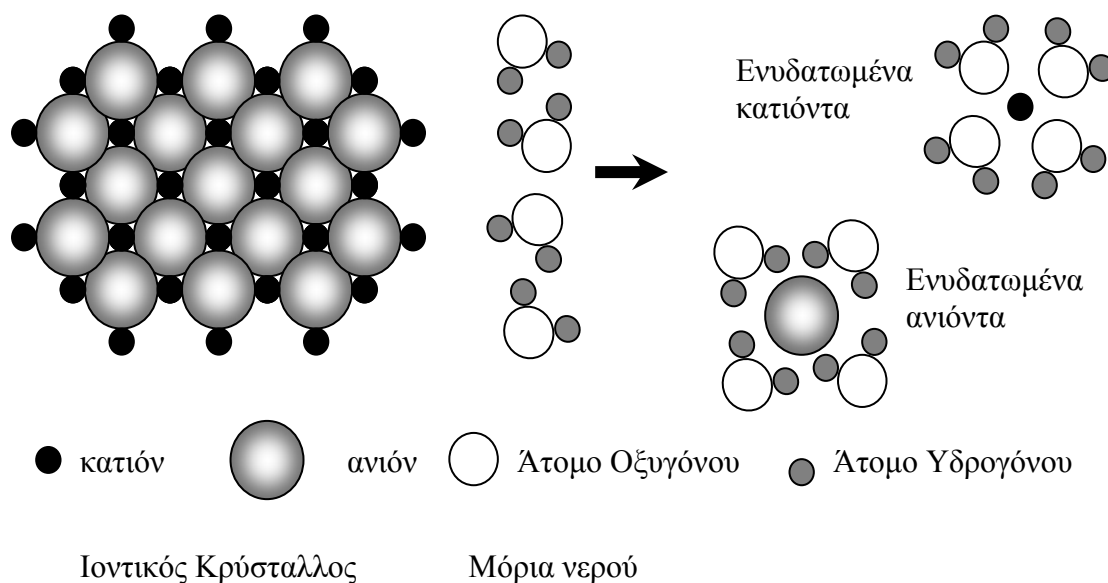
θερμοκρασία της ατμόσφαιρας και να επηρεάσει το τοπικό κλίμα. Δεν είναι, άλλωστε, τυχαίο ότι οι θερμότερες και οι ψυχρότερες περιοχές της γης βρίσκονται στην ενδοχώρα μακριά από μεγάλους όγκους νερού. Στο πίνακα 4.2 δίνονται διάφορες ασυνήθιστες ιδιότητες του νερού και εξηγείται η σπουδαιότητά τους για το περιβάλλον.

<b>Πίνακας 4.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες νερού και επίδρασή τους στο περιβάλλον</b>		
Ιδιότητα	Σύγκριση με κανονικά υγρά	Σπουδαιότητα
Θερμοχωρητικότητα	Πολύ υψηλή	Ρυθμίζει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, καλό μέσο για μεταφορά θερμότητας
Θερμότητα τήξης	Πολύ υψηλή	Σταθεροποιεί την υγρή κατάσταση
Θερμότητα εξάτμισης	Πολύ υψηλή	Ρυθμίζει το ισοζύγιο βροχόπτωσης-εξάτμισης
Επιφανειακή τάση	Πολύ υψηλή	Παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό σταγονιδίων στην ατμόσφαιρα, σε πολλές διεργασίες της φυσιολογίας που περιέχουν μεταφορά μάζας μέσω βιομεμβρανών και εν γένει σε όλα τα επιφανειακά φαινόμενα.
Διπολική ροπή	Πολύ υψηλή	Καθιστά το νερό πολύ καλό διαλύτη
Ιονισμός	Πολύ μικρός	Δημιουργεί ουδέτερο περιβάλλον παρέχοντας ταυτόχρονα μικρό αριθμό ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου.

#### 4.1.2. Το νερό ως διαλύτης

Η πολύ μεγάλη διπολική ροπή του μορίου του νερού το καθιστά έναν από τους καλύτερους διαλύτες και επομένως, ένα άριστο μέσο για τη μεταφορά ιόντων και μορίων στο περιβάλλον και σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Οι ουσίες που διαλύονται κυρίως στο νερό είναι ιοντικές και πολικές μοριακές ενώσεις. Ο μεγαλύτερος αριθμός των μη πολικών μοριακών ενώσεων δεν διαλύονται στο νερό σε μεγάλη έκταση.

Για να διαλυθεί μια ιοντική ένωση στο νερό, θα πρέπει η έλξη που ασκούν τα δίπολα μόρια του νερού στα ιόντα του ιοντικού στερεού να είναι ισχυρότερη από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των ιόντων του ιοντικού στερεού. Ο μηχανισμός διάλυσης των ιοντικών ενώσεων περιλαμβάνει δύο στάδια, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3. Στο πρώτο στάδιο έχουμε τη λύση της συνέχειας του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού, που οφείλεται στις ισχυρότατες έλξεις που ασκούν τα δίπολα μόρια του νερού στα ιόντα του στερεού. Η διεργασία αυτή, ως διεργασία διάσπασης χημικού δεσμού, είναι πάντα ενδόθερμη. Στο δεύτερο στάδιο έχουμε την προσέγγιση των μορίων νερού με τα ιόντα του στερεού, δηλαδή όλα τα ιόντα μέσα στο υδατικό διάλυμα περιβάλλονται από μόρια νερού (σχήμα 4.3). Τα θετικά ιόντα περιβάλλονται από μόρια νερού που τα προσεγγίζουν με το αρνητικό μέρος του διπόλου λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης, ενώ τα αρνητικά ιόντα περιβάλλονται πάλι από μόρια νερού, μόνο που η προσέγγιση εδώ γίνεται με το θετικό μέρος του διπόλου, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.3.



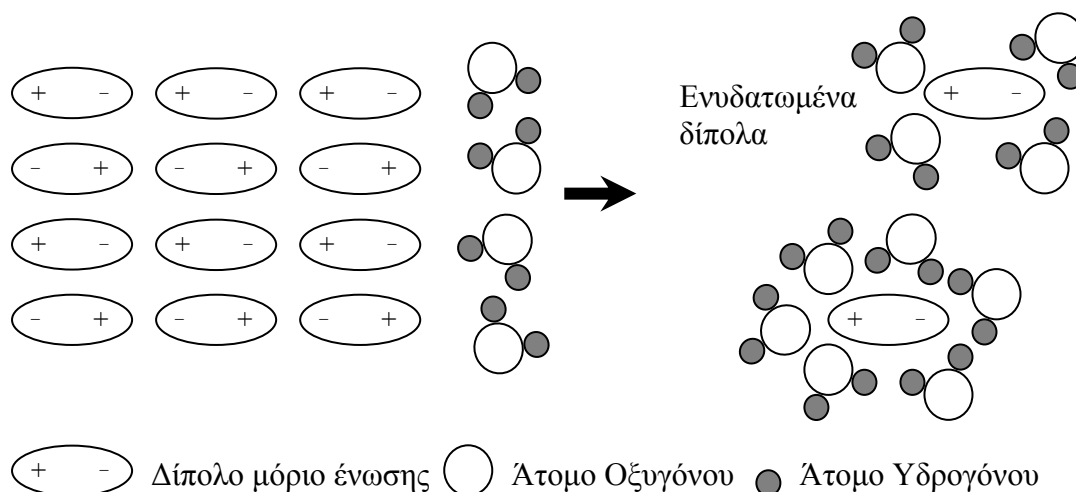
**Σχήμα 4.3.** Μηχανισμός διάλυσης ιοντικών ενώσεων στο νερό.

Η διεργασία αυτή ονομάζεται ενυδάτωση (hydration) και ως διεργασία σχηματισμού χημικού δεσμού (βλέπε & 4.3.5) είναι πάντα εξώθερμη. Ο αριθμός των μορίων νερού που περιβάλλουν κάθε ιόν εξαρτάται από το είδος του ιόντος, όπως αναλύεται διεξοδικά στην παράγραφο 4.3.5 περί σχηματισμού συμπλόκων ιόντων. Το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται κατά την ενυδάτωση των ιόντων ονομάζεται θερμότητα ενυδάτωσης ( $\Delta H^{\circ}_{\text{hydr}}$ ). Το μέγεθος της θερμότητας ενυδάτωσης των ιόντων εξαρτάται από το λόγο φορτίο ιόντος/μέγεθος ιόντος. Όταν ο λόγος αυτός μεγαλώνει, αυξάνει το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται κατά την ενυδάτωση των ιόντων, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3. Εξάρτηση θερμότητας ενυδάτωσης από το λόγο φορτίο/μέγεθος ιόντος			
Ιόν	Ιοντική ακτίνα	φορτίο /μέγεθος	$\Delta H^{\circ}_{\text{hydr}}$
F <sup>-</sup>	0.136nm	7.35	-483 kJ/mol
Γ	0.220nm	4.55	-273 kJ/mol
Li <sup>+</sup>	0.068nm	14.7	-543 kJ/mol
Mg <sup>2+</sup>	0.066nm	30.3	-1921 kJ/mol

Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό διάλυσης, η διάλυση των ιοντικών ενώσεων μπορεί να είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη διεργασία. Αυτό εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των θερμοτήτων των δύο επιμέρους σταδίων διάλυσης. Το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται ή απαιτείται για τη διάλυση μιας ένωσης ονομάζεται θερμότητα διάλυσης και εκφράζει τη μεταβολή ενθαλπίας κατά τη διάλυση ενός γραμμομορίου της ένωσης σε συγκεκριμένη ποσότητα νερού.

Οι πολικές μοριακές ενώσεις (π.χ. αιθανόλη) διαλύονται στο νερό μόνο εάν η συνολική έλξη μεταξύ των δίπολων μορίων της ένωσης και των δίπολων μορίων του νερού, δηλαδή το άθροισμα των δυνάμεων διπόλου ένωσης - διπόλου νερού και δεσμών υδρογόνου, είναι ισχυρότερη από την έλξη μεταξύ των διπόλων μορίων της μοριακής ένωσης. Ο μηχανισμός διάλυσης φαίνεται στο σχήμα 4.4.



Πολική μοριακή ένωση      Μόρια νερού

**Σχήμα 4.4.** Μηχανισμός διάλυσης πολικών μοριακών ενώσεων στο νερό.

Και στην περίπτωση των πολικών μοριακών ενώσεων παρατηρείται ενυδάτωση των πολικών μορίων που οδηγεί σε διάλυση των ενώσεων. Επιπλέον, εάν η ελκτική δύναμη που ασκούν τα μόρια του νερού στους δύο πόλους του μορίου της πολικής μοριακής ένωσης εξαιτίας της ενυδάτωσής τους είναι πάρα πολύ μεγάλη, τότε μπορεί να σπάσει ο ομοιοπολικός δεσμός που συγκρατεί τα άτομα στο μόριο της ένωσης και να δημιουργηθούν ενυδατωμένα ιόντα στο υδατικό διάλυμα. Αυτό είναι σύνηθες φαινόμενο για τις πολύ ισχυρά πολικές μοριακές ενώσεις, οι οποίες, όταν διαλύονται στο νερό, μετατρέπονται πλήρως σε ιόντα. Οι μετρίως ή ελαφρά πολικές μοριακές ενώσεις, όταν διαλύονται στο νερό μετατρέπονται μερικώς σε ιόντα, δηλαδή συνυπάρχουν στο διάλυμα ενυδατωμένα μόρια τους με ενυδατωμένα ιόντα που έχουν προκύψει από αυτά (βλέπε παράγραφο 4.2 περί οξέων και βάσεων).

Οι μη πολικές ενώσεις κατά κανόνα δεν διαλύονται στο νερό επειδή, τα μόρια του νερού έλκονται πολύ ισχυρά μεταξύ τους και σχεδόν καθόλου από τα μη πολικά μόρια της ένωσης και επομένως, δεν είναι δυνατόν να δράσει ο ανωτέρω μηχανισμός ενυδάτωσης των μορίων.

Έχει γίνει, λοιπόν, φανερό ότι, όταν μια ένωση διαλύεται στο νερό, είτε μετατρέπεται πλήρως ή μερικώς σε ιόντα είτε παραμένει υπό μορφή διαλυτωμένων μορίων. Στην πρώτη περίπτωση οι ενώσεις ονομάζονται ηλεκτρολύτες, διότι τα υδατικά τους διαλύματα άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ονομάζονται μη-ηλεκτρολύτες, επειδή αντίστοιχα τα υδατικά τους διαλύματα δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα, αφού δεν υπάρχουν φορείς, για να προκαλέσουν την αγωγή. Οι ηλεκτρολύτες, τέλος, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, στους ισχυρούς, που μετατρέπονται πλήρως σε ιόντα κατά τη διάλυση τους στο νερό (όλες οι ιοντικές ενώσεις και οι πολύ ισχυρά πολικές μοριακές ενώσεις) και στους ασθενείς, που μετατρέπονται μερικώς σε ιόντα. Η διεργασία της μετατροπής ηλεκτρολύτη σε ιόντα ονομάζεται διάσταση ηλεκτρολύτη και αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης στα παρακάτω κεφάλαια.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι δύο οικογένειες ενώσεων ξεχώρισαν ιστορικά στη χημεία, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων τους με το νερό, που έχουν ως αποτέλεσμα τα υδατικά τους διαλύματα να εμφανίζουν ξεχωριστές ιδιότητες. Αυτές δεν είναι άλλες από τις οικογένειες των

οξέων και των βάσεων που έπαιξαν και συνεχίζουν να παίζουν σημαντικό ρόλο στη χημεία των υδατικών διαλυμάτων.

### 4.1.3. Ιονισμός του νερού

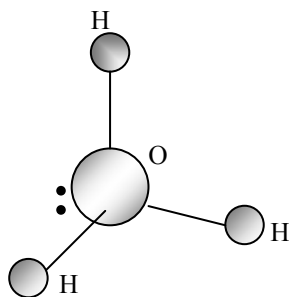
Πειράματα έχουν αποδείξει ότι ένας πολύ μικρός αριθμός ιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) και υδροξυλίου ( $OH^-$ ) υπάρχουν πάντα εντός του νερού σε υγρή κατάσταση. Τα ιόντα αυτά προέρχονται από το μερικό ιονισμό (διάσταση) του νερού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Στο καθαρό χημικά νερό και στους  $25^\circ C$ , μόνο το  $1.8 \times 10^{-7}\%$  των μορίων του νερού υφίσταται ιονισμό σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση. Τα ιόντα υδρογόνου είναι τα μικρότερα θετικά ιόντα σε μέγεθος. Έλκονται ισχυρά από το αρνητικό μέρος των διπόλων μορίων του νερού και γι' αυτόν το λόγο είναι αδύνατον να υπάρχουν στο νερό σε ελεύθερη κατάσταση. Στα υδατικά διαλύματα, τα ιόντα υδρογόνου απαντούν πάντα ισχυρά συνδεδεμένα μέσω χημικών δεσμών με ένα ή και περισσότερα μόρια νερού. Για το λόγο αυτόν, έχει εισαχθεί η έννοια του υδροξωνίου (hydronium)  $H_3O^+$ , για να δώσει έμφαση στη συσχέτιση του ιόντος υδρογόνου με τα μόρια νερού μέσα στα υδατικά διαλύματα. Σύμφωνα με αυτή την έννοια, ο ιονισμός του νερού περιγράφεται ως μια αντίδραση μεταφοράς ενός πρωτονίου από ένα μόριο νερού προς ένα γειτονικό του, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (4.2).



Το σχήμα του υδροξωνίου έχει τη γεωμετρική μορφή της τριγωνικής πυραμίδας, καθώς το ιόν υδρογόνου έχει σχηματίσει ημιπολικό δεσμό με το ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων που διαθέτει το άτομο του οξυγόνου στο μόριο του νερού, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5. Το μέγεθος του υδροξωνίου είναι περίπου ίσο με το μέγεθος του ιόντος καλίου  $K^+$  που αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα σε μέγεθος μονοατομικά ιόντα.

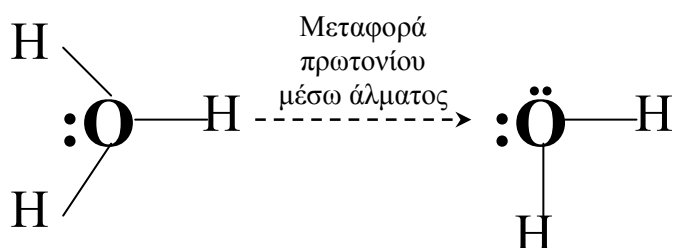


Σχήμα 4.5. Γεωμετρική δομή υδροξωνίου.

Στα υδατικά διαλύματα το ιόν υδροξωνίου περιβάλλεται πάντα από τέσσερα μόρια νερού. Τα τρία μόρια νερού είναι συνδεδεμένα μέσω δεσμών υδρογόνου με τα τρία άτομα υδρογόνου του υδροξωνίου, ενώ το τέταρτο μόριο είναι προσανατολισμένο προς το θετικά φορτισμένο ιόν με το αρνητικό μέρος του διπόλου του να έλκεται μέσω καθαρής ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ιόντος- διπόλου.

Τέλος, είναι γνωστό από πειραματικές μετρήσεις ότι οι αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν τα ιόντα υδρογόνου είναι ταχύτερες, πράγμα που σημαίνει ότι η κινητικότητα των ιόντων υδρογόνου

σε υδατικό διάλυμα είναι πάρα πολύ μεγάλη. Εάν, λοιπόν, στα υδατικά διαλύματα τα ιόντα υδρογόνου κινούνται μέσω των ιόντων υδροξωνίου, τότε η ταχύτητα τους θα έπρεπε να είναι περίπου ίδια με αυτήν των ιόντων καλίου με τα οποία έχουν παρεμφερές μέγεθος. Πειραματικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι τα ιόντα υδρογόνου κινούνται με σχεδόν διπλάσια ταχύτητα από αυτήν των ιόντων καλίου. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, έχει προταθεί ένας άλλος μηχανισμός κίνησης των ιόντων υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα. Σύμφωνα με αυτόν, τα ιόντα υδρογόνου κινούνται ταχύτερα μέσω αλμάτων ανάμεσα στο ιόν υδροξωνίου και σε γειτονικό μόριο νερού, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.6.



Σχήμα 4.6. Μηχανισμός μεταφοράς ιόντος υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα.

## 4.2. Θεωρίες περί οξέων και βάσεων

Οι πρώτες κατηγορίες ενώσεων που ομαδοποιήθηκαν είναι αυτές των οξέων και των βάσεων, επειδή οι ενώσεις αυτές μοιράζονται ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά στα υδατικά τους διαλύματα. Για παράδειγμα, τα διαλύματα των οξέων έχουν ξινή γεύση, αντιδρούν με δραστικά μέταλλα ελευθερώνοντας υδρογόνο, αλλάζουν το χρώμα των δεικτών και τέλος, οι όξινες ιδιότητες τους εξαφανίζονται κατά τις αντιδράσεις τους με τις βάσεις. Σε αντιδιαστολή με τα οξέα, τα διαλύματα των βάσεων έχουν πικρή γεύση και σαπυνοειδή αφή, αλλάζουν το χρώμα των δεικτών και τέλος, οι ιδιότητές τους εξαφανίζονται κατά τις αντιδράσεις τους με τα οξέα. Για τις δύο αυτές κατηγορίες ενώσεων έχουν αναπτυχθεί διαχρονικά διάφορες θεωρίες, που προσπαθούν να εξηγήσουν την προέλευση των μοναδικών ιδιοτήτων που τις χαρακτηρίζουν.

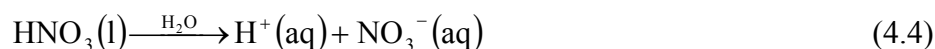
### 4.2.1. Θεωρία Arrhenius

Η πρώτη θεωρία περί οξέων και βάσεων αναπτύχθηκε από τον Svante Arrhenius το 1880. Αν και ο πρωταρχικός στόχος του Arrhenius ήταν η μελέτη του ιονισμού στα υδατικά διαλύματα, μέσα από την θεωρία του έγινε αντιληπτή για πρώτη φορά η συσχέτιση των όξινων και βασικών ιδιοτήτων των υδατικών διαλυμάτων με την ύπαρξη σε αυτά των ιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) και υδροξυλίου ( $OH^-$ ) αντιστοίχως. Σε ένα όξινο υδατικό διάλυμα η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτήν των ιόντων υδροξυλίου. Το αντίθετο συμβαίνει σε ένα βασικό ή αλκαλικό διάλυμα, όπου η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτήν των ιόντων υδρογόνου. Έτσι ο Arrhenius συνέδεσε τους ορισμούς του για τα οξέα και τις βάσεις με τη δυνατότητα απελευθέρωσης ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου σε ένα υδατικό διάλυμα, δηλαδή με δύο ιόντα, τα οποία προκύπτουν άμεσα από τον ιονισμό του νερού και υπάρχουν πάντα στα υδατικά διαλύματα.

Οξύ κατά Arrhenius είναι κάθε ουσία που περιέχει υδρογόνο και ελευθερώνει ιόντα υδρογόνου σε υδατικά διαλύματα. Τα συνήθη ισχυρά οξέα είναι όλα οξέα κατά Arrhenius. Πρόκειται για μοριακές ενώσεις που είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες και επομένως, δίστανται 100% στο νερό.



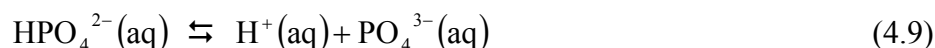
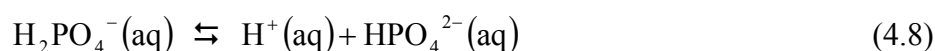
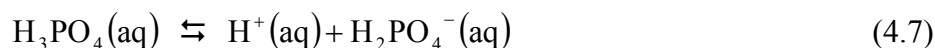
Μερικά από αυτά τα οξέα είναι μη-οξυγονούχα, όπως το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και άλλα οξυγονούχα, όπως το νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>).



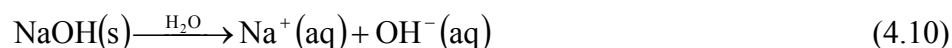
Πολλές μοριακές ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο είναι ασθενείς ηλεκτρολύτες, συνεπώς δίστανται μερικώς (<100%) παρέχοντας υδρογονοίοντα. Άρα, σύμφωνα με τη θεωρία Arrhenius, είναι ασθενή οξέα. Για παράδειγμα, το οξικό οξύ (CH<sub>3</sub>COOH) και το υδροκυάνιο (HCN) είναι ασθενή οξέα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Μερικά οξέα, όπως το θειικό (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και το φωσφορικό (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) περιέχουν στο μόριό τους περισσότερα από ένα άτομα υδρογόνου, τα οποία μπορούν να απελευθερωθούν σταδιακά στα υδατικά διαλύματα. Αυτά τα οξέα ονομάζονται πολυπρωτικά ή πολυβασικά (polyprotic) και δίστανται σε στάδια, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις για το φωσφορικό οξύ.



Βάση κατά Arrhenius είναι κάθε ουσία που περιέχει ιόντα υδροξυλίου και όταν διαλύεται στο νερό δίσταται πλήρως προς αυτά. Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, όλες οι βάσεις είναι ιοντικές ενώσεις που περιέχουν ιόντα υδροξυλίου, δηλαδή υδροξείδια των μετάλλων, άρα είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες. Τα ευδιάλυτα ή μετρίως διαλυτά υδροξείδια των μετάλλων, όπως αυτά των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών παρέχουν υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων υδροξυλίου στα υδατικά διαλύματα και γι' αυτό χαρακτηρίζονται πάντα ισχυρές βάσεις.



Η θεωρία του Arrhenius είναι πολύ απλή και αδυνατεί να διευρύνει την οικογένεια των οξέων και βάσεων με ενώσεις που δεν υπακούουν στους παραπάνω ορισμούς, παρ' όλο που αποδεδειγμένα τα υδατικά τους διαλύματα εμφανίζουν όξινες ή βασικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αμμωνία (NH<sub>3</sub>), τα υδατικά διαλύματα της οποίας εμφανίζουν βασικές ιδιότητες σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, ενώ δεν είναι ούτε ιοντική ένωση ούτε υδροξείδιο.

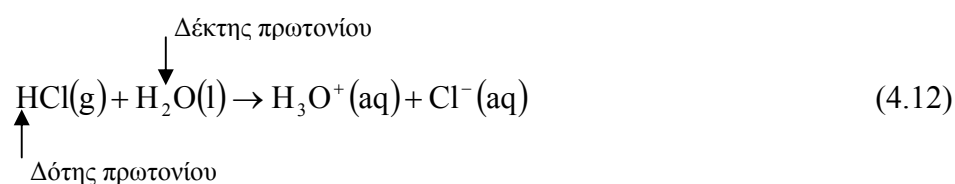


Η αμμωνία, λοιπόν, ανήκει στην οικογένεια των βάσεων και μάλιστα είναι η πιο διαδεδομένη, από άποψη χρησιμότητας, ασθενής βάση χωρίς, όμως, να αποτελεί βάση κατά Arrhenius. Γι' αυτόν, ακριβώς, το λόγο αναπτύχθηκαν διαχρονικά άλλες εναλλακτικές θεωρίες περί οξέων και βάσεων, σπουδαιότερες των οποίων είναι οι θεωρίες Brønsted-Lowry και Lewis.

#### 4.2.2. Θεωρία Brønsted-Lowry

Η θεωρία Brønsted-Lowry περί οξέων και βάσεων δίνει έμφαση στο ρόλο του πρωτονίου μελετώντας τις αντιδράσεις οξέων και βάσεων σαν αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

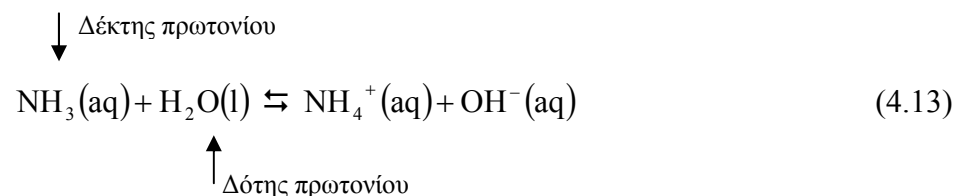
Οξύ κατά Brønsted-Lowry είναι κάθε μόριο ή ιόν που μπορεί να δράσει σαν δότης πρωτονίων. Στην αντίδραση διάλυσης του υδροχλωρίου σε νερό προς σχηματισμό του υδροχλωρικού οξέος, το HCl συμπεριφέρεται σαν οξύ, κατά Brønsted-Lowry, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Πράγματι, στην ανωτέρω αντίδραση (4.12) όλα τα μόρια του υδροχλωρίου δίνουν τα πρωτόνια τους στα μόρια νερού, τα οποία σχηματίζουν ιόντα υδροξωνίου. Επομένως, το HCl συμπεριφέρεται σαν οξύ, κατά Brønsted-Lowry. Γενικά, κάθε οξύ κατά Brønsted-Lowry, όταν χάνει ένα πρωτόνιο, σχηματίζει μια βάση που ονομάζεται συζυγής βάση του οξέος, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα:

<u>Οξύ</u>	$\rightarrow$	<u>Πρωτόνιο</u>	+	<u>Συζυγής βάση</u>
HCl	$\rightarrow$	H <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\rightarrow$	H <sup>+</sup>	+	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\rightarrow$	H <sup>+</sup>	+	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HNO <sub>3</sub>	$\rightarrow$	H <sup>+</sup>	+	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	$\rightarrow$	H <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\rightarrow$	H <sup>+</sup>	+	NH <sub>3</sub>

Βάση κατά Brønsted-Lowry είναι κάθε μόριο ή ιόν που μπορεί να δράσει σαν δέκτης πρωτονίων. Στην αντίδραση διάλυσης της αμμωνίας σε νερό, η NH<sub>3</sub> συμπεριφέρεται σαν βάση, κατά Brønsted-Lowry, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σύμφωνα με την αντίδραση (4.13), μερικά μόρια νερού αποβάλλουν πρωτόνια, τα οποία προσλαμβάνονται από μερικά μόρια αμμωνίας με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ως προϊόντα

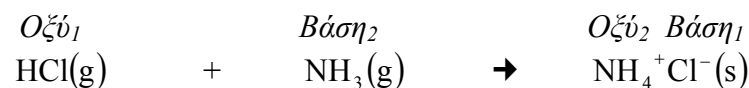
ίοντα αμμωνίου και υδροξυλίου. Συνεπώς, η  $\text{NH}_3$  συμπεριφέρεται σαν βάση κατά Brønsted-Lowry. Γενικά, κάθε βάση κατά Brønsted-Lowry, όταν προσλαμβάνει ένα πρωτόνιο, σχηματίζει το συζυγές της οξύ, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα:

<u>Βάση</u>		<u>Πρωτόνιο</u>		<u>Συζυγές οξύ</u>
$\text{OH}^-$	+	$\text{H}^+$	→	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{CN}^-$	+	$\text{H}^+$	→	$\text{HCN}$
$\text{CO}_3^{2-}$	+	$\text{H}^+$	→	$\text{HCO}_3^-$
$\text{HCO}_3^-$	+	$\text{H}^+$	→	$\text{H}_2\text{CO}_3$
$\text{NH}_3$	+	$\text{H}^+$	→	$\text{NH}_4^+$
$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{H}^+$	→	$\text{H}_3\text{O}^+$

Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι η θεωρία Brønsted-Lowry αντιμετωπίζει κάθε αντίδραση οξέος-βάσης ως μεταφορά πρωτονίων από το δότη προς το δέκτη πρωτονίων. Επομένως, για να συμπεριφερθεί μια ουσία σαν οξύ (δότης πρωτονίων), θα πρέπει να είναι παρούσα μια άλλη ουσία που θα γίνει δέκτης του πρωτονίου, δηλαδή μια βάση, και το αντίστροφο. Σε όλες, επομένως, τις αντιδράσεις οξέος-βάσης συμμετέχουν δύο ζευγάρια οξέος-βάσης σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry. Γενικά, το οξύ<sub>1</sub> δίνει ένα πρωτόνιο παράγοντας τη συζυγή του βάση<sub>1</sub>, και η βάση<sub>2</sub> παίρνει το πρωτόνιο παράγοντας το συζυγές της οξύ<sub>2</sub>, όπως φαίνεται παρακάτω.

<u>Οξύ<sub>1</sub></u>		<u>Βάση<sub>2</sub></u>		<u>Βάση<sub>1</sub></u>		<u>Οξύ<sub>2</sub></u>
$\text{HCl}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	→	$\text{Cl}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{HNO}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	→	$\text{NO}_3^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\text{NH}_4^+$	+	$\text{CO}_3^{2-}$	→	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCO}_3^-$
$\text{H}_3\text{O}^+$	+	$\text{OH}^-$	→	$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{NH}_3$	→	$\text{OH}^-$	+	$\text{NH}_4^+$

Μολονότι οι περισσότερες των αντιδράσεων οξέος-βάσης διεξάγονται σε υδατικά διαλύματα, η θεωρία Brønsted-Lowry είναι διευρυμένη συμπεριλαμβάνοντας στην κατηγορία των αντιδράσεων οξέος-βάσης κάθε αντίδραση μεταφοράς πρωτονίων. Έτσι, η αντίδραση αέριας αμμωνίας με αέριο υδροχλώριο προς σχηματισμό στερεού χλωριούχου αμμωνίου είναι μια αντίδραση που υπάγεται στο ανωτέρω γενικό σχήμα.



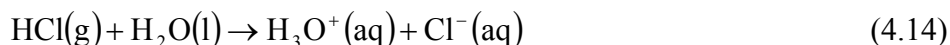
Στον πίνακα 4.4 δίνονται ορισμένα συνήθη ζευγάρια οξέος-βάσης καθώς και η σχετική ισχύς τους ως οξέα και βάσεις αντιστοίχως. Στον πίνακα 4.4 φαίνεται ότι υπάρχουν χημικές ενώσεις με επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά. Έτσι, το  $\text{H}_2\text{O}$  και η  $\text{NH}_3$  συμπεριφέρονται σαν οξέα, όταν βρίσκονται σε περιβάλλον με ισχυρότερες βάσεις ή σαν βάσεις, όταν βρίσκονται σε περιβάλλον με ισχυρότερα οξέα. Τα υδρογονούχα ανιόντα που έχουν προκύψει από τη διάσταση των πολυπρωτικών οξέων (όπως π.χ  $\text{HSO}_4^-$  ή  $\text{HS}^-$ ) εμφανίζουν επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά, δηλαδή δρουν είτε σαν δότες πρωτονίων είτε σαν δέκτες πρωτονίων.

Πίνακας 4.4. Ζεύγη συζυγών οξέων και βάσεων και σχετική ισχύς τους.					
		Οξέα	Βάσεις		
↑ <b>Α ύ ξ ι σ χ ύ ς ο ξ έ ων</b> ↓	<b>Ισχυρά Οξέα</b>  <b>100% Διάσταση</b>	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<b>Καμιά Αντίδραση σαν βάσεις</b>	<b>Α ύ ξ ι σ χ ύ ς β ά σ ε ων</b> ↓
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
		HI	I <sup>-</sup>		
		HBr	Br <sup>-</sup>		
		HCl	Cl <sup>-</sup>		
		HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
	<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>			
	<b>Ασθενή Οξέα</b>	CCl <sub>3</sub> COOH	Cl <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	<b>Ασθενείς Βάσεις</b>	
		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
		HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
		HF	F <sup>-</sup>		
		HCOOH	HCOO <sup>-</sup>		
	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>			
	<b>Πολύ Ασθενή Οξέα</b>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>Ισχυρότερες Ασθενείς Βάσεις</b>	
		H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		NH <sub>3</sub>			
HCN		CN <sup>-</sup>			
HS <sup>-</sup>		S <sup>2-</sup>			
<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>OH<sup>-</sup></b>			
NH <sub>3</sub>		NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<b>Ισχυρές Βάσεις</b>		
H <sub>2</sub>		H <sup>-</sup>			
CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>				

Επίσης, στον πίνακα 4.4 φαίνεται ότι τα ισχυρά οξέα έχουν πάντα πολύ ασθενείς συζυγείς βάσεις και το αντίστροφο, οι ισχυρές βάσεις έχουν πολύ ασθενή συζυγή οξέα. Γενικά, τα ασθενή οξέα έχουν, επίσης, ασθενείς συζυγείς βάσεις. Η ομάδα των ασθενών συζυγών βάσεων χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες, η μία εκ των οποίων περιλαμβάνει εκείνες τις ασθενείς βάσεις που είναι περισσότερο ισχυρές από τις άλλες.

Γενικά οι αντιδράσεις οξέος-βάσης κατά Brønsted-Lowry, σύμφωνα με το γενικό σχήμα “ $Oξ_1 + Β_2 = Β_1 + Οξ_2$ ” είναι το αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών δράσεων των δύο βάσεων ( $Β_2$  και  $Β_1$ ) για ένα πρωτόνιο. Εάν η αντίδραση αυτή θα οδηγηθεί σε πλήρη ολοκλήρωση ή θα φθάσει σε χημική ισορροπία, εξαρτάται από τη σχετική ισχύ των δύο βάσεων.

α) Εάν η  $Β_2$  είναι πολύ ισχυρότερη από τη  $Β_1$ , τότε τα πρωτόνια θα καταναλώνονται επιλεκτικά από τη  $Β_2$  και η αντίδραση θα οδηγηθεί σε ολοκλήρωση, δηλαδή δεν θα φθάσει ποτέ σε χημική ισορροπία. Χαρακτηριστικό είναι το παρακάτω παράδειγμα. Όταν το αέριο HCl διαλυθεί στο νερό υφίσταται πλήρη διάσταση σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



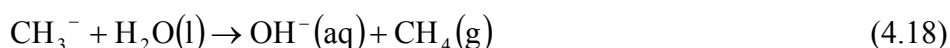
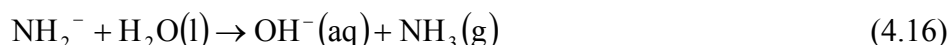
Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το νερό είναι πολύ ισχυρότερη βάση από τα ιόντα χλωρίου (πίνακας 4.4) και γι' αυτόν το λόγο στον ανταγωνισμό για τα πρωτόνια υπερισχύει πλήρως το H<sub>2</sub>O δεσμεύοντας όλα τα πρωτόνια.

β) Εάν η σχετική ισχύς των δύο βάσεων (*Βάση<sub>2</sub>* και *Βάση<sub>1</sub>*) είναι παραπλήσια, τα πρωτόνια δεν καταναλώνονται επιλεκτικά από τη μία εκ των δύο βάσεων και γι' αυτό η αντίδραση οδηγείται σε χημική ισορροπία. Εάν η *Βάση<sub>2</sub>* είναι ισχυρότερη από τη *Βάση<sub>1</sub>*, παρ' ότι και οι δύο είναι ασθενείς βάσεις, η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντίδραση διάλυσης υδροκυανίου στο νερό, όπου το υδροκυάνιο δίσταται μερικώς σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

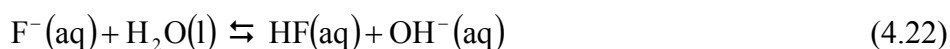
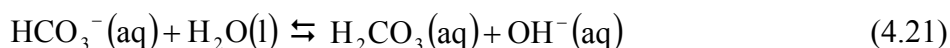
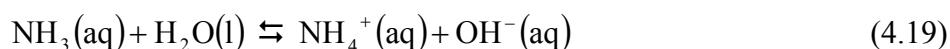


Η χημική ισορροπία είναι το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού δύο ασθενών βάσεων, του  $\text{H}_2\text{O}$  και του  $\text{CN}^-$ , για ένα πρωτόνιο. Από τον πίνακα 4.4 φαίνεται ότι το ιόν  $\text{CN}^-$  ανήκει στην ομάδα των ισχυρότερων ασθενών βάσεων και άρα είναι ισχυρότερη βάση από το  $\text{H}_2\text{O}$ . Επομένως, η ανωτέρω ισορροπία θα είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, δηλαδή η σταθερά διάστασης του  $\text{HCN}$  θα είναι πολύ μικρή ή ισοδύναμα η σταθερά υδρόλυσης των ιόντων  $\text{CN}^-$  (βλέπε παράγραφο 4.3.4) θα είναι μεγαλύτερη.

Σύμφωνα με τον πίνακα 4.4, οι βάσεις μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες συγκρίνοντας την ισχύ τους με αυτήν του  $\text{H}_2\text{O}$  και του ιόντος  $\text{OH}^-$ . Οι τρεις ανιονικές βάσεις που βρίσκονται παρακάτω από το ιόν υδροξυλίου στον πίνακα 4.4 είναι πολύ ισχυρότερες από τα ιόντα υδροξυλίου, άρα κερδίζουν στον ανταγωνισμό για το πρωτόνιο και γι' αυτό αντιδρούν αμέσως και πλήρως με το νερό σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι βάσεις που βρίσκονται πάνω από το ιόν του  $\text{OH}^-$  και κάτω από το  $\text{H}_2\text{O}$  είναι ασθενέστερες βάσεις από το ιόν  $\text{OH}^-$  αλλά αρκετά ισχυρές, ώστε να οδηγούν τις αντιδράσεις ανταγωνισμού για ένα πρωτόνιο με το ιόν  $\text{OH}^-$  σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτές οι βάσεις αντιδρούν με το νερό μερικώς φθάνοντας σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα:



Τέλος, οι βάσεις που βρίσκονται πάνω από το  $\text{H}_2\text{O}$  στον πίνακα 4.4 είναι τόσο ασθενείς, που, πρακτικά, δεν μπορούν να αποσπάσουν ένα πρωτόνιο από το νερό ή ισοδύναμα χάνουν στον ανταγωνισμό τους με το ιόν  $\text{OH}^-$  για ένα πρωτόνιο, το οποίο δεσμεύεται αποκλειστικά από το ιόν

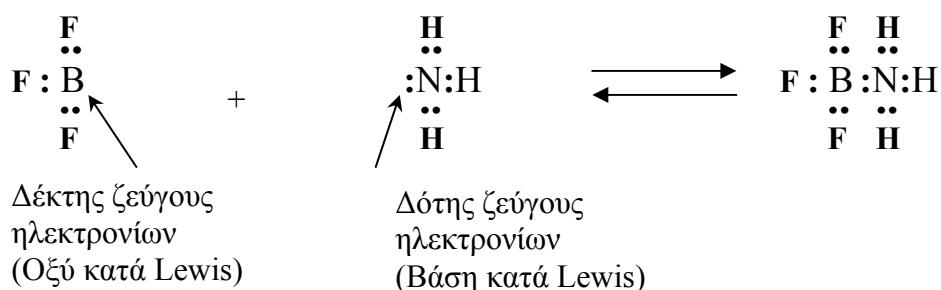
OH<sup>-</sup>. Επομένως, τα ανιόντα πάνω από το νερό στον πίνακα 4.4 δεν εμφανίζουν, πρακτικά, βασικό χαρακτήρα και συνεπώς, δεν συμμετέχουν σε καμία αντίδραση σαν βάσεις.

### 4.2.3. Θεωρία Lewis

Η θεωρία Brønsted-Lowry αντιμετωπίζει τις αντιδράσεις οξέος-βάσης σαν αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων και ως εκ τούτου είναι η πλέον κατάλληλη για τη μελέτη της συμπεριφοράς των οξέων και βάσεων σε υδατικά διαλύματα. Πράγματι, στα υδατικά διαλύματα, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του νερού, οι αντιδράσεις ανάμεσα στα οξέα και τις βάσεις εμπιρεύουν πάντα τη μεταφορά πρωτονίων. Παρ' όλα αυτά, ένας μεγάλος αριθμός αντιδράσεων δεν περιλαμβάνει μεταφορά πρωτονίων. Οι αντιδράσεις, όμως, αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν ως αντιδράσεις οξέος-βάσης, επειδή μοιράζονται τα παρακάτω τέσσερα κοινά χαρακτηριστικά με τις ουσίες που έχουν ήδη ταξινομηθεί σαν οξέα και βάσεις, σύμφωνα με τις θεωρίες Brønsted-Lowry και Arrhenius.

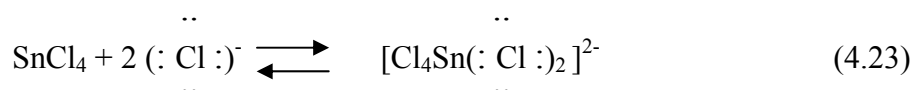
- Τα οξέα και οι βάσεις αντιδρούν ταχύτατα μεταξύ τους,
- Τα οξέα μπορούν να τιτλοδοτηθούν έναντι των βάσεων και το αντίστροφο χρησιμοποιώντας κάθε φορά τον κατάλληλο δείκτη για τον προσδιορισμό του σημείου ολοκλήρωσης της τιτλοδότησης,
- Κάθε οξύ και βάση αντικαθιστά ασθενέστερο οξύ ή βάση από μια χημική ένωση,
- Τα οξέα και οι βάσεις δρουν συχνά ως καταλύτες στις χημικές αντιδράσεις.

Σύμφωνα με αυτά τα χαρακτηριστικά, ο G.N. Lewis εισήγαγε ένα νέο ορισμό περί οξέων και βάσεων, ο οποίος δίνει έμφαση στο ρόλο των ηλεκτρονικών ζευγών και όχι στο ρόλο των πρωτονίων κατά τις αντιδράσεις οξέος-βάσης. Οξύ κατά Lewis είναι κάθε μόριο ή ιόν που μπορεί να δεχθεί ένα ή και περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Βάση κατά Lewis είναι κάθε μόριο ή ιόν που μπορεί να δώσει ένα ή και περισσότερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Το ζεύγος ηλεκτρονίων που προσφέρει η βάση στο οξύ δεν μεταφέρεται από το ένα σώμα στο άλλο, αλλά μοιράζεται ως κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων μεταξύ οξέος και βάσης. Για παράδειγμα, στην αντίδραση ανάμεσα σε τριφθοριούχο βόριο και αμμωνία στην αέρια φάση, η αμμωνία συμπεριφέρεται σαν βάση κατά Lewis, επειδή δρα ως δότης ζεύγους ηλεκτρονίων και το τριφθοριούχο βόριο συμπεριφέρεται σαν οξύ κατά Lewis, επειδή δρα ως δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων. Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός ενός ημιπολικού δεσμού ανάμεσα στα άτομα του βορίου και του αζώτου, όπως φαίνεται παρακάτω. Σύμφωνα με τη θεωρία Lewis, κάθε αντίδραση οξέος-βάσεως δεν είναι τίποτα άλλο παρά η παροχή ζεύγους ηλεκτρονίων από ένα άτομο προς σχηματισμό ημιπολικού δεσμού με ένα άλλο άτομο.

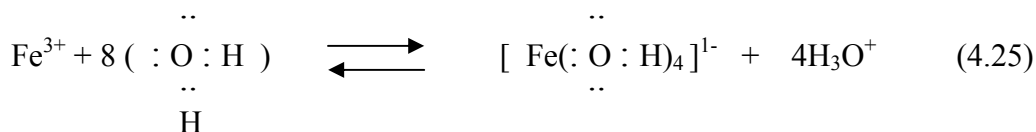
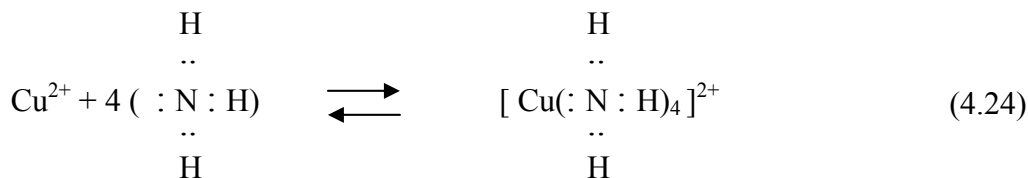


Το βόριο και το αργίλιο είναι μέταλλα που ανήκουν στην IIIa ομάδα του περιοδικού πίνακα (βλέπε στο κεφάλαιο 1, σχήμα 1.15) και διαθέτουν ενδιάμεσες τιμές ηλεκτραρνητικότητας με αποτέλεσμα ο χαρακτήρας των δεσμών που σχηματίζουν να μην είναι ούτε αμιγώς ετεροπολικός ούτε αμιγώς ομοιοπολικός. Τα άτομα αυτών των στοιχείων στις χημικές τους ενώσεις περιβάλλονται από 6 ηλεκτρόνια (τρία ηλεκτρονικά ζεύγη) στην εξωτερική τους στοιβάδα. Τα στοιχεία αυτά για να συμπληρώσουν την εξωτερική τους στοιβάδα με 8 ηλεκτρόνια, σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας, θα πρέπει να δεχτούν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, γεγονός που κάνει τις ενώσεις τους να συμπεριφέρονται σαν οξέα κατά Lewis, όπως φαίνεται στην ανωτέρω αντίδραση. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, οι ενώσεις του βορίου και του αργιλίου δρουν πολύ συχνά ως καταλύτες σε αρκετές χημικές αντιδράσεις, ακριβώς επειδή έχουν την ικανότητα να σχηματίσουν ενεργά ενδιάμεσα προϊόντα σχηματίζοντας προσωρινούς ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα στοιχεία.

Μέταλλα που έχουν κενά d τροχιακά, τα οποία μπορούν να καταληφθούν από ζεύγη ηλεκτρονίων, δηλαδή όλα τα στοιχεία μεταπτώσεως, συμπεριφέρονται σαν οξέα κατά Lewis, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα (αντίδραση 4.23):

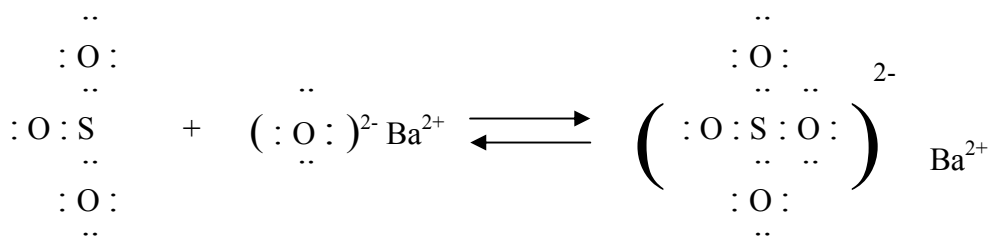


Γενικά, όλα τα κατιόντα μετάλλων στις αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων ιόντων ή συμπλόκων ενώσεων (βλέπε & 4.3.5) συμπεριφέρονται σαν οξέα κατά Lewis, επειδή διαθέτουν κενά d ή f τροχιακά, τα οποία μπορούν να δεχθούν ζεύγη ηλεκτρονίων, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα (αντιδράσεις 4.24 και 4.25). Στις αντιδράσεις αυτές οι υποκαταστάτες (ligands) συμπεριφέρονται σαν βάσεις κατά Lewis, διότι δρουν ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων.

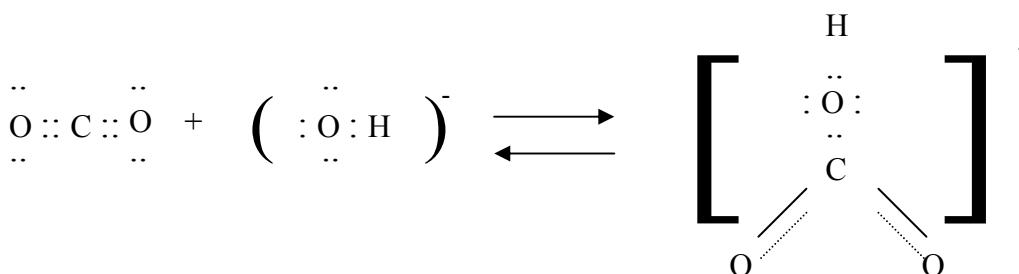


Η υδρόλυση των μεταλλοκατιόντων, όπως προκύπτει από το ανωτέρω παράδειγμα (αντίδραση 4.25), αποτελεί μια αντίδραση οξέος-βάσης κατά Lewis, όπου το ρόλο του οξέος παίζει το μεταλλοκατιόν που δρα ως δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων και το ρόλο της βάσης παίζει το μόριο νερού στο οποίο το άτομο οξυγόνου δρα ως δότης ζεύγους ηλεκτρονίων.

Οι αντιδράσεις ανάμεσα σε όξινα και βασικά οξείδια είναι αντιδράσεις οξέος-βάσης κατά Lewis, όπου πάντα το όξινο οξείδιο δρα σαν δέκτης και το βασικό οξείδιο σαν δότης ζεύγους ηλεκτρονίων, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα:



Η θεωρία Lewis είναι πολύ χρήσιμη στην οργανική χημεία, ιδιαίτερα σε εκείνες τις αντιδράσεις, όπου άτομα άνθρακα που έχουν έλλειψη ηλεκτρονίων δραουν ως δέκτες ζεύγους ηλεκτρονίων. Ένα άτομο άνθρακα έχει έλλειψη ηλεκτρονίων, όταν σχηματίζει δεσμό με ηλεκτραρνητικότερο άτομο εξαιτίας της ισχυρότερης έλξης του ζεύγους ηλεκτρονίων από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο ή όταν σχηματίζει πολλαπλό δεσμό με άλλο άτομο εξαιτίας της κατάστασης μεσομέρειας (resonance) στην οποία βρίσκεται, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα:



#### 4.2.3.1. Σκληρά και μαλακά οξέα

Όπως έχει προαναφερθεί, η θεωρία Lewis περί οξέων και βάσεων βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη χημεία των συμπλόκων ενώσεων, όπου το κεντρικό άτομο ή ιόν μετάλλου δρα πάντα σαν οξύ κατά Lewis και οι υποκαταστάτες σαν βάσεις κατά Lewis. Για τη μελέτη των αντιδράσεων των ενώσεων συναρμογής σημαντική είναι η ταξινόμηση των οξέων και βάσεων κατά Lewis σε “σκληρά” και “μαλακά” αντιδραστήρια (πίνακας 4.5), που έγινε αρχικά από τους Chatt και Ahlrand και γενικεύθηκε στη συνέχεια από τον Pearson.

Ο Pearson εισήγαγε τους όρους “σκληρά” και “μαλακά” οξέα και βάσεις που είναι όροι θερμοδυναμικοί και αναφέρονται στη σταθερότητα των προϊόντων που σχηματίζονται μεταξύ των οξέων και των βάσεων. Γενικά, τα σκληρά οξέα και οι σκληρές βάσεις περιέχουν στο μόριο τους άτομο που δρα σαν δέκτης ή δότης ζεύγους ηλεκτρονίων και παρουσιάζει μικρή επιδεκτικότητα πολώσεως. Αυτό σημαίνει ότι ο χαρακτήρας των δεσμών που σχηματίζουν είναι περισσότερο μετατοπισμένος προς τη μεριά του ιοντικού δεσμού. Σε αντίθεση με τα ανωτέρω, τα μαλακά οξέα και οι μαλακές βάσεις περιέχουν στο μόριο τους άτομο που δρα σαν δέκτης ή δότης ζεύγους ηλεκτρονίων και παρουσιάζει μεγάλη επιδεκτικότητα πολώσεως πράγμα που σημαίνει ότι ο χαρακτήρας των δεσμών που σχηματίζουν είναι περισσότερο μετατοπισμένος προς τη μεριά του ομοιοπολικού δεσμού. Στην κατηγορία των μαλακών οξέων του πίνακα 4.5 απαντούν κατιόντα που έχουν  $d^{10}$  ή και  $d^{10}s^2$  ηλεκτρονική δομή και τα οποία εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη επιδεκτικότητα πολώσεως από τα κατιόντα με ηλεκτρονική δομή ευγενούς αερίου, τα οποία απαντούν στην κατηγορία των σκληρών οξέων.



<b>Πίνακας 4.5. Σκληρά και μαλακά οξέα και βάσεις κατά Pearson.</b>	
<b>Σκληρά οξέα</b>	<b>Σκληρές βάσεις</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>H^+, Li^+, Na^+, K^+</math>,</li> <li>➤ <math>Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}</math>,</li> <li>➤ <math>Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Cr^{3+},</math> <math>Co^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{3+},</math></li> <li>➤ <math>Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}</math>,</li> <li>➤ <math>VO_2^{2+}, VO^{2+}, MoO_3^{3+}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>H_2O, R_2O, ROH, RO^-, OH^-</math>,</li> <li>➤ <math>NH_3, RNH_2</math>,</li> <li>➤ <math>Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, CH_3COO^-</math>,</li> <li>➤ <math>SO_4^{2-}, CO_3^{2-}</math>,</li> <li>➤ <math>PO_4^{3-}</math></li> </ul>
<b>Ενδιάμεση τάξη οξέων</b>	<b>Ενδιάμεση τάξη βάσεων</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}</math>,</li> <li>➤ <math>Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}</math>,</li> <li>➤ <math>Cu^{2+}, Ru^{2+}, Os^{2+}</math>,</li> <li>➤ <math>Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>C_3H_5N</math> (Πυριδίνη)</li> <li>➤ <math>Br^-, N_3^-, NO_2^-</math></li> <li>➤ <math>SO_3^{2-}</math></li> </ul>
<b>Μαλακά οξέα</b>	<b>Μαλακές βάσεις</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>Me^0</math></li> <li>➤ <math>Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+</math>,</li> <li>➤ <math>Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}</math>,</li> <li>➤ <math>Tl^{3+}</math>,</li> <li>➤ <math>Pt^{4+}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <math>R_2S, RSH, R_3P, R_3As</math>,</li> <li>➤ <math>RS^-, I^-, SCN^-, CN^-</math>,</li> <li>➤ <math>H^-, R^-</math>,</li> <li>➤ <math>S_2O_3^{2-}</math></li> </ul>
Me = οποιοδήποτε μέταλλο, R = αλκύλιο	

Η “σκληρότητα” και η “μαλακότητα” ενός οξέος ή μιας βάσης εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- α. την επιδεκτικότητα πόλωσης του ιόντος, δηλαδή το μέτρο της παραμόρφωσης του ηλεκτρονικού νέφους του ιόντος από ένα ιόν με αντίθετο φορτίο. Όσο μεγαλώνει η επιδεκτικότητα πόλωσης τόσο αυξάνει η ικανότητα προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού από αυτό το ιόν και επομένως, τόσο περισσότερο μαλακώνει ο χαρακτήρας του οξέος ή της βάσης.
- β. την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου στο μόριο του οξέος ή της βάσης που δρα σαν δέκτης ή δότης ζεύγους ηλεκτρονίων. Αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας αυξάνει τη σκληρότητα του οξέος και της βάσης.
- γ. τους άλλους υποκαταστάτες που είναι ενωμένοι με το άτομο που δρα σαν δέκτης ή δότης ζεύγους ηλεκτρονίων. Ένα σκληρό οξύ γίνεται λιγότερο σκληρό, όταν ενωθεί με υποκαταστάτες που είναι μαλακές βάσεις και αντίστροφα.

Επιπλέον, ο Pearson διατύπωσε έναν εμπειρικό κανόνα που είναι γνωστός ως “Αρχή Pearson” ή κανόνας HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) σύμφωνα με τον οποίο “τα μαλακά οξέα προτιμούν τις μαλακές βάσεις και τα σκληρά οξέα προτιμούν τις σκληρές βάσεις”. Η εξήγηση αυτής της προτίμησης βρίσκεται στο γεγονός ότι τα σκληρά οξέα και οι σκληρές βάσεις σχηματίζουν μεταξύ τους ιοντικούς δεσμούς, ενώ τα μαλακά οξέα και οι μαλακές βάσεις σχηματίζουν μεταξύ τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτόν τον κανόνα, τα μεταλλικά ιόντα της κατηγορίας των σκληρών οξέων σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με υποκαταστάτες που ανήκουν στην κατηγορία των σκληρών βάσεων και περιέχουν άτομα δότες ηλεκτρονίων κυρίως των στοιχείων της πρώτης περιόδου του περιοδικού πίνακα (N, O, F). Τα μεταλλικά ιόντα της κατηγορίας των μαλακών οξέων σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με υποκαταστάτες που ανήκουν στην κατηγορία των μαλακών βάσεων και περιέχουν άτομα δότες ηλεκτρονίων κυρίως των στοιχείων της δεύτερης περιόδου του περιοδικού πίνακα (P, S, Cl). Στην ενδιάμεση τάξη απαντούν μεταλλικά ιόντα και υποκαταστάτες με ενδιάμεση συμπεριφορά.

Τέλος, δεν πρέπει να γίνεται σύγχυση ανάμεσα στις έννοιες “σκληρότητα” και “μαλακότητα” ενός οξέος ή μιας βάσης με την έννοια της ισχύος ενός οξέος και μιας βάσης, όπως αυτές θεμελιώθηκαν με τις θεωρίες Brønsted-Lowry και Lewis. Η έννοια της ισχύος εκφράζει την ικανότητα ενός οξέος και μιας βάσης να υφίστανται πλήρη ή μερική διάσταση ή ισοδύναμα την ικανότητα οι αντιδράσεις οξέος-βάσης να οδηγούνται σε ολοκλήρωση ή σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Σε αντίθεση, οι όροι “σκληρότητα” και “μαλακότητα” εκφράζουν την ικανότητα των μεταλλικών ιόντων να αντιδρούν με διάφορους υποκαταστάτες και να σχηματίζουν σταθερές σύμπλοκες ενώσεις.

### 4.3. Αντιδράσεις σε υδατικά διαλύματα

#### 4.3.1. Αυτοδιάσταση νερού

Το καθαρό νερό είναι μια πολύ ελαφρά ιονιζόμενη ουσία. Αυτό σημαίνει ότι δεν αποτελείται απλά από μόρια νερού αλλά περιέχει πάντα και πολύ μικρό αριθμό ιόντων υδροξωνίου και υδροξυλίου (βλέπε &4.1.3). Τα ιόντα αυτά σχηματίζονται εξαιτίας της αντίδρασης αυτοδιάστασης του νερού, που δεν είναι τίποτα άλλο παρά μια αντίδραση οξέος-βάσης ανάμεσα σε ένα μόριο νερού που δρα σαν οξύ κατά Brønsted-Lowry με ένα άλλο μόριο νερού που δρα σαν βάση κατά Brønsted-Lowry.



Η αντίδραση αυτοδιάστασης είναι μια χαρακτηριστική αντίδραση στην οποία μπορεί να συμμετέχουν μόνο χημικές ουσίες με επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά, δηλαδή ουσίες που δύνανται να δρουν σαν δότες και δέκτες πρωτονίων ταυτόχρονα. Ο ιονισμός του νερού είναι τόσο μικρός, ώστε μέσα σε ένα λίτρο νερού να υπάρχουν ένα ιόν υδροξωνίου και ένα ιόν υδροξυλίου για κάθε 555 εκατομμύρια μόρια νερού. Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι το νερό μπορεί να θεωρηθεί ως ένα χημικώς καθαρό υγρό, δηλαδή ως ένα υγρό που αποτελείται αποκλειστικά από ένα είδος μορίων, αυτό των μορίων του νερού. Επομένως, η γραμμομοριακή κατά όγκο συγκέντρωση του νερού (molarity, M) είναι σταθερή και ισούται με 55.5M, εφόσον ένα λίτρο νερού περιέχει 55.5 mol μορίων νερού.

#### 4.3.1.1. Συγκέντρωση και ενεργότητα χημικών ουσιών

Το γεγονός, ότι το νερό διαθέτει άριστες ιδιότητες ως διαλύτης, δεν επιτρέπει την εμφάνισή του στις εφαρμογές της χημείας ως χημικώς καθαρό νερό, δηλαδή ως ουσία αποτελούμενη από ένα μόνο είδος μορίων. Μιλώντας με χημική αυστηρότητα, χημικώς καθαρό νερό μπορεί να υπάρξει μόνο σε αέρια φάση, επειδή στην υγρή φάση, λόγω της αυτοδιάστασής του, πάντα εκτός των μορίων νερού συνυπάρχουν σε αυτό, έστω και σε απειροελάχιστο, ασήμαντο αριθμό ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου. Συνεπώς, στη χημεία υδατικών διαλυμάτων, πάντα μέσα στο νερό θα υπάρχουν σε μεγάλο ή σε μικρό βαθμό εν διαλύσει άλλα μόρια και ιόντα.

Η συνύπαρξη των άλλων μορίων ή ιόντων μέσα στο νερό ποσοτικοποιείται, όπως είναι γνωστό, με την έννοια της συγκέντρωσης, η οποία εκφράζει την ποσότητα των διαλυμένων ειδών (μορίων ή ιόντων) σε συγκεκριμένη ποσότητα νερού. Στην υδατική χημεία είναι συνηθισμένο να εκφράζεται η συγκέντρωση μιας ουσίας σε μονάδες “μοριακότητας κατά όγκο” ή “μοριακότητας κατά βάρος”. Η μοριακότητα κατά όγκο (M) εκφράζει την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας σε

γραμμομόρια (mol) ανά λίτρο διαλύματος. Η μοριακότητα κατά βάρος (m) εκφράζει την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας σε γραμμομόρια (mol) ανά 1000g νερού.

Είναι, όμως, συνηθισμένο φαινόμενο μια ουσία σε ένα υδατικό διάλυμα να δρα σαν να έχει συγκέντρωση άλλοτε μικρότερη και άλλοτε μεγαλύτερη από την πραγματική της συγκέντρωση στο διάλυμα. Αυτό το κατ' αρχάς παράδοξο γεγονός οφείλεται σε διάφορους λόγους, κυριότεροι των οποίων είναι οι παρακάτω:

- α) Το νερό έχει την ιδιότητα να ενυδατώνει με τα μόριά του τα ιόντα ή και τα πολικά μόρια των ουσιών που βρίσκονται διαλυμένα μέσα σε αυτό. Αυτό έχει σαν συνέπεια τα διαλυμένα ιόντα ή πολικά μόρια να βρίσκονται στο κέντρο ενός κελύφους που αποτελεί τη σφαίρα ενυδάτωσής τους. Έτσι αποκτούν πολύ μεγαλύτερο μέγεθος από το πραγματικό τους με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ελεύθερη κίνησή τους και να επηρεάζεται η δραστηριότητά τους. Όταν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας είναι μικρή, τότε τα μόρια του νερού επαρκούν να διαλυτώσουν πλήρως όλα τα μόρια ή ιόντα της ουσίας. Κατά συνέπεια η δραστηριότητα της ουσίας μικραίνει, δηλαδή συμπεριφέρεται σαν να έχει συγκέντρωση μικρότερη της πραγματικής της. Όταν όμως η συγκέντρωση της ουσίας φθάσει σε ένα τέτοιο σημείο, ώστε όλα τα μόρια νερού να είναι δεσμευμένα στη σφαίρα ενυδάτωσης των διαλυμένων ιόντων ή πολικών μορίων, τότε για κάθε νέο μόριο ή ιόν που προστίθεται στο διάλυμα δεν υπάρχουν ελεύθερα μόρια νερού για να το ενυδατώσουν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την άμεση αποδόμηση της σφαίρας ενυδάτωσης των ιόντων ή πολικών μορίων, η οποία οδηγεί σε μια σταδιακή αύξηση της ενεργότητάς τους, που σε πάρα πολύ πυκνά διαλύματα μπορεί να γίνει πολλαπλάσια της αρχικής τους συγκέντρωσης. Για παράδειγμα η δραστηριότητα του LiBr σε υδατικό διάλυμά του με συγκέντρωση 0.1M είναι περίπου 0.08 M ενώ σε διάλυμά του με συγκέντρωση 20M είναι 485 φορές μεγαλύτερη από την πραγματική συγκέντρωσή του.
- β) Στα υδατικά διαλύματα συχνότατα έχουμε να κάνουμε με διαλυμένα ιόντα τόσο θετικά όσο και αρνητικά και μάλιστα προς χάριν της ηλεκτρικής ουδετερότητας των διαλυμάτων, το συνολικό θετικό φορτίο ισούται πάντα με το συνολικό αρνητικό φορτίο. Επειδή οι ηλεκτροστατικές έλξεις που αναπτύσσονται ανάμεσα σε ετερόνυμα φορτία είναι ισχυρές και μακράς εμβέλειας δυνάμεις, τα θετικά ιόντα περιβάλλονται πάντα από έναν αριθμό αρνητικών ιόντων και το αντίστροφο, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ελεύθερη κίνησή τους και να επηρεάζεται η δραστηριότητά τους. Τα φαινόμενα αυτά γίνονται εντονότερα, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυμένων ιόντων ή αυξάνεται το φορτίο των ιόντων, επειδή γίνονται ισχυρότερες οι ηλεκτροστατικές έλξεις. Για παράδειγμα, η δραστηριότητα του KCl σε υδατικό διάλυμά του με συγκέντρωση 0.06M είναι περίπου το 80% της συγκέντρωσής του (0.05 M), ενώ σε διάλυμά του με συγκέντρωση 0.6M είναι περίπου το 60% της συγκέντρωσής του (0.38M). Εάν αντί για KCl είχαμε διάλυμα CuSO<sub>4</sub>, το οποίο αποτελείται από δισθενή ιόντα, δηλαδή ιόντα με διπλάσιο φορτίο από αυτό των ιόντων του KCl, τότε σε διαλύματα ιδίων συγκεντρώσεων οι δραστηριότητες CuSO<sub>4</sub> είναι αρκετά μικρότερες. Πράγματι, σε διάλυμα CuSO<sub>4</sub> συγκέντρωσης 0.06M, η δραστηριότητα είναι περίπου το 20% της συγκέντρωσής του (0.012M), ενώ σε διάλυμα συγκέντρωσης 0.6M είναι περίπου το 5% της συγκέντρωσής του (0.03M).

Για να ποσοτικοποιηθεί η δραστηριότητα μιας ουσίας σε υδατικό διάλυμά της δημιουργήθηκε μια νέα έννοια, η έννοια της “ενεργότητας”. Είναι προφανές ότι η ενεργότητα (activity) και η συγκέντρωση (concentration) μιας ουσίας θα πρέπει να συνδέονται μεταξύ τους με μια απλή μαθηματική σχέση. Ο παράγοντας εκείνος, ο οποίος διορθώνει τη συγκέντρωση και προσδιορίζει την ενεργότητα, ονομάζεται συντελεστής ενεργότητας και η μαθηματική σχέση που διασυνδέει τα τρία αυτά μεγέθη είναι η παρακάτω:

$$\{i\} = a_i = \gamma_i \cdot [i] \quad (4.27)$$

όπου

$\{i\}$  ή  $a_i$  είναι η ενεργότητα της ουσίας  $i$ ,

$[i]$  είναι η πραγματική συγκέντρωση της ουσίας  $i$ ,

$\gamma_i$  είναι ο συντελεστής ενεργότητας της ουσίας  $i$  που είναι ένας αδιάστατος αριθμός.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι η μονάδα μέτρησης της ενεργότητας ταυτίζεται με αυτήν της συγκέντρωσης, εφόσον ο συντελεστής ενεργότητας είναι αδιάστατος αριθμός. Αν και αυτό δεν είναι απολύτως ορθό από την άποψη της θερμοδυναμικής, έχει σήμερα επικρατήσει στη χημεία να θεωρείται ότι η ενεργότητα έχει ίδιες διαστάσεις με τη συγκέντρωση. Χρησιμοποιώντας αυστηρά τη θερμοδυναμική, η ενεργότητα είναι αδιάστατο μέγεθος και γι' αυτό ο αυστηρός χημικός ορισμός της δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\{i\} = a_i = \gamma_i \cdot \frac{[i]}{[i]^o} \quad (4.28)$$

όπου  $[i]^o$  έχει διαστάσεις ίδιες με τη συγκέντρωση και αριθμητική τιμή ίση με την μονάδα. Ο όρος αυτός εισάγεται στην ανωτέρω εξίσωση απλώς για να μετατρέψει την ενεργότητα σε αδιάστατο μέγεθος και για να γεφυρώσει το χάσμα ανάμεσα στη θερμοδυναμική έννοια της ενεργότητας και σε αυτήν που χρησιμοποιείται ευρέως στη χημεία.

Η τιμή του συντελεστή ενεργότητας εξαρτάται από την κλίμακα στην οποία έχει εκφραστεί η συγκέντρωση. Δηλαδή, για το ίδιο διάλυμα άλλη θα είναι η τιμή του συντελεστή ενεργότητας, εάν η συγκέντρωση εκφραστεί σε μοριακότητα κατά όγκο, και άλλη, εάν η συγκέντρωση εκφραστεί σε μοριακότητα κατά βάρος ή σε γραμμομοριακό κλάσμα. Σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις ορισμού, όταν ο συντελεστής ενεργότητας είναι μικρότερος της μονάδας ( $\gamma_i < 1$ ), η ουσία  $i$  δρα σαν να έχει συγκέντρωση μικρότερη από την πραγματική της. Αυτή είναι η συνήθης περίπτωση στη χημεία υδατικών διαλυμάτων, όταν τα διαλύματα έχουν μικρή ή μέση συγκέντρωση (αραιά ή μετρίως πυκνά υδατικά διαλύματα). Στα πολύ πυκνά υδατικά διαλύματα ο συντελεστής ενεργότητας είναι μεγαλύτερος της μονάδας ( $\gamma_i > 1$ ) και η ουσία  $i$  δρα σαν να έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από την πραγματική της. Τέλος, στα πολύ αραιά υδατικά διαλύματα η τιμή του συντελεστή ενεργότητας προσεγγίζει πολύ στη μονάδα ( $\gamma_i = 1$ ), πράγμα που σημαίνει ότι η ουσία  $i$  έχει ενεργότητα που ισούται με την πραγματική της συγκέντρωση. Αυτή είναι μια ιδανική συμπεριφορά των υδατικών διαλυμάτων που, θεωρητικά, συμβαίνει μόνο στην εξιδανικευμένη περίπτωση των διαλυμάτων σε άπειρη αραιότητα.

Γενικά, ο συντελεστής ενεργότητας μιας ουσίας ή ενός ιόντος εξαρτάται από τα καταστατικά μεγέθη «θερμοκρασία» και «πίεση», καθώς επίσης και από το είδος της ουσίας και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η ιοντική ισχύς  $I$  του διαλύματος ορίζεται από την παρακάτω σχέση και είναι ένα μέγεθος που εκφράζει τη μέση ιοντική πυκνότητα μέσα σε ένα διάλυμα και άρα, αποτελεί μέτρο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σε αυτό.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (4.29)$$

όπου  $C_i$  είναι η συγκέντρωση του ιόντος  $i$  και  $z_i$  το φορτίο του ιόντος  $i$ .

Είναι φανερό από αυτόν τον ορισμό ότι τα ιόντα με μεγαλύτερο φορτίο επιβαρύνουν περισσότερο την ιοντική ισχύ του διαλύματος, φαινόμενο, που είναι λογικό, γιατί οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι εντονότερες καθώς το φορτίο αυξάνει. Όσο αυξάνει η ιοντική ισχύς, απομακρυνόμαστε από την εξιδανικευμένη κατάσταση των διαλυμάτων σε άπειρη αραιότητα, όπου η ιοντική ισχύς είναι μηδενική ( $I = 0$ ), και καθίσταται αναγκαία η χρησιμοποίηση των ενεργοτήτων αντί των συγκεντρώσεων για τη μελέτη των διαφόρων χημικών συστημάτων. Επομένως, η συμπεριφορά μιας ουσίας ή ενός ιόντος κατά τις χημικές αντιδράσεις καθορίζεται πλήρως από την ενεργότητα και όχι από την πραγματική τους συγκέντρωση.

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων έχουν αναπτυχθεί και αναπτύσσονται ακόμα πολλές θεωρίες. Η πρώτη, όμως, θεωρία που αναπτύχθηκε είναι αυτή των Debye-Hückel, η οποία αντιμετώπισε τα ιόντα ως σημειακά ηλεκτρικά φορτία μέσα σε ένα συνεχές διηλεκτρικό μέσο, δηλαδή το νερό. Η θεωρία αυτή, αν και δίνει καλές προβλέψεις για τους συντελεστές ενεργότητας σε πολύ αραιά υδατικά διαλύματα, αποκλίνει σημαντικά, καθώς αυξάνει η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων. Εξαιτίας αυτού του λόγου έχουν αναπτυχθεί άλλες ημι-εμπειρικές εξισώσεις, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.6, οι οποίες δίνουν καλύτερες προβλέψεις σε πυκνότερα διαλύματα. Ο θεωρητικός υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας αποτελεί ένα αντικείμενο αιχμής στη θερμοδυναμική και η εκτενής αναφορά σε αυτό ξεφεύγει από τους στόχους του παρόντος συγγράμματος.

Η παράμετροι  $A$  και  $B$  σε όλες τις εξισώσεις του ανωτέρω πίνακα 4.6 εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$A = 1.82 \times 10^6 (\epsilon T)^{-\frac{3}{2}} \quad (4.30)$$

$$B = 50.3 (\epsilon T)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.31)$$

όπου  $\epsilon$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του νερού, η οποία είναι επίσης συνάρτηση της θερμοκρασίας και  $T$  η απόλυτος θερμοκρασία σε Κ. Για το νερό στους 25°C, η τιμή της παραμέτρου  $A$  είναι 0.51 ενώ της παραμέτρου  $B$  είναι 0.33.

<b>Πίνακας 4.6. Εξισώσεις προσδιορισμού συντελεστών ενεργότητας ιόντων σε υδατικά διαλύματα.</b>		
Όνομα	Εξίσωση	Περιοχή ισχύος
Debye-Hückel	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$	$I < 10^{-2.3}$
Extended Debye-Hückel	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + B\alpha\sqrt{I}} \right]$	$I < 10^{-1.0}$
Güntleberg	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right]$	$I < 10^{-1.0}$
Davies	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - b' I \right]$	$I < 0.5$

Η παράμετρος  $\alpha$  που εμφανίζεται στην επεκτεταμένη Debye-Hückel εξίσωση εκφράζει το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων, μετρείται σε Å ( $10^{-10}$  m) και οι τιμές της αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Στον πίνακα 4.7 δίνεται η τιμή της παραμέτρου  $\alpha$  διαφόρων ιόντων.

Πίνακας 4.7. Αριθμητικές τιμές της παραμέτρου $\alpha$ για διάφορα ιόντα.	
Ιόν	$\alpha$
$\text{Ag}^+, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{OH}^-, \text{HS}^-, \text{I}^-$	3
$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{HCO}_3^-, \text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Na}^+, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}$	4
$\text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$	5
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	6
$\text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	8
$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	9

Συνήθως, η παράμετρος  $b'$  στην εξίσωση Davies παίρνει την τιμή  $b' = 0.2$ . Γενικά, όμως είναι μια παράμετρος, η τιμή της οποίας προσδιορίζεται για κάθε ιόν πειραματικά.

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας,  $\gamma_{\pm}$ , ενός ηλεκτρολύτη σε υδατικό διάλυμα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\gamma_{\pm}^{v_1+v_2} = \gamma_1^{v_1} \gamma_2^{v_2} \quad (4.32)$$

όπου  $\gamma_i$  είναι ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος  $i$  και  $v_i$  ο αριθμός γραμμοϊόντων του  $i$  ανά mol ηλεκτρολύτη.

Τέλος, ο συντελεστής ενεργότητας σε υδατικά διαλύματα των περισσοτέρων αφόρτιστων μορίων, όπως των  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  κλπ, μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω απλή σχέση, που ισχύει γενικά για ιοντική ισχύ ( $I$ ) μέχρι 5M.

$$\log \gamma_o = bI \quad (4.33)$$

όπου  $b$  είναι μία σταθερά που εξαρτάται από το είδος της ουσίας (αφόρτιστου μορίου), τα καταστατικά μεγέθη  $T$ ,  $P$  και τα άλλα ιόντα που συνυπάρχουν στο υδατικό διάλυμα. Η παράμετρος  $b$  συνήθως παίρνει θετικές τιμές αν και υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες λαμβάνει αρνητικές τιμές, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των μορίων οξικού οξέος σε υδατικό διάλυμα  $\text{KNO}_3$ , όπου η παράμετρος  $b$  παίρνει την τιμή  $-0.02$ . Τυπικές τιμές του  $b$  για το  $\text{CO}_2$  στους  $10^\circ\text{C}$  και την  $\text{NH}_3$  στους  $30^\circ\text{C}$  είναι 0.11 και 0.12 αντιστοίχως.

#### 4.3.1.2. Γινόμενο ιόντων νερού, $K_w$

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα μόρια του νερού αυτοδιίστανται, σύμφωνα με την παρακάτω απλοποιημένη αντίδραση διάστασης κατά Arrhenius, παράγοντας ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου.



Η σταθερά ισορροπίας  $K^\circ$  της ανωτέρω αντίδρασης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$K^{\circ} = \frac{\alpha_{H^+} \alpha_{OH^-}}{\alpha_{H_2O}} \quad (4.35)$$

Εάν ενσωματώσουμε την ενεργότητα του νερού στη σταθερά ισορροπίας  $K^{\circ}$  και αντικαταστήσουμε τις ενεργότητες των ιόντων σύμφωνα με την εξίσωση (4.27), τότε η ανωτέρω σχέση (4.35) παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-} [H^+] \cdot [OH^-] = K^{\circ} \alpha_{H_2O} = K_w^{\circ} \quad (4.36)$$

Ενσωματώνοντας πάλι τους συντελεστές ενεργότητας των ιόντων στη σταθερά  $K_w^{\circ}$ , προκύπτει το γινόμενο ιόντων νερού  $K_w$  (εξίσωση 4.37), που παίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία υδατικών διαλυμάτων.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \frac{K_w^{\circ} \alpha_{H_2O}}{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}} = \frac{K_w^{\circ}}{\gamma_{H^+} \gamma_{OH^-}} = K_w \quad (4.37)$$

Η ανωτέρω σχέση φανερώνει ότι σε κάθε υδατικό διάλυμα το γινόμενο των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου είναι σταθερό και ίσο με την ποσότητα  $K_w$  που ονομάζεται γινόμενο ιόντων νερού. Το γινόμενο ιόντων νερού  $K_w$  εξαρτάται, όπως φαίνεται από την εξίσωση (4.37), από:

- α.) τα καταστατικά θερμοδυναμικά μεγέθη «θερμοκρασία» και «πίεση», πράγμα που επιβάλλει η εξάρτηση του  $K_w$  από το  $K^{\circ}$  που είναι η θερμοδυναμική σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης αυτοδιάστασης του νερού.
- β.) τη σύσταση του υδατικού διαλύματος, δηλαδή από την ιοντική ισχύ του, πράγμα που επιβάλλει η εξάρτηση του  $K_w$  από την ενεργότητα του νερού και τους συντελεστές ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου.

Στο καθαρό χημικώς νερό, η ενεργότητα του νερού και οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου ισούνται με τη μονάδα. Σε αυτήν την περίπτωση, όπως φαίνεται από την εξίσωση (4.37), το  $K_w$  ισούται με το  $K_w^{\circ}$ . Στους 25°C και σε μηδενική ιοντική ισχύ το γινόμενο ιόντων νερού παίρνει την τιμή  $10^{-14}$ , σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w^{\circ} = K_w = 1.00 \times 10^{-14} \quad (4.38)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι από κάθε μόριο νερού που δίσταται παράγεται ένα ιόν υδρογόνου και ένα ιόν υδροξυλίου, συνάγεται ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου στο χημικώς καθαρό νερό είναι ίσες μεταξύ τους.

$$[H^+] = [OH^-] \quad (4.39)$$

Η ανωτέρω σχέση εξασφαλίζει ότι το χημικώς καθαρό νερό είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, όπως άλλωστε όφειλε να είναι, αφού το συνολικό θετικό φορτίο ισούται με το συνολικό αρνητικό φορτίο. Με άλλα λόγια, η ανωτέρω σχέση αποτελεί ένα ισοζύγιο ηλεκτρικών φορτίων εντός του χημικώς καθαρού νερού. Εισάγοντας την εξίσωση (4.39) στην εξίσωση (4.38) προκύπτει ότι η συγκέντρωση του κάθε ιόντος στο χημικώς καθαρό νερό ισούται με  $1.00 \times 10^{-7}$  M.

$$[H^+] = [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7} M \quad (4.40)$$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα ιόντα υδρογόνου προσδίδουν όξινες ιδιότητες, ενώ τα ιόντα υδροξυλίου προσδίδουν βασικές ιδιότητες σε ένα υδατικό διάλυμα, συνάγεται ότι στο χημικώς καθαρό νερό δεν υπερισχύει ούτε ο όξινος ούτε ο βασικός χαρακτήρας και επομένως, είναι χημικώς ουδέτερο. Εάν όμως η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα είναι μεγαλύτερη από  $1.00 \times 10^{-7} M$ , τότε το διάλυμα είναι όξινο, διότι βάσει της σχέσεως 4.38 η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου θα είναι μικρότερη από  $1.00 \times 10^{-7} M$ . Κατά αντίστοιχο τρόπο, ένα διάλυμα θα είναι βασικό ή αλκαλικό, εάν η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου σε αυτό είναι μεγαλύτερη από  $1.00 \times 10^{-7} M$ . Με άλλα λόγια, το γινόμενο ιόντων νερού μας εξασφαλίζει ότι η προσθήκη ιόντων υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα έχει ως συνέπεια τη μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξυλίου και το αντίστροφο. Η διαπίστωση αυτή βρίσκεται σε πλήρη αρμονία με την αρχή Le Chatelier, όταν, βέβαια, η τελευταία εφαρμόζεται στην ισορροπία της αντίδρασης (4.34).

#### 4.3.1.3. Δυναμικό υδρογόνου (pH) υδατικών διαλυμάτων

Το 1909 ο Δανός βιοχημικός S.P.L Sørensen σε δύο πολύ σπουδαίες εργασίες, που δημοσιεύθηκαν ταυτόχρονα στα γερμανικά και στα γαλλικά, θεμελίωσε την έννοια του δυναμικού υδρογόνου (**potential of Hydrogen** ή **pouvoir Hydrogene**) ως μέτρου για την αποτίμηση της οξύτητας ή αλκαλικότητας των υδατικών διαλυμάτων. Έτσι, λοιπόν, όρισε ότι το δυναμικό υδρογόνου ενός διαλύματος, το οποίο συμβόλισε με τα αρχικά pH, ισούται με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα, όπως φαίνεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση ορισμού του pH.

$$pH = -\log[H^+] \quad (4.41)$$

Στο χημικώς καθαρό νερό που αποτελεί ένα χημικώς ουδέτερο μέσο η συγκέντρωση υδρογονοϊόντων είναι  $1.00 \times 10^{-7} M$  στους  $25^\circ C$ , όπου το  $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ . Συνεπώς, σύμφωνα με τον ανωτέρω ορισμό, όταν η τιμή του pH είναι ίση με 7 το υδάτινο περιβάλλον εμφανίζει ουδέτερη συμπεριφορά.

$$pH = -\log[1.00 \times 10^{-7}] = -(-7) = 7 \text{ Ουδέτερο διάλυμα} \quad (4.42)$$

Κατ' επέκταση των ανωτέρω, στους  $25^\circ C$  ένα διάλυμα εμφανίζει όξινη συμπεριφορά, όταν η συγκέντρωση υδρογονοϊόντων είναι μεγαλύτερη από  $1.00 \times 10^{-7} M$ , άρα το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 7 ( $pH < 7$ ).

$$pH = -\log[H^+] \left\{ -\log[1.00 \times 10^{-7}] \right\} = -(-7) = 7 \text{ Όξινο διάλυμα} \quad (4.43)$$

Επίσης, ένα διάλυμα εμφανίζει αλκαλική ή βασική συμπεριφορά, όταν η συγκέντρωση υδρογονοϊόντων είναι μικρότερη από  $1.00 \times 10^{-7} M$ , άρα το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 7 ( $pH > 7$ ).

$$pH = -\log[H^+] \left\{ -\log[1.00 \times 10^{-7}] \right\} = -(-7) = 7 \text{ Βασικό διάλυμα} \quad (4.44)$$



Πρέπει να γίνει σαφές ότι τα ανωτέρω ισχύουν στους 25°C και μηδενική ιοντική ισχύ, όπου, πράγματι, το  $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ . Καθώς αυξάνει η ιοντική ισχύς και μεταβάλλεται η θερμοκρασία αλλάζει η τιμή του  $K_w$  και, προφανώς, αλλάζουν ελαφρώς τα όρια του όξινου και του αλκαλικού διαλύματος. Πράγματι, στους 50°C και μηδενική ιοντική ισχύ το  $K_w$  λαμβάνει την τιμή  $1.00 \times 10^{-13.26}$  και το υδατικό διάλυμα είναι ουδέτερο, όταν το pH = 6.63. Στους 25°C και ιοντική ισχύ 3M το  $K_w$  λαμβάνει την τιμή  $1.00 \times 10^{-14.18}$  και το υδατικό διάλυμα είναι ουδέτερο, όταν το pH = 7.1.

Αν και η έννοια της ενεργότητας ως θερμοδυναμικού μεγέθους, όπως εισήχθη από τον G.N. Lewis το 1907, ήταν γνωστή, όταν ο S.P.L. Sørensen εισήγαγε την έννοια του pH, ο τελευταίος προτίμησε να ορίσει το δυναμικό υδρογόνου βάσει της συγκέντρωσης των υδρογονοϊόντων στο διάλυμα. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αυτής ανέπτυξε ο ίδιος πρότυπες ηλεκτρομετρικές και χρωματομετρικές μεθόδους. Βέβαια, σημαντικό ρόλο σε αυτό έπαιξε το γεγονός ότι την περίοδο εκείνη (1909) δεν ήταν δυνατή η εκτίμηση της ενεργότητας ιόντων και μορίων. Αυτό κατέστη δυνατό μόλις το 1923, όταν οι Peter Debye και Erich Hückel ανέπτυξαν την θεωρία τους για τα ιοντικά διαλύματα μέσω της οποίας μπορούσε να γίνει εκτίμηση των συντελεστών ενεργότητας και άρα, υπολογισμός της ενεργότητας των ιόντων.

Σήμερα, έχει επικρατήσει παγκοσμίως ο ορισμός του δυναμικού υδρογόνου σε κλίμακα ενεργότητας, αφού είναι πλέον γνωστό ότι οι χημικές ουσίες και τα ιόντα δρουν στα υδατικά διαλύματα βάσει των ενεργοτήτων τους και όχι βάσει των συγκεντρώσεών τους. Σύμφωνα με αυτόν τον ορισμό, το δυναμικό υδρογόνου ενός διαλύματος, το οποίο επίσης συμβολίζεται με τα αρχικά pH, ισούται με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα, όπως φαίνεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση ορισμού:

$$\text{pH} = -\log(\alpha_{\text{H}^+}) = -\log\{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]\} \quad (4.45)$$

Σήμερα, εκτός του δυναμικού υδρογόνου σε κλίμακα ενεργότητας (pH) υπάρχει και η έννοια του δυναμικού υδρογόνου σε κλίμακα συγκέντρωσης (p<sub>c</sub>H), που κατ' ουσίαν ορίζεται όπως ακριβώς το δυναμικό υδρογόνου κατά Sørensen.

$$p_c H = -\log[H^+] \quad (4.46)$$

Το  $p_c H$  χρησιμοποιείται σήμερα για τον υπολογισμό του δυναμικού υδρογόνου σε υδατικά συστήματα σταθερής ιοντικής ισχύος ή και σε πολύ πυκνά διαλύματα, όπου οι συντελεστές ενεργότητας δεν μπορούν να υπολογιστούν με μεγάλη ακρίβεια. Ένα τέτοιο υδατικό σύστημα είναι το θαλασσίνο νερό.

Τέλος, τα δύο μεγέθη pH και p<sub>c</sub>H συγκλίνουν προς την ίδια τιμή στα πολύ αραιά υδατικά διαλύματα, όπου ο συντελεστής ενεργότητας τείνει προς τη μονάδα και άρα, πρακτικά, η ενεργότητα ταυτίζεται με τη συγκέντρωση.

### 4.3.2. Ιονισμός ασθενών οξέων και βάσεων

#### 4.3.2.1. Ιονισμός μονοβασικών ή μονοπρωτικών οξέων

Η ισχύς ενός μονοβασικού οξέος (HA) σε υδατικό διάλυμα μετρείται ανάλογα με το βαθμό με τον οποίο διίσταται ή ιονίζεται σύμφωνα με την παρακάτω γενική αντίδραση:



Η σταθερά ισορροπίας σε κλίμακα συγκέντρωσης αυτής της αντίδρασης ονομάζεται σταθερά διάστασης ή ιονισμού του οξέος, συμβολίζεται με το σύμβολο  $K_a$  και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.48)$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς  $K_a$ , τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα για την ίδια αρχική συγκέντρωση μονοπρωτικού οξέος. Η τιμή της σταθεράς  $K_a$  για τα ισχυρά οξέα είναι κατά πολύ μεγαλύτερη της μονάδας, πράγμα που σημαίνει ότι αυτά ιονίζονται πλήρως. Για τα ασθενή οξέα, η σταθερά  $K_a$  παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας. Για παράδειγμα στους  $25^\circ\text{C}$ , το  $K_a$  (HF) =  $6.50 \times 10^{-4}$  και το  $K_a$  (HCN) =  $6.20 \times 10^{-10}$ . Με απλή σύγκριση των τιμών της σταθεράς  $K_a$  προκύπτει ότι το υδροφθορικό οξύ και το υδροκυάνιο είναι ασθενή οξέα και μάλιστα το υδροκυάνιο είναι ασθενέστερο του υδροφθορικού οξέος. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τον πίνακα 4.4 αφού το μεν πρώτο ανήκει στην κατηγορία των πολύ ασθενών οξέων και το δεύτερο στην κατηγορία των ασθενών οξέων.

Για την ανωτέρω αντίδραση διάστασης του μονοπρωτικού οξέος μπορούμε να γράψουμε τη σταθερά χημικής ισορροπίας σε κλίμακα ενεργότητας ή θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού ( $K_a^\circ$ ) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$K_a^\circ = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} = K_a \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (4.49)$$

Από την εξίσωση (4.49) προκύπτει ότι οι δύο σταθερές ιονισμού  $K_a$  και  $K_a^\circ$  συνδέονται μεταξύ τους με μια απλή μαθηματική εξίσωση και, επιπλέον, ότι οι δύο σταθερές έχουν την ίδια τιμή σε πάρα πολύ αραιά υδατικά διαλύματα, όπου οι συντελεστές ενεργότητας τείνουν προς τη μονάδα.

Επειδή, όπως έχει προαναφερθεί, οι σταθερές διάστασης των ασθενών οξέων παίρνουν τιμές πολύ μικρότερες της μονάδας, συνηθίζεται να μη χρησιμοποιείται η σταθερά ιονισμού  $K_a$  αλλά ο αρνητικός δεκαδικός της λογάριθμος  $pK_a$ , που ορίζεται ως ακολούθως:

$$pK_a = -\log K_a \quad (4.50)$$

Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτόν τον ορισμό, όσο μικραίνει το  $K_a$ , δηλαδή όσο ασθενέστερο είναι το μονοπρωτικό οξύ, τόσο μεγαλώνει το  $pK_a$ .

Η σταθερά χημικής ισορροπίας σε κλίμακα ενεργότητας ή θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού ( $K_a^\circ$ ) υπολογίζεται πάντα σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C}$  και στην υποθετική κατάσταση ενός διαλύματος σε άπειρη αραιότητα, δηλαδή σε ένα υδατικό διάλυμα μηδενικής ιοντικής ισχύος, και δίνεται σε πίνακες για τα περισσότερα ασθενή οξέα. Μια μικρή συλλογή των θερμοδυναμικών σταθερών ιονισμού δίδεται στο Παράρτημα II. Η θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού ως θερμοδυναμικό

μέγεθος εξαρτάται μόνο από τα καταστατικά μεγέθη «θερμοκρασία» και «πίεση». Επομένως, όπως προκύπτει από την εξίσωση (4.49), η σταθερά διάστασης ή ιονισμού του οξέος σε κλίμακα συγκέντρωσης  $K_a$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η εξάρτηση από την ιοντική ισχύ προκύπτει με λογαρίθμηση της εξίσωσης (4.49) ως ακολούθως:

$$\log K_a^\circ = \log K_a + \log(\gamma_{H^+}) + \log(\gamma_{A^-}) - \log(\gamma_{HA}) \quad (4.51)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (4.51) και (4.50) προκύπτει η εξίσωση (4.52):

$$pK_a = pK_a^\circ + \log(\gamma_{H^+}) + \log(\gamma_{A^-}) - \log(\gamma_{HA}) \quad (4.52)$$

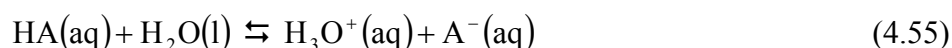
Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Davies από το πίνακα 4.6 για τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων και την εξίσωση (4.33) για τον προσδιορισμό του συντελεστή ενεργότητας των αδιάστατων μορίων του οξέος, προκύπτει η εξίσωση (4.53) που περιγράφει την εξάρτηση της σταθεράς ιονισμού  $K_a$  από την ιοντική ισχύ του διαλύματος.

$$pK_a = pK_a^\circ - 2 \cdot (0.51) \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) - bI \quad (4.53)$$

Ο % βαθμός ιονισμού ενός ασθενούς οξέος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$a(\%) = \frac{[H^+]}{[HA]_{\text{αρχικά}}} \times 100 \quad (4.54)$$

Πρέπει να αναφερθεί μια σημαντική διαφορά ανάμεσα στη σταθερά ιονισμού  $K_a^\circ$  και το βαθμό ιονισμού. Ενώ για ένα συγκεκριμένο οξύ η σταθερά ιονισμού  $K_a^\circ$  εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και την πίεση, ο βαθμός ιονισμού εξαρτάται, επιπλέον, και από την αρχική συγκέντρωση του οξέος. Γενικά, όσο αραιότερο είναι το διάλυμα του οξέος, τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός ιονισμού. Για παράδειγμα, διάλυμα οξικού οξέος 0.1M ιονίζεται σε ποσοστό 1.3%, ενώ δέκα φορές αραιότερο διάλυμα συγκέντρωσης 0.01M ιονίζεται σε ποσοστό 4.3%. Η μεταβολή του βαθμού ιονισμού με τη συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι άμεση συνέπεια της αρχής Le Chatelier. Εάν γραφεί η αντίδραση ιονισμού του ασθενούς οξέος σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry, τότε γίνεται φανερό ότι η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του ασθενούς ηλεκτρολύτη, που είναι ισοδύναμη με προσθήκη νερού στην ισορροπία της αντίδρασης (4.55), μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας προς τα δεξιά, δηλαδή αυξάνει το βαθμό ιονισμού του οξέος.

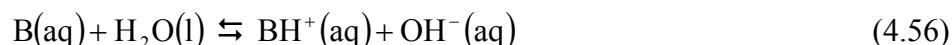


Πρέπει, όμως, να τονιστεί ότι η μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του ασθενούς ηλεκτρολύτη οδηγεί σε δραστηκή μείωση της οξύτητας του διαλύματος, λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου σε αυτό, παρ' όλο που ο βαθμός ιονισμού αυξάνεται. Με άλλα λόγια, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ασθενούς ηλεκτρολύτη στην οξύτητα είναι πολύ σημαντικότερη από αυτή στο βαθμό ιονισμού, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα:

Αρχική συγκέντρωση	Βαθμός ιονισμού	$[H^+]$	pH
0.10M	1.3%	$1.30 \times 10^{-3} M$	2.88
0.010M	4.3%	$4.30 \times 10^{-4} M$	3.36

#### 4.3.2.2. Ιονισμός ασθενών βάσεων

Ο ιονισμός μιας ασθενούς βάσης στο νερό περιγράφεται από την παρακάτω γενική αντίδραση:



Όπως στη περίπτωση των ασθενών οξέων, η ανωτέρω ισορροπία περιγράφεται από τη σταθερά διάστασης ή ιονισμού της βάσης ( $K_b$ ) και από τη θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού της ( $K_b^\circ$ ) που συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση (4.57).

$$K_b^\circ = \frac{\alpha_{BH^+} \alpha_{OH^-}}{\alpha_B} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \cdot \frac{\gamma_{BH^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_B} = K_b \cdot \frac{\gamma_{BH^+} \gamma_{OH^-}}{\gamma_B} \quad (4.57)$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς  $K_b$  ή της σταθεράς  $K_b^\circ$  τόσο ισχυρότερη είναι η βάση. Κατ' αντιστοιχία με την περίπτωση των οξέων, όσο μεγαλώνει το  $pK_b$  τόσο μικραίνει η ισχύς της βάσης. Μια μικρή συλλογή των σταθερών ιονισμού  $K_b^\circ$  δίδεται στο Παράρτημα II.

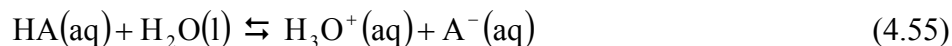
Οι ασθενείς βάσεις μπορεί να είναι μοριακές ενώσεις, όπως η αμμωνία  $NH_3$  και οι αμίνες  $RNH_2$  ή όπως συμβαίνει συνηθέστερα να είναι ανιονικές, δηλαδή ανιόντα που έχουν προέλθει από διάσταση οξέων.

Σε πλήρη αντιστοιχία με τα οξέα, όσο αραιότερο είναι το διάλυμα μιας βάσης τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός ιονισμού της. Όμως, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της βάσης στην αλκαλικότητα του διαλύματός της είναι πολύ σημαντικότερη από αυτή στο βαθμό ιονισμού της.

#### 4.3.2.3. Σχέση μεταξύ $K_a$ και $K_b$

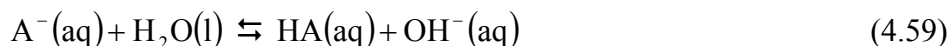
Σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry σε κάθε οξύ αντιστοιχεί μια συζυγής βάση και το αντίστροφο. Επομένως, μια μαθηματική σχέση θα πρέπει να συνδέει τη σταθερά ιονισμού  $K_a$  του οξέος με τη σταθερά ιονισμού  $K_b$  της συζυγούς του βάσης.

Για το οξύ  $HA$ , που δίσταται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, η σταθερά ιονισμού  $K_a$  δίνεται από τη σχέση (4.58).



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (4.58)$$

Η συζυγής βάση του οξέος HA είναι η ανιονική βάση  $A^-$ , που ιονίζεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η σταθερά ιονισμού  $K_b$  της συζυγούς βάσης  $A^-$  δίδεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (4.60)$$

Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη τις σχέσεις (4.58) και (4.60), προκύπτει η σχέση που συνδέει τη σταθερά ιονισμού  $K_a$  του οξέος με τη σταθερά ιονισμού  $K_b$  της συζυγούς του βάσης.

$$K_a \cdot K_b = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = [H^+][OH^-] = K_w \quad (4.61)$$

Συμπερασματικά, σε κάθε συζυγές ζεύγος οξέος-βάσης ισχύει ότι το γινόμενο των σταθερών ιονισμού  $K_a$  και  $K_b$  ισούται με το γινόμενο ιόντων νερού  $K_w$ . Η ανωτέρω σχέση, αφού ισχύει για μια οποιαδήποτε ιοντική ισχύ, θα ισχύει και για μηδενική ιοντική ισχύ. Συνεπώς, στους 25°C και άπειρη αραιώση ισχύει η παρακάτω σχέση ανάμεσα στις θερμοδυναμικές σταθερές  $K_a^\circ$ ,  $K_b^\circ$  και  $K_w^\circ$ :

$$K_a^\circ \cdot K_b^\circ = K_w^\circ \quad (4.62)$$

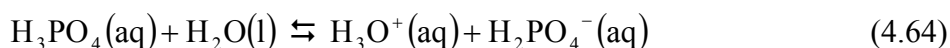
ή ισοδύναμα:

$$pK_a^\circ + pK_b^\circ = pK_w^\circ = 14 \quad (4.63)$$

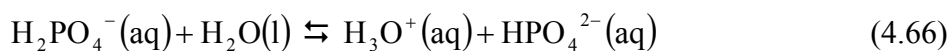
Γίνεται, λοιπόν, φανερό, ότι βάσει των σχέσεων (4.62) και (4.63) μπορούμε να υπολογίσουμε τη θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού ενός οξέος, εάν γνωρίζουμε τη θερμοδυναμική σταθερά ιονισμού της συζυγούς του βάσης και το αντίστροφο.

#### 4.3.2.4. Ιονισμός πολυβασικών ή πολυπρωτικών οξέων

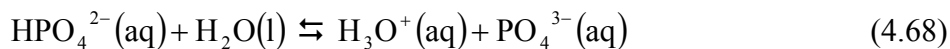
Τα πολυβασικά οξέα, όπως το  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$  κλπ, περιέχουν στο μόριο τους περισσότερα από ένα άτομα υδρογόνου, τα οποία μπορούν να υποστούν διάσταση. Συνεπώς, τα πολυβασικά οξέα δίστανται σε στάδια καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από τη δική του σταθερά ιονισμού ή διάστασης, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα που περιγράφει τη διάσταση του φωσφορικού οξέος:



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.50 \times 10^{-3} \quad (4.65)$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.60 \times 10^{-8} \quad (4.67)$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1.00 \times 10^{-12} \quad (4.69)$$

Είναι, γενικά, αποδεκτό ότι κάθε πρωτόνιο δίδεται δυσκολότερα από το προηγούμενο πρωτόνιο, γεγονός που αντανακλάται στις συνεχώς μειούμενες τιμές των σταθερών ιονισμού ή διάστασης. Πράγματι, πάντα ισχύει ότι  $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ . Αυτό οφείλεται, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο παραπάνω παράδειγμα, στο γεγονός ότι κατά το πρώτο στάδιο διάστασης του  $\text{H}_3\text{PO}_4$  έχουμε απόσπαση ενός πρωτονίου από ένα ουδέτερο μόριο (βλέπε την εξίσωση 4.64) ενώ στα επόμενα στάδια η απόσπαση πρωτονίου γίνεται από αρνητικά ιόντα ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  και  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) με συνεχώς αυξανόμενο φορτίο (βλέπε τις εξισώσεις 4.66 και 4.68) στα οποία τα πρωτόνια συγκρατούνται περισσότερο ισχυρά.

Η εξάρτηση των σταθερών ιονισμού από την ιοντική ισχύ του διαλύματος προσδιορίζεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, όπως στη περίπτωση των μονοβασικών οξέων (& 4.3.2.1). Παραδείγματος χάριν, για την πρώτη διάσταση του  $\text{H}_3\text{PO}_4$  η εξάρτηση δίνεται από την εξίσωση (4.70).

$$K_{a1}^o = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{\gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = K_{a1} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{\gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}} \Rightarrow$$

$$\log(K_{a1}^o) = \log(K_{a1}) + \log(\gamma_{\text{H}^+}) + \log(\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}) - \log(\gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}) \Rightarrow \quad (4.70)$$

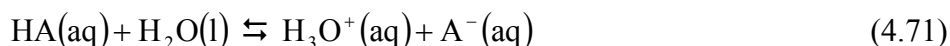
$$\text{p}K_{a1} = \text{p}K_{a1}^o - 2 \cdot (0.51) \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) - 0.11$$

Στην ανωτέρω εξίσωση, οι συντελεστές ενεργότητας των ιόντων υπολογίζονται με τη βοήθεια της εξίσωσης Davies (βλέπε το πίνακα 4.6), ενώ ο συντελεστής ενεργότητας των αδιάστατων μορίων του φωσφορικού οξέος με τη βοήθεια της εξίσωσης (4.33), όπου η τιμή της σταθεράς  $b$  είναι ίση με 0.1.

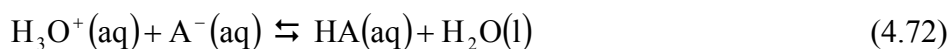
#### 4.3.2.5. Ρυθμιστικά διαλύματα

Σε πολλούς κλάδους της χημείας, ειδικότερα στον κλάδο της βιοχημείας, είναι πολύ σημαντικό να διατηρείται το pH του διαλύματος σχετικά σταθερό κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης που παράγει ή καταναλώνει ιόντα υδρογόνου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση των ρυθμιστικών διαλυμάτων. Ρυθμιστικό διάλυμα είναι κάθε διάλυμα που αντιστέκεται στις μεταβολές του pH, όταν μικρές ποσότητες οξέος ή βάσης προστίθενται σε αυτό ή όταν αυτό αραιώνεται. Κάθε υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος και της συζυγούς του βάσης ή ασθενούς βάσης και του συζυγούς της οξέος μπορεί να θεωρηθεί σαν ρυθμιστικό διάλυμα.

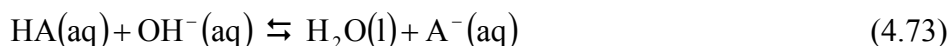
Ο τρόπος δράσης των ρυθμιστικών διαλυμάτων συνοψίζεται στο παρακάτω παράδειγμα (4.71) για ένα υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος (HA) και ιόντων της συζυγούς του βάσης ( $A^-$ ). Σε αυτό το διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία ανάμεσα στο ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση έχοντας στην ισορροπία σημαντικές ποσότητες τόσο από το οξύ HA όσο και από τα ιόντα της βάσης  $A^-$ .



Όταν γίνεται στο διάλυμα προσθήκη μικρής ποσότητας οξέος, στιγμιαία αυξάνει η συγκέντρωση των υδρογονοϊόντων και αφού υπάρχει επαρκής ποσότητα βάσης  $A^-$ , η ισορροπία της ανωτέρω αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα αριστερά σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Με άλλα λόγια, λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση ανάμεσα στη βάση  $A^-$  και την περίσσεια των πρωτονίων που προστέθηκαν:



Όταν γίνεται στο διάλυμα προσθήκη μικρής ποσότητας βάσης, στιγμιαία αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου και συνεπώς, μειώνεται αυτή των υδρογονοϊόντων διαταράσσοντας την ισορροπία της αντίδρασης (4.71). Εφόσον τώρα υπάρχει επαρκής ποσότητα οξέος HA, η ισορροπία της αντίδρασης (4.71) μετατοπίζεται προς τα δεξιά σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Με άλλα λόγια, λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση ανάμεσα στο οξύ HA και τα ιόντα του υδροξυλίου που προστέθηκαν:



Με αυτό το μηχανισμό, το ρυθμιστικό διάλυμα  $HA/A^-$  έχει την ικανότητα να απορροφά την επιπλέον οξύτητα ή αλκαλικότητα που εισάγεται σε αυτό μέσω των προσθηκών μικρών ποσοτήτων οξέος ή βάσεως και συνεπώς, να διατηρεί το pH του σχετικά σταθερό.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα δεν αντέχουν την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων οξέος ή βάσης. Μια τέτοια προσθήκη θα έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση, πρακτικά, όλης της ποσότητας της βάσης  $A^-$  ή του οξέος HA αντιστοίχως με άμεση συνέπεια να μη μπορούν να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις (4.72) ή (4.73) που προσδίδουν τη ρυθμιστική ικανότητα στο διάλυμα  $HA/A^-$ .

Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος  $HA/A^-$  καθορίζεται από το λόγο των συγκεντρώσεων του ζεύγους ασθενούς οξέος (HA) και της συζυγούς του βάσης ( $A^-$ ), όπως αναλυτικά φαίνεται στην εξίσωση (4.74).

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]} \quad (4.74)$$

Από την ίδια εξίσωση προκύπτει ότι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος δεν αλλάζει, όταν αυτό αραιώνεται, επειδή οι συγκεντρώσεις των HA και  $A^-$  μεταβάλλονται αναλογικά. Αυτό δεν είναι απολύτως σωστό, διότι η σταθερά ιονισμού  $K_a$  σε κλίμακα συγκέντρωσης εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος, δηλαδή από τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων ιόντων. Στην

πράξη, βέβαια, αυτές οι μεταβολές είναι πολύ μικρές μέσα σε ένα μεγάλο εύρος τιμών ιοντικής ισχύος και δεν τροποποιούν σημαντικά το pH.

Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος υπολογίζεται από την εξίσωση (4.74) με απλή λογαρίθμηση, όπως φαίνεται από την παρακάτω εξίσωση (4.75), γνωστή σαν εξίσωση Henderson - Hasselbalch.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.75)$$

Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι περισσότερο αποτελεσματικά, όταν οι συγκεντρώσεις των HA και A<sup>-</sup> είναι περίπου ίσες μεταξύ τους. Σε αυτήν την περίπτωση η τιμή του pH ταυτίζεται με αυτήν της pK<sub>a</sub>. Γενικά, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι οποιοδήποτε ρυθμιστικό διάλυμα ρυθμίζει καλύτερα το pH στην περιοχή του pK±1 μονάδες pH.

Αν και η ανωτέρω ανάλυση περί ρυθμιστικών διαλυμάτων στηρίχθηκε σε ένα υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος (HA) και ιόντων της συζυγούς του βάσης (A<sup>-</sup>), δεν χάνει τη γενικότητά της και μπορεί να εφαρμοστεί ακριβώς με τον ίδιο τρόπο σε ένα οποιοδήποτε ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς βάσης και του συζυγούς της οξέος.

Το πόσο καλό είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα, δηλαδή πόσο πολύ αντιστέκεται στις μεταβολές του pH, εξαιτίας της προσθήκης μικρών ποσοτήτων οξέος ή βάσης, καθορίζεται από τη ρυθμιστική χωρητικότητα (Buffer Capacity) ή αλλιώς το δείκτη ρυθμιστικής ικανότητας (Buffer Index), που εισήχθη ως έννοια από τον Van Slyke το 1922. Η ρυθμιστική χωρητικότητα εκφράζει την ποσότητα σε γραμμομόρια μιας ισχυρής βάσης που είναι αναγκαίο να προστεθεί σε ένα λίτρο του ρυθμιστικού διαλύματος για να του αυξήσει το pH κατά μία μονάδα. Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η ποσότητα, τόσο καλύτερο είναι το ρυθμιστικό διάλυμα. Από μαθηματική σκοπιά, η ρυθμιστική χωρητικότητα (β) ορίζεται μέσω της σχέσης (4.76):

$$\beta = \frac{\partial C_b}{\partial \text{pH}} \quad (4.76)$$

όπου C<sub>b</sub> είναι η συγκέντρωση της ισχυρής βάσης στο ρυθμιστικό διάλυμα.

Η ρυθμιστική χωρητικότητα (β) είναι πάντα θετικός αριθμός και έχει διαστάσεις συγκέντρωσης.

#### 4.3.2.6. Τιτλοδότηση οξέος και βάσης σε υδατικό διάλυμα

Πάρα πολύ συχνά προκύπτει η ανάγκη να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ενός οξέος ή μιας βάσης σε υδατικό διάλυμα. Μια μέθοδος με ευρεία εφαρμογή για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης οξέων και βάσεων είναι αυτή της τιτλοδότησης. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης ενός οξέος από μια βάση και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με τη μέτρηση του όγκου του διαλύματος του ενός αντιδρώντος, που απαιτείται, για να αντιδράσει πλήρως με συγκεκριμένη ποσότητα διαλύματος του άλλου αντιδρώντος. Κομβικό σημείο στον ανωτέρω υπολογισμό είναι ο προσδιορισμός του σημείου ισοδυναμίας (equivalence point), δηλαδή του σημείου εκείνου κατά το οποίο η ποσότητα του ενός αντιδρώντος έχει πλήρως εξουδετερώσει την ποσότητα του άλλου αντιδρώντος. Για την ανίχνευση του σημείου ισοδυναμίας χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες που ονομάζονται δείκτες. Οι δείκτες είναι συνήθως οργανικά μόρια, τα υδατικά διαλύματα των οποίων έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν το



χρώμα τους σε μια συγκεκριμένη περιοχή τιμών pH. Σε μια αντίδραση οξέος-βάσης, οι μεταβολές του pH είναι μικρές μέχρι το σημείο ισοδυναμίας. Από το σημείο αυτό και μετά μια πολύ μικρή προσθήκη οξέος ή βάσης προκαλεί μια μεγάλη και ταχεία μεταβολή στο pH. Η μεταβολή αυτή στο pH έχει ως συνέπεια την αλλαγή του χρώματος του δείκτη, ένδειξη που σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης, δηλαδή την πλήρη εξουδετέρωση του ενός αντιδραστηρίου από το άλλο. Γι' αυτόν το λόγο η εκλογή του δείκτη είναι πολύ κρίσιμη για την τιτλοδότηση και θα πρέπει πάντα το σημείο που σηματοδοτεί το τέλος της τιτλοδότησης (endpoint) να βρίσκεται πολύ κοντά στο σημείο ισοδυναμίας. Στον πίνακα 4.8 παρατίθενται οι συνηθέστεροι δείκτες και η περιοχή τιμών pH στην οποία λαμβάνει χώρα η αλλαγή του χρώματός τους.

<b>Πίνακας 4.8. Περιοχή λειτουργίας δεικτών για τιτλοδοτήσεις οξέων και βάσεων.</b>			
Δείκτης	Χρώμα σε μικρότερο pH	Περιοχή pH	Χρώμα σε μεγαλύτερο pH
Ιώδες του μεθυλίου	Κίτρινο	0-2	Ιώδες
Πράσινο Μαλαχίτου (όξινο)	Κίτρινο	0-1.8	Πράσινο-Μπλε
Κυανούν Θυμόλης (όξινο)	Κόκκινο	1.2-2.8	Κίτρινο
Κυανούν Βρωμοφαινόλης	Κίτρινο	3.0-4.6	Κύανο-ιώδες (Πορφυρό)
Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου	Κόκκινο	3.1-4.4	Κίτρινο-Πορτοκαλόχρουν
Πράσινο Βρωμοκρεσόλης	Κίτρινο	3.8-5.4	Μπλε
Ερυθρό του μεθυλίου	Κόκκινο	4.4-6.2	Κίτρινο
Ηλιοτρόπιο	Κόκκινο	4.5-8.3	Μπλε
Πορφυρούν βρωμοκρεσόλης	Κίτρινο	5.2-6.8	Κύανο-ιώδες (Πορφυρό)
Κυανούν Βρωμοθυμόλης	Κίτρινο	6.0-7.6	Μπλε
Ερυθρό φαινόλης	Κίτρινο	6.4-8.2	Κόκκινο
m-Ερυθρό κρεσόλης	Κίτρινο	7.6-9.2	Κύανο-ιώδες (Πορφυρό)
Κυανούν Θυμόλης (αλκαλικό)	Κίτρινο	8.0-9.6	Μπλε
Φαινολοφθαλείνη	Άχρωμο	8.3-10.0	Κόκκινο
Θυμολοφθαλείνη	Άχρωμο	9.3-10.5	Μπλε
Κίτρινο Αλιζαρίνης	Κίτρινο	10.1-11.1	Κόκκινο (μοβ ουδέτερο)
Πράσινο Μαλαχίτου (αλκαλικό)	Πράσινο	11.4-13.0	Άχρωμο
Τρίνιτροβενζόλιο	Άχρωμο	12.0-14.0	Πορτοκαλόχρουν

#### 4.3.2.6.1. Καμπύλες τιτλοδότησης

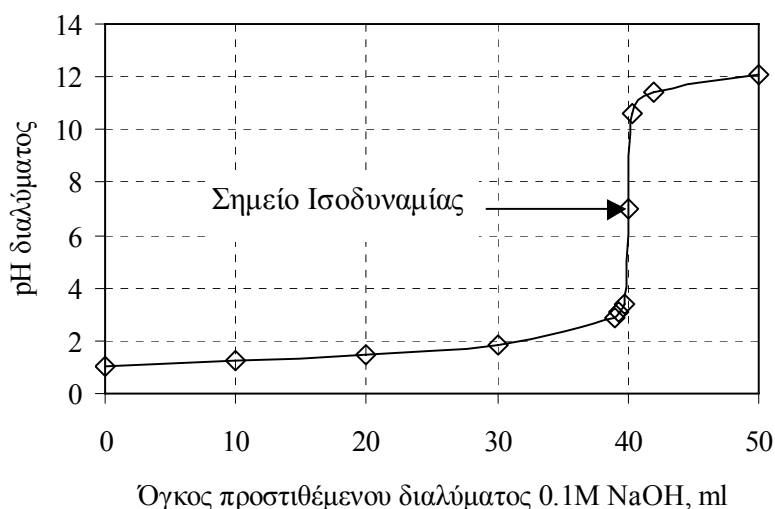
Οι καμπύλες τιτλοδότησης παρουσιάζουν γραφικά τις μεταβολές που υφίσταται το pH κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης ενός οξέος από μια βάση συναρτήσεως του όγκου του προστιθέμενου

οξέος ή βάσης. Η μορφή των καμπυλών τιτλοδότησης εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων αλλά και από την ισχύ των τιτλοδοτούμενων οξέων και βάσεων.

#### 4.3.2.6.1.1. Τιτλοδότηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Το pH του αρχικού διαλύματος πριν την προσθήκη της ισχυρής βάσης καθορίζεται από τη συγκέντρωση του ισχυρού οξέος στο διάλυμα. Καθώς γίνεται σταδιακή προσθήκη ισχυρής βάσης, μέρος του οξέος εξουδετερώνεται και το pH καθορίζεται πλήρως από τη συγκέντρωση του ισχυρού οξέος που δεν έχει ακόμα αντιδράσει με τη βάση. Στο σημείο ισοδυναμίας, δεν υπάρχει στο διάλυμα ούτε περίσσεια οξέος ούτε περίσσεια βάσης, γιατί αυτά έχουν πλήρως εξουδετερωθεί και το pH του διαλύματος είναι 7, καθοριζόμενο αποκλειστικά από την αυτοδιάσταση του νερού. Αυτό συμβαίνει γιατί οι συζυγείς ηλεκτρολύτες των ισχυρών οξέων και βάσεων είναι τόσο ασθενείς, που πρακτικά δεν δίνουν καμία αντίδραση στο υδατικό διάλυμα. Τέλος, υπεράνω του σημείου ισοδυναμίας, το pH του διαλύματος καθορίζεται από την περίσσεια της ισχυρής βάσης.

Η τυπική μορφή της καμπύλης τιτλοδότησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση για την τιτλοδότηση 40ml διαλύματος 0.1M HCl με διάλυμα 0.1M NaOH φαίνεται στο σχήμα 4.7.

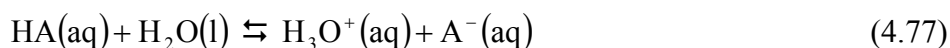


**Σχήμα 4.7.** Τυπική μορφή καμπύλης τιτλοδότησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση. (40ml διαλύματος 0.1M HCl με διάλυμα 0.1M NaOH)

Αφού το pH στο σημείο ισοδυναμίας είναι ίσο με 7, οι κατάλληλοι δείκτες για την τιτλοδότηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση είναι το ηλιοτρόπιο (litmus), το κυανούν βρωμοθυμόλης και το ερυθρό φαινόλης.

#### 4.3.2.6.1.2. Τιτλοδότηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση ή ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

Για να κατανοηθεί αυτή η περίπτωση τιτλοδότησης, χωρίς όμως να χυθεί η γενικότητα, θα μελετηθεί η υποπερίπτωση τιτλοδότησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση. Το pH του αρχικού διαλύματος πριν την προσθήκη της ισχυρής βάσης καθορίζεται από τη συγκέντρωση του ασθενούς οξέος στο διάλυμα και τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ιονισμού του (εξίσωση 4.77).

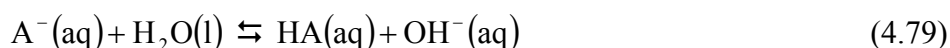


Καθώς γίνεται σταδιακή προσθήκη ισχυρής βάσης, μέρος του ασθενούς οξέος εξουδετερώνεται σταδιακά και το διάλυμα πλέον είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{HA}/\text{A}^-$  στο οποίο σταδιακά η συγκέντρωση του  $\text{HA}$  μικραίνει και του  $\text{A}^-$  αυξάνει. Το pH του διαλύματος προσδιορίζεται από την εξίσωση Henderson – Hasselbalch (βλέπε παράγραφο 4.3.2.5), που δίνεται παρακάτω.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.78)$$

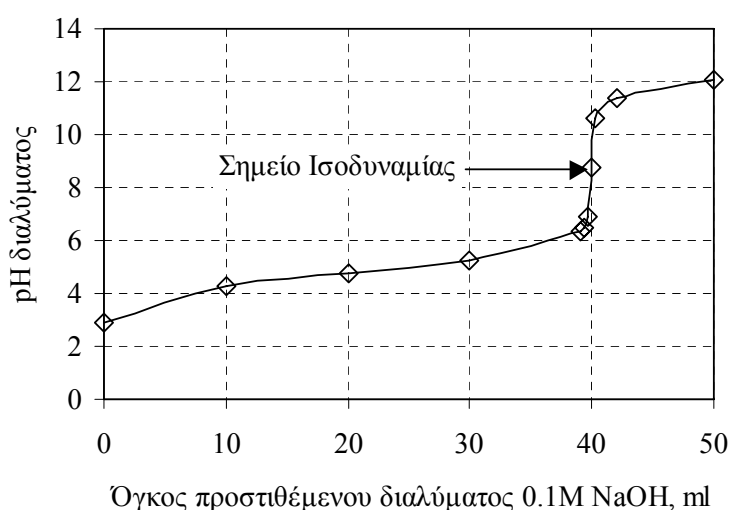
Καθώς αυξάνεται ο λόγος  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$  αλλά παραμένει μικρότερος της μονάδας, το pH προσεγγίζει στην τιμή του  $\text{pK}_a$  από χαμηλότερες τιμές. Όταν ο λόγος  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$  γίνει ίσος με τη μονάδα, τότε το pH ισούται με το  $\text{pK}_a$ . Τέλος, καθώς ο λόγος  $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$  γίνεται μεγαλύτερος της μονάδας και συνεχίζει να αυξάνεται, το pH αυξάνει συνεχώς, απομακρυνόμενο από την τιμή του  $\text{pK}_a$ .

Στο σημείο ισοδυναμίας, το ασθενές οξύ έχει πλήρως εξουδετερωθεί από την ισχυρή βάση. Τα ιόντα του συζυγούς οξέος της ισχυρής βάσης δεν δίνουν καμία αντίδραση. Αντίθετα τα ιόντα της συζυγούς βάσης του ασθενούς οξέος ( $\text{A}^-$ ), επειδή συμπεριφέρονται ως μετρίως ασθενής βάση, αντιδρούν με τα μόρια του νερού στο υδατικό διάλυμα, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση οξέος-βάσης κατά Brønsted-Lowry:



Συνεπώς, στο σημείο ισοδυναμίας το pH του διαλύματος είναι αλκαλικό λόγω της ανωτέρω αντίδρασης που παράγει  $\text{OH}^-$ .

Τέλος, υπεράνω του σημείου ισοδυναμίας, το pH του διαλύματος καθορίζεται κυρίως από την περίσσεια της ισχυρής βάσης. Εξαιτίας αυτού του λόγου, όπως φαίνεται με απλή σύγκριση των σχημάτων 4.7 και 4.8, οι καμπύλες τιτλοδότησης ισχυρού και ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση έχουν πανομοιότυπη μορφή πάνω από το σημείο ισοδυναμίας.

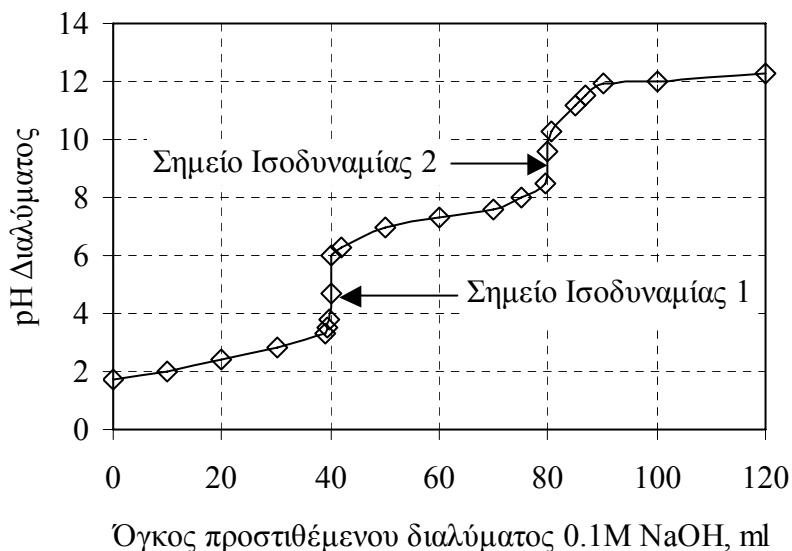


**Σχήμα 4.8.** Τυπική μορφή καμπύλης τιτλοδότησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση. (40ml διαλύματος 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  με διάλυμα 0.1M NaOH)

Η τυπική μορφή της καμπύλης τιτλοδότησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση για την τιτλοδότηση 40ml διαλύματος 0.1M CH<sub>3</sub>COOH με διάλυμα 0.1M NaOH φαίνεται στο σχήμα 4.8.

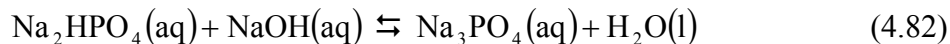
#### 4.3.2.6.1.3. Τιτλοδότηση πολυβασικού οξέος με ισχυρή βάση

Κατά την τιτλοδότηση πολυβασικού οξέος με ισχυρή βάση η μορφή της καμπύλης τιτλοδότησης είναι περισσότερο πολύπλοκη, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.9 για την περίπτωση τιτλοδότησης 40ml διαλύματος 0.1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> με διάλυμα 0.1M NaOH.

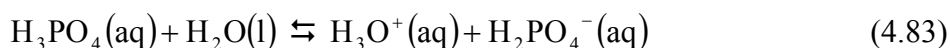


**Σχήμα 4.9.** Τυπική μορφή καμπύλης τιτλοδότησης πολυβασικού οξέος με ισχυρή βάση. (40ml διαλύματος 0.1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> με διάλυμα 0.1M NaOH)

Το σύστημα αυτό έχει τρία σημεία ισοδυναμίας, που αντιστοιχούν στις τρεις παρακάτω αντιδράσεις εξουδετέρωσης:

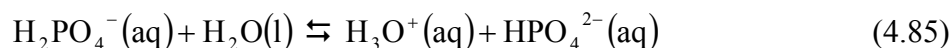


Το pH πριν το πρώτο σημείο ισοδυναμίας καθορίζεται από το ρυθμιστικό διάλυμα H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, δηλαδή από την ισορροπία που περιγράφει την πρώτη διάσταση του φωσφορικού οξέος.



$$\text{pH} = 2.12 + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad (4.84)$$

Το pH μετά το πρώτο και πριν το δεύτερο σημείο ισοδυναμίας καθορίζεται από το ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , δηλαδή από την ισορροπία που περιγράφει τη δεύτερη διάσταση του φωσφορικού οξέος.

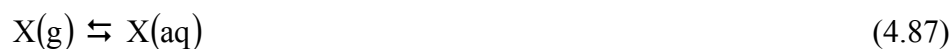


$$\text{pH} = 7.18 + \log \left[ \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \right] \quad (4.86)$$

Το τρίτο σημείο ισοδυναμίας δεν φαίνεται στην καμπύλη τιτλοδότησης, διότι αντιστοιχεί στην Τρίτη διάσταση του φωσφορικού οξέος που έχει πάρα πολύ μικρή σταθερά ιονισμού ( $K_{a3} = 1.00 \times 10^{-12}$ ). Γενικά σημεία ισοδυναμίας που αντιστοιχούν σε ιονισμό οξέων ή βάσεων με σταθερά ιονισμού μικρότερη από  $10^{-8}$  δεν είναι δυνατόν να ανιχνευθούν με τιτλοδότηση. Συνεπώς, υπεράνω του δεύτερου σημείου ισοδυναμίας το pH του διαλύματος καθορίζεται κυρίως από την περίσσεια της ισχυρής βάσης.

### 4.3.3. Διαλυτότητα αερίων σε υδατικά διαλύματα

Η διαλυτότητα ενός αερίου στο νερό υπακούει στο νόμο του Henry σύμφωνα με τον οποίο “η διαλυτότητα ενός αερίου σε ένα υγρό υπό σταθερή θερμοκρασία είναι ανάλογη της μερικής πίεσης του αερίου σε επαφή με το υγρό”. Για το αέριο “X”, ο νόμος Henry περιγράφει την ισορροπία ανάμεσα στα μόρια της χημικής ουσίας “X” στην αέρια φάση και στα διαλυτωμένα μόριά της στην υγρή υδατική φάση που δίνεται από την παρακάτω γενική εξίσωση (4.87):



Η μαθηματική έκφραση του νόμου Henry δίνεται από την εξίσωση (4.88):

$$[\text{X}(\text{aq})] = K_H P_x \quad (4.88)$$

όπου  $[\text{X}(\text{aq})]$  είναι η συγκέντρωση των διαλυμένων μορίων του αερίου στην υδατική φάση σε μονάδες μοριακότητας κατά όγκο (M),  $P_x$  είναι η μερική πίεση του αερίου στην αέρια φάση σε atm, και  $K_H$  είναι η σταθερά του νόμου Henry που εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση του αερίου και έχει μονάδες  $\text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$ . Τιμές για τη σταθερά  $K_H$  βρίσκονται στη βιβλιογραφία. Στον παρακάτω πίνακα 4.9, παρατίθενται οι τιμές της σταθερά Henry  $K_H$  για μια ομάδα αερίων που παίζουν σημαντικό ρόλο στην υδατική χημεία.

Πίνακας 4.9. Σταθερές του νόμου Henry για τη διάλυση αερίων στο νερό στους 25°C	
Αέριο	$K_H, \text{mol} \times \text{L}^{-1} \times \text{atm}^{-1}$
CO <sub>2</sub>	$3.38 \times 10^{-2}$
CH <sub>4</sub>	$1.34 \times 10^{-3}$
O <sub>2</sub>	$1.28 \times 10^{-3}$
H <sub>2</sub>	$7.90 \times 10^{-4}$
N <sub>2</sub>	$6.48 \times 10^{-4}$
NO	$2.00 \times 10^{-4}$

Οι διαλυτότητες των αερίων μειώνονται, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, όπως προκύπτει από την γνωστή θερμοδυναμική εξίσωση Clausius-Clapeyron,

$$\log \frac{[X(aq)]_{T_2}}{[X(aq)]_{T_1}} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (4.89)$$

όπου  $[X(aq)]_{T_1}, [X(aq)]_{T_2}$  είναι οι συγκεντρώσεις του αερίου στο νερό σε απόλυτες θερμοκρασίες  $T_1$  και  $T_2$  αντιστοίχως.  $\Delta H$  είναι η θερμότητα διάλυσης και  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Ακριβώς λόγω της μείωσης της διαλυτότητας των αερίων με αύξηση της θερμοκρασίας, όλα τα μη ιονιζόμενα στο νερό αέρια μπορούν να απομακρυνθούν από το διάλυμα μέσω θέρμανσης.

#### 4.3.3.1. Χημεία διαλυμένου διοξειδίου του άνθρακα

Το σπουδαιότερο ασθενές οξύ σε ένα υδάτινο περιβάλλον είναι το  $CO_2$ , το οποίο ως διαλυμένο  $CO_2$  απαντά πάντα στο νερό εξαιτίας της παρουσίας του ως αερίου στην ατμόσφαιρα και της παραγωγής του, λόγω της οξείδωσης της βιομάζας των υδρόβιων οργανισμών.

Σε κάθε υδατικό διάλυμα που βρίσκεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα αναπτύσσεται η παρακάτω ισορροπία:



Η συγκέντρωση του διαλυμένου  $CO_2(aq)$  στο διάλυμα υπολογίζεται από το νόμο του Henry και δίνεται από την εξίσωση (4.91):

$$[CO_2(aq)] = K_H \cdot P_{CO_2} \quad (4.91)$$

Η θερμοδυναμική σταθερά του νόμου Henry δίδεται από την παρακάτω σχέση (4.92).

$$K_H^o = \frac{\alpha_{CO_2(aq)}}{P_{CO_2}} = \frac{[CO_2(aq)]}{P_{CO_2}} \cdot \gamma_{CO_2(aq)} = K_H \cdot \gamma_{CO_2(aq)} \quad (4.92)$$

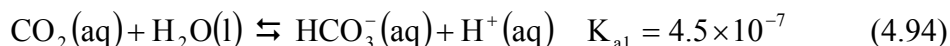
Γίνεται, λοιπόν, φανερό από την παραπάνω εξίσωση ότι η σταθερά  $K_H$  εξαρτάται εκτός των άλλων και από την ιοντική ισχύ. Η εξάρτησή της από την ιοντική ισχύ προκύπτει, εάν αντικατασταθεί αρχικά ο συντελεστής ενεργότητας του διοξειδίου του άνθρακα από την εξίσωση (4.33) και στη συνέχεια λογαριθμισθεί η εξίσωση (4.92).

$$pK_H = pK_H^o + \log(\gamma_{CO_2(aq)}) = pK_H^o + bI \quad (4.93)$$

Το  $b$  παίρνει τιμές μεταξύ 0.11 ( $10^\circ C$ ) – 0.20 ( $330^\circ C$ ), όταν η ιοντική ισχύς κυμαίνεται μεταξύ 0 – 2M.

Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλεί μείωση στην τιμή της σταθεράς  $K_H$ , όταν η θερμοκρασία είναι σταθερή.

Το διαλυμένο  $\text{CO}_2$  ιονίζεται ως διβασικό οξύ και παράγει υδρογονοϊόντα (εξισώσεις 4.94 και 4.95):



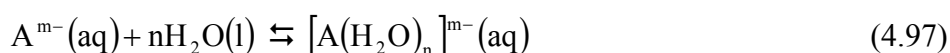
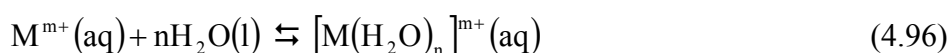
Από όλες τις παραπάνω αντιδράσεις μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το χημικώς καθαρό νερό που βρίσκεται σε ισορροπία με τον ατμοσφαιρικό αέρα θα είναι ελαφρά όξινο, εξαιτίας της πρώτης διάστασης του ανθρακικού οξέος και ότι γενικά η διάλυση του  $\text{CO}_2$  παράγει οξύτητα σε υδατικά διαλύματα.

#### 4.3.4. Υδρόλυση ιόντων

Όταν ιόντα προστίθενται σε χημικώς καθαρό νερό, εισέρχονται σε ένα περιβάλλον στο οποίο έχει ήδη αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ των μορίων νερού και των ιόντων υδρογόνου και υδροξυλίου που έχουν προκύψει από την αυτοδιάσταση των μορίων νερού. Τα ιόντα αυτά, αμέσως μετά την είσοδο τους στο νερό ή μιλώντας κυριολεκτικά ως αποτέλεσμα του μηχανισμού διάλυσης στο νερό των ενώσεων στις οποίες ενυπάρχουν, ενυδατώνονται, δηλαδή περιβάλλονται από μόρια νερού. Η διαδικασία αυτή είναι συνέπεια των ηλεκτροστατικών έλξεων ανάμεσα στα ιόντα και τα δίπολα μόρια του νερού (βλέπε παράγραφο 4.1.2). Είναι σήμερα γενικά αποδεκτή η ύπαρξη τεσσάρων διακριτών περιοχών γύρω από κάθε εν διαλύσει ιόν στο νερό, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.10:

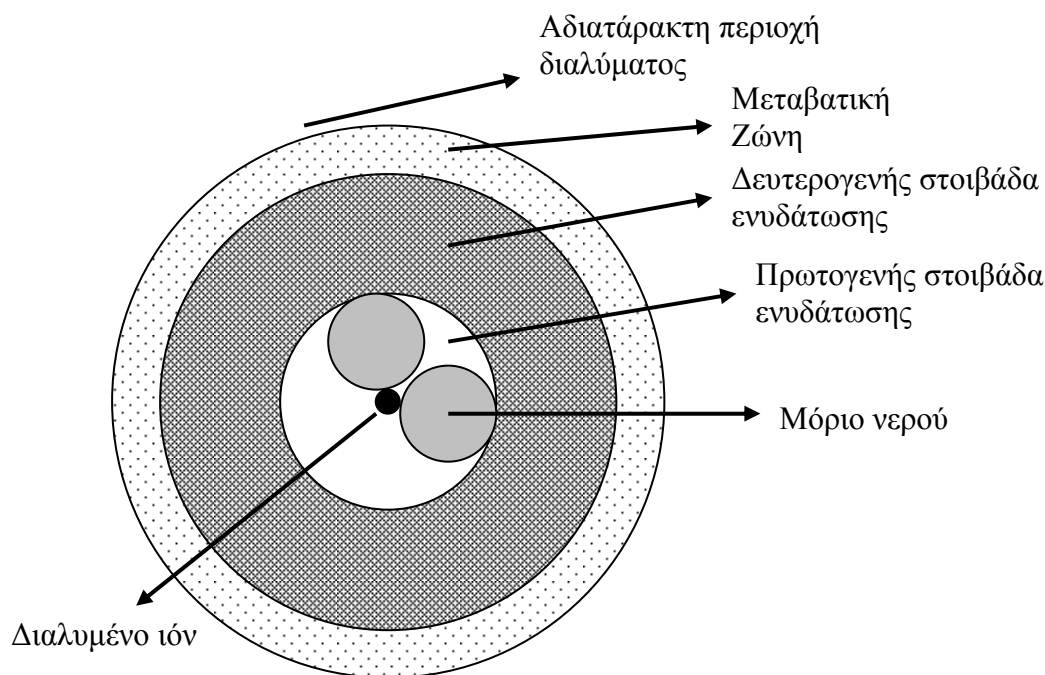
- Πρωτογενής στοιβάδα ενυδάτωσης. Στην περιοχή αυτή τα μόρια νερού θεωρούνται ότι έχουν σχηματίσει χημικούς δεσμούς με το ιόν.
- Δευτερογενής στοιβάδα ενυδάτωσης. Στην περιοχή αυτή τα μόρια νερού βρίσκονται σε τάξη εξαιτίας της επίδρασης του ηλεκτροστατικού πεδίου δυνάμεων του ιόντος. Το μέγεθος αυτής της περιοχής είναι ανάλογο του φορτίου και αντιστρόφως ανάλογο του μεγέθους του ιόντος.
- Μεταβατική ζώνη. Είναι η ζώνη που διαχωρίζει τις περιοχές ενυδάτωσης από την αδιατάρακτη περιοχή του διαλύματος. Στη ζώνη αυτή τα μόρια νερού βρίσκονται σε αταξία σε σχέση με τα μόρια νερού στην περιοχή ενυδάτωσης.
- Αδιατάρακτη περιοχή διαλύματος. Είναι η περιοχή, όπου η ένταση του ηλεκτροστατικού πεδίου δυνάμεων του ιόντος είναι αμελητέα και συνεπώς, τα μόρια νερού αυτής της περιοχής αγνοούν την ύπαρξη του ιόντος στο διάλυμα.

Από χημική σκοπιά, η ενυδάτωση των ιόντων μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω ισορροπίες ενυδάτωσης κατιόντων και ανιόντων:



Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των αντιδράσεων ενυδάτωσης είναι ότι δεν έχουν καμιά επίδραση στο pH των υδατικών διαλυμάτων. Παρ' όλα αυτά είναι γνωστό ότι πολλά ενυδατωμένα ιόντα αλληλεπιδρούν με τα μόρια του νερού μεταβάλλοντας το pH των υδατικών

διαλυμάτων. Αυτές οι χημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ενυδατωμένα ιόντα και μόρια νερού ονομάζονται αντιδράσεις υδρόλυσης ιόντων.



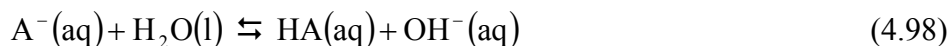
**Σχήμα 4.10.** Διακριτές περιοχές διαλύτη γύρω από διαλυμένο ιόν.

Όλα τα ενυδατωμένα ιόντα δεν αλληλεπιδρούν χημικά με το νερό. Τα ενυδατωμένα κατιόντα που δεν υδρολύονται χαρακτηρίζονται από πολύ μικρή επιδεκτικότητα πόλωσης, δηλαδή μικρό λόγο φορτίου/μέγεθος ιόντος. Τα κατιόντα αυτά προέρχονται πάντα από ισχυρές βάσεις και επομένως αποτελούν τα συζυγή τους οξέα, τα οποία είναι τόσο ασθενή, ώστε δεν δίνουν καμιά αντίδραση του τύπου οξέος-βάσης με το νερό. Τα κατιόντα, λοιπόν, που απλώς ενυδατώνονται χωρίς να υδρολύονται ανήκουν κυρίως στην πρώτη και δεύτερη κύρια ομάδα του περιοδικού πίνακα, δηλαδή είναι κυρίως τα ιόντα  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Τα ανιόντα που απλώς ενυδατώνονται χωρίς να υδρολύονται είναι οι συζυγείς βάσεις των ισχυρών οξέων, δηλαδή όλα τα ανιόντα που βρίσκονται πάνω από το νερό στον πίνακα 4.4 (π.χ.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ).

#### 4.3.4.1. Υδρόλυση ανιόντων

Τα ανιόντα που υδρολύονται δίνοντας αλκαλικά διαλύματα είναι πάντα ισχυρότερες βάσεις από το νερό και βρίσκονται κάτω από αυτό στον πίνακα 4.4. Πρόκειται για τις συζυγείς βάσεις των ασθενών οξέων που έχουν μεγάλη ικανότητα να αποσπών πρωτόνια από τα μόρια του νερού. Με άλλα λόγια, τα ανιόντα αυτά κερδίζουν στον ανταγωνισμό για τα πρωτόνια τα μόρια του νερού, τα οποία συμπεριφέρονται ως εκ τούτου σαν οξέα. Η αντίδραση υδρόλυσης των ανιόντων είναι μια τυπική αντίδραση οξέος-βάσης κατά Brønsted-Lowry, όπως φαίνεται στην παρακάτω γενική αντίδραση:





Η σταθερά ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης ονομάζεται σταθερά υδρόλυσης  $K_h$ , δίνεται από την παρακάτω εξίσωση και εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και την ιοντική ισχύ του διαλύματος:

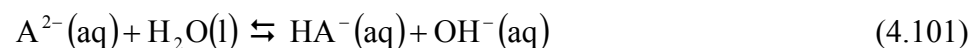
$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (4.99)$$

Η σταθερά υδρόλυσης, στην ουσία, είναι η σταθερά ιονισμού  $K_b$  της συζυγούς βάσης ( $\text{A}^-$ ) του ασθενούς οξέος  $\text{HA}$ . Συνεπώς, όπως έχει αποδειχθεί στην παράγραφο 4.3.2.3, το γινόμενο της σταθεράς ιονισμού  $K_a$  και της σταθεράς υδρόλυσης  $K_h$  ισούται με το γινόμενο ιόντων νερού  $K_w$ .

$$K_h \times K_a = K_w \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (4.100)$$

Από τη σχέση (4.100) προκύπτει ότι όσο πιο ασθενές είναι το οξύ τόσο πιο μεγάλη είναι η σταθερά υδρόλυσης της συζυγούς του βάσης, δηλαδή τόσο πιο μεγάλη είναι η τάση που έχει αυτή να υδρολυθεί σε υδατικό διάλυμα.

Τα πολυσθενή ανιόντα που βρίσκονται κάτω από το νερό στον πίνακα 4.4 είναι πάντα ισχυρότερες βάσεις από αυτό και συνεπώς, υδρολύονται σε περισσότερα του ενός στάδια, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



$$K_{h1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{OH}^-]}{[\text{A}^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} \quad (4.102)$$



$$K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}} \quad (4.104)$$

Επειδή πάντα ισχύει ότι  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , συνάγεται ότι πάντα το  $K_{h1} \gg K_{h2}$ . Συνεπώς, στην περίπτωση των πολυσθενών ανιόντων προκύπτει ότι το δεύτερο στάδιο υδρόλυσης είναι πάντα αμελητέο σε σύγκριση με το πρώτο.

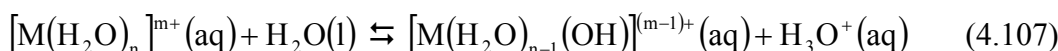
#### 4.3.4.2. Υδρόλυση κατιόντων

Τα κατιόντα, τα οποία υδρολύονται δίνοντας όξινα διαλύματα είναι το ιόν του  $\text{NH}_4^+$  και τα παράγωγά του, καθώς επίσης και τα ενυδατωμένα μεταλλοκατιόντα με μεγάλη επιδεκτικότητα πόλωσης, δηλαδή αυτά που διαθέτουν μεγάλο φορτίο και μικρή ιοντική ακτίνα. Τα μεταλλοκατιόντα με μεγάλη τάση για υδρόλυση απαντούν προς τη δεξιά μεριά του περιοδικού πίνακα, δηλαδή είτε είναι στοιχεία μετάπτωσης είτε ανήκουν στις IIIa, IVa και Va κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα (βλέπε σχήμα 1.16).

Τα ιόντα αμμωνίου και όλα τα μεταλλοκατιόντα που δίνουν όξινα διαλύματα είναι ισχυρότερα οξέα από τα μόρια του νερού, τα οποία συμπεριφέρονται ως εκ τούτου σαν βάσεις. Η αντιδράσεις υδρόλυσής τους είναι τυπικές αντιδράσεις οξέος-βάσης κατά Brønsted-Lowry, όπως φαίνεται στις παρακάτω γενικές χημικές εξισώσεις:



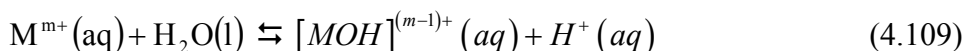
$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (4.106)$$



$$K_h = \frac{[[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}(\text{OH})]^{(m-1)+}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}]} = \frac{K_w}{K_b} \quad (4.108)$$

Κατά την υδρόλυση των ενυδατωμένων μεταλλοκατιόντων λαμβάνει χώρα απόσπαση ενός πρωτονίου από ένα μόριο νερού που ανήκει στη σφαίρα ενυδάτωσής του (ή μιλώνοντας με χημική αυστηρότητα στη σφαίρα συναρμογής του συμπλόκου ιόντος  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$  όπως αναλύεται στην παράγραφο 4.3.5). Επειδή η σφαίρα ενυδάτωσης των μεταλλοκατιόντων περιέχει πάντα περισσότερα του ενός μόρια νερού (βλέπε παράγραφο 4.3.5 περί συμπλοκοποίησης μεταλλοκατιόντων), τα ενυδατωμένα μεταλλοκατιόντα δύνανται να υδρολυθούν σε περισσότερα του ενός στάδια. Σε αντίθεση με τον ιονισμό των πολυβασικών οξέων, η υδρόλυση των ενυδατωμένων μεταλλοκατιόντων είναι πολύπλοκη σχηματίζοντας αφενός μεν ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία είναι πολλές φορές ασταθή, αφετέρου δε πολυμερισμένα ιόντα (πολυπυρηνικά σύμπλοκα ιόντα), η ύπαρξη των οποίων δεν είναι θεωρητικά δυνατόν να προβλεφθεί. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, η θεωρητική μελέτη της υδρόλυσης των μεταλλοκατιόντων δεν μπορεί να γενικευθεί και κάθε περίπτωση πρέπει να αντιμετωπίζεται ξεχωριστά με πειραματισμό και λεπτομερειακή μελέτη των βιβλιογραφικών δεδομένων.

Λόγω της πολυπλοκότητας των χημικών τύπων που περιγράφουν τα ενυδατωμένα μεταλλοκατιόντα και τα προϊόντα υδρόλυσής τους, έχει επικρατήσει για λόγους απλότητας να παραλείπονται τα μόρια νερού της σφαίρας ενυδάτωσης τους. Σε αυτήν την περίπτωση, η υδρόλυση των μεταλλοκατιόντων περιγράφεται από την παρακάτω απλοποιημένη αντίδραση:



#### 4.3.4.3. ΡΗ υδατικών διαλυμάτων αλάτων

Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες με βάση την οξύτητα ή αλκαλικότητά τους.

##### 1. Ουδέτερα υδατικά διαλύματα αλάτων

Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων είναι ουδέτερα, όταν κανένα από τα ιόντα τους δεν υδρολύεται σε μεγάλη έκταση. Τέτοια άλατα περιέχουν ανιόντα και κατιόντα, τα οποία απλώς

ενυδατώνονται στα υδατικά διαλύματα. Συνηθισμένα άλατα αυτής της κατηγορίας είναι τα νιτρικά, χλωριούχα, βρωμιούχα, ιωδιούχα, υπερχλωρικά και χλωρικά άλατα των ιόντων  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$ .

## 2. Αλκαλικά υδατικά διαλύματα αλάτων

Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων είναι αλκαλικά, όταν υδρολύεται μόνο το ανιόν τους σε μεγάλη έκταση. Σε αυτά τα άλατα τα ανιόντα είναι ισχυρότερες βάσεις από το νερό. Συνηθισμένα άλατα αυτής της κατηγορίας είναι τα ανθρακικά, θειούχα, φωσφορικά, κυανιούχα και οξικά άλατα των ιόντων  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  και  $\text{Ca}^{2+}$ , τα οποία είναι ευδιάλυτα στο νερό.

## 3. Όξινα υδατικά διαλύματα αλάτων

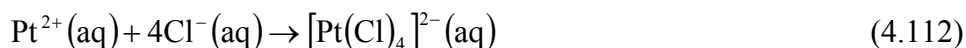
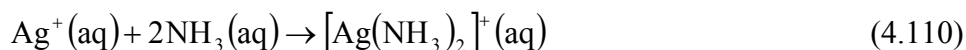
Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων είναι όξινα, όταν υδρολύεται μόνο το κατιόν τους σε μεγάλη έκταση. Σε αυτά τα άλατα τα κατιόντα είναι ισχυρότερα οξέα από το νερό. Συνηθισμένα άλατα αυτής της κατηγορίας είναι τα νιτρικά, χλωριούχα, βρωμιούχα, ιωδιούχα, υπερχλωρικά και χλωρικά άλατα των μεταλλοϊόντων με μεγάλη επιδεκτικότητα πόλωσης, καθώς επίσης του ιόντος  $\text{NH}_4^+$  και των παραγώγων του.

## 4. Υδατικά διαλύματα αλάτων στα οποία υδρολύονται τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα.

Στα διαλύματα αυτά το pH εξαρτάται από τη σχετική έκταση των αντιδράσεων υδρόλυσης των ανιόντων και κατιόντων. Το ιόν που αντιδρά σε μεγαλύτερη έκταση, δηλαδή αυτό που έχει μεγαλύτερη σταθερά υδρόλυσης καθορίζει το pH του διαλύματος.

### 4.3.5. Συμπλοκοποίηση μεταλλοϊόντων

Εκτός από τα απλά ιόντα, τα οποία, όπως γνωρίζουμε είναι φορτισμένα άτομα, στα υδατικά διαλύματα απαντούν και πολυπλοκότερα χημικά είδη που αποτελούνται από ένα κεντρικό ιόν, συνήθως μεταλλοϊόν. Το μεταλλοϊόν αυτό είναι ενωμένο μέσω χημικού δεσμού με έναν ορισμένο αριθμό ιόντων ή ουδέτερων μορίων, τα οποία ονομάζονται υποκαταστάτες. Αυτά, λοιπόν, τα πολύπλοκα χημικά είδη που προέρχονται από τη συνένωση τουλάχιστον ενός μεταλλοκατιόντος ή ατόμου μετάλλου με τουλάχιστον ένα άλλο ιόν ή και ουδέτερο μόριο και τα οποία συμπεριφέρονται ως ανεξάρτητα στα υδατικά διαλύματα ονομάζονται σύμπλοκα. Τα σύμπλοκα μπορεί να είναι αφόρτιστα ή φορτισμένα θετικά ή αρνητικά, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα:



Οι ενώσεις σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση που περιέχουν σύμπλοκα ιόντα ονομάζονται σύμπλοκες ενώσεις και αποτελούν ένα σημαντικό κεφάλαιο της σύγχρονης χημείας. Η υδατική χημεία, που μελετά τη συμπεριφορά των ιόντων σε υδατικά διαλύματα, κατ' ουσίαν μελετά τη χημική συμπεριφορά των συμπλόκων τους.

#### 4.3.5.1. Θεωρίες σχηματισμού συμπλόκων ιόντων

Ο Alfred Werner προσπάθησε πρώτος να εξηγήσει το σχηματισμό των συμπλόκων ιόντων (complex ions) και εν γένει των συμπλόκων ενώσεων (coordination compounds). Το 1893 διετύπωσε την άποψη ότι όλα τα μέταλλα έχουν δύο είδη σθένους, τα οποία ονόμασε πρωτεύον (primary) και δευτερεύον (secondary) σθένος. Το πρωτεύον σθένος συμπίπτει πλήρως με την έννοια του ιοντικού σθένους των μετάλλων και μπορεί να ικανοποιηθεί μόνο από αρνητικά ιόντα, έτσι ώστε να ισχύει η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας. Με άλλα λόγια, το πρωτεύον σθένος εξηγεί τη χημική τάση των μετάλλων προς σχηματισμό ιοντικών ενώσεων, οι οποίες φυσικά είναι ηλεκτρικά ουδέτερες. Το δευτερεύον σθένος εκφράζει τον αριθμό των ιόντων ή μορίων με τα οποία μπορεί να συνενωθεί το κεντρικό μεταλλοϊόν σχηματίζοντας σύμπλοκο ιόν. Σύμφωνα, λοιπόν, με τη θεωρία του Werner, κάθε μέταλλο έχει δύο σθένη, το πρωτεύον για να σχηματίζει τις τυπικές ιοντικές ενώσεις και το δευτερεύον για να σχηματίζει τα σύμπλοκα ιόντα του. Για παράδειγμα, ο Ag έχει ως πρωτεύον σθένος το +1. Για το λόγο αυτό σχηματίζει ιοντικές ενώσεις του τύπου  $Ag_xA$ , όπου το A είναι ένα οποιοδήποτε ανιόν με σθένος  $-x$ . Ταυτόχρονα έχει ως δευτερεύον σθένος το 2, γι' αυτό σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα του τύπου  $[AgL_2]^{-2x+1}$ , όπου το L είναι ένας οποιοσδήποτε υποκαταστάτης, ιόν ή μόριο με φορτίο x.

Αν και ο Werner έθεσε τα θεμέλια για τη μελέτη των συμπλόκων ιόντων δεν μπόρεσε να εξηγήσει θεωρητικά την ύπαρξη του δευτερεύοντος σθένους των μετάλλων και, προφανώς, να το προβλέψει. Σήμερα, υπάρχουν αρκετές θεωρίες που προσπαθούν να εξηγήσουν τη δομή των ενώσεων συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης και να περιγράψουν το είδος του χημικού δεσμού στον οποίο οφείλουν την ύπαρξη τους. Πρέπει να τονιστεί ότι δεν υπάρχει καμιά θεωρία που να περιγράφει απόλυτα τη συμπεριφορά των ενώσεων συναρμογής αλλά διάφορες θεωρίες, η κάθε μία από τις οποίες εξηγεί ικανοποιητικά μόνο κάποιο μέρος της συμπεριφοράς τους.

##### 4.3.5.1.1 Θεωρία Sidgwick

Η θεωρία του Sidgwick αποτελεί μια επέκταση της θεωρίας Lewis περί ομοιοπολικού δεσμού που εξηγεί το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, ο σχηματισμός συμπλόκων ιόντων οφείλεται στη συνένωση του κεντρικού ιόντος ή ατόμου με τους υποκαταστάτες μέσω ημιπολικού δεσμού. Ο δεσμός αυτός δημιουργείται με μονομερή εισφορά ζεύγους ηλεκτρονίων από το δότη-υποκαταστάτη προς το δέκτη-κεντρικό ιόν ή άτομο. Το κίνητρο για τη δημιουργία των συμπλόκων είναι η τάση του κεντρικού ιόντος ή ατόμου να αποκτήσει ηλεκτρονική δομή ανάλογη της δομής του αδρανούς (ευγενούς) αερίου που βρίσκεται μαζί με το κεντρικό άτομο στην ίδια περίοδο του περιοδικού συστήματος. Γι' αυτόν, ακριβώς, το λόγο, στις περισσότερες των περιπτώσεων ο αριθμός των υποκαταστατών του κεντρικού ιόντος ή ατόμου, ο οποίος ονομάζεται αριθμός μοριακής σύνταξης (coordination number), είναι τέτοιος, ώστε να ικανοποιείται ο παραπάνω κανόνας. Ο Sidgwick εισήγαγε την έννοια του δραστικού ατομικού αριθμού (effective atomic number) για κάθε κεντρικό μεταλλικό ιόν ή άτομο σε ένα σύμπλοκο. Ο δραστικός ατομικός αριθμός εκφράζει τον ολικό αριθμό ηλεκτρονίων σε όλες τις στοιβάδες του κεντρικού ιόντος ή ατόμου σε κάθε σύμπλοκο. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτήν τη θεωρία, κάθε μεταλλικό ιόν στοιχείου μετάπτωσης σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα. Στόχος αυτής της διαδικασίας είναι να επιτύχει δραστικό ατομικό αριθμό που να προσεγγίζει όσο το δυνατό περισσότερο προς το δραστικό ατομικό αριθμό του επόμενου αδρανούς αερίου, το οποίο βρίσκεται στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα. Με βάση αυτόν τον ποσοτικοποιημένο κανόνα, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο αριθμός μοριακής σύνταξης κάθε κεντρικού μεταλλικού ιόντος ή ατόμου. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.10, το ιόν του τρισθενούς κοβαλτίου χρειάζεται 12 ηλεκτρόνια για να αποκτήσει την ηλεκτρονική δομή του

επομένου αδρανούς αερίου, που είναι το κρυπτόν. Επομένως, το  $\text{Co}^{3+}$  πρέπει να δημιουργήσει 6 ημιπολικούς δεσμούς με υποκαταστάτες, μοιραζόμενο με τον καθένα από ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, άρα ο αριθμός μοριακής του σύνταξης είναι 6. Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, το κοβάλτιο δεν δύναται να αποκτήσει δομή αδρανούς αερίου χρησιμοποιώντας το πρωτεύον σθένος του, γιατί δεν υπάρχει αδρανές αέριο με ατομικό αριθμό 24, γι' αυτό σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα χρησιμοποιώντας το δευτερεύον σθένος του.

<b>Πίνακας 4.10. Προσδιορισμός αριθμού μοριακής σύνταξης κεντρικού μεταλλικού ιόντος ή ατόμου.</b>	
Συστατικό συμπλόκου	Αριθμός ηλεκτρονίων
$\text{Co}^{3+}$	$Z(\text{Co})-3 = 27 - 3 = 24$
Δραστικός ατομικός αριθμός επόμενου αδρανούς αερίου (Kr)	$Z(\text{Kr}) = 36$
Διαφορά ηλεκτρονίων που πρέπει να καλυφθούν από υποκαταστάτες	<b>12</b>
Αριθμός μοριακής σύνταξης	$12/2 = 6$

Οι συνήθεις αριθμοί μοριακής σύνταξης των κατιόντων δίνονται στον πίνακα 4.11. Γενικά, ο αριθμός μοριακής σύνταξης εξαρτάται από την ηλεκτρονική δομή και το μέγεθος του κεντρικού ατόμου ή ιόντος. Συνήθως, παίρνει τιμές 2, 4, 6 ή 8, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.11. Τα στοιχεία μετάπτωσης που βρίσκονται προς το τέλος των περιόδων, δηλαδή κοντύτερα προς τα ευγενή αέρια, έχουν γενικά μικρότερο αριθμό μοριακής σύνταξης από εκείνα που βρίσκονται στην αρχή των περιόδων, όταν βρίσκονται στην κανονική βαθμίδα οξειδωσής τους. Επίσης, στοιχεία με μεγαλύτερο σθένος έχουν συνήθως μεγαλύτερο αριθμό μοριακής σύνταξης από αυτά με μικρότερο σθένος. Όλα αυτά εξηγούνται ικανοποιητικά με τη θεωρία του Sidgwick και την έννοια του δραστικού ατομικού αριθμού, που εισήγαγε.

Η τάση σχηματισμού συμπλόκων και η σταθερότητα τους αυξάνονται, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα φορτίου των ιόντων, δηλαδή ο λόγος φορτίου κατιόντος προς ιοντική ακτίνα. Καλύτεροι δέκτες ηλεκτρονίων είναι τα ιόντα των στοιχείων των δευτερευουσών ομάδων του περιοδικού πίνακα. Πράγματι, τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης σχηματίζουν μεγάλο αριθμό σταθερών συμπλόκων, επειδή έχουν μεγάλη πυκνότητα φορτίου και κενά d-τροχιακά και επομένως, για να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου, πρέπει να σχηματίσουν σύμπλοκα. Σε αντίθεση, τα ιόντα των αλκαλίων έχουν μικρή πυκνότητα φορτίου και γι' αυτό σπανίως σχηματίζουν σύμπλοκα.

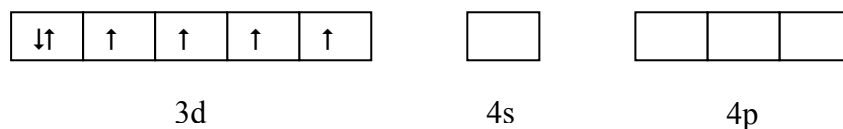
<b>Πίνακας 4.11. Αριθμοί μοριακής σύνταξης των κατιόντων.</b>							
$\text{Ag}^+$	2	$\text{Hg}^{2+}$	4	$\text{Al}^{3+}$	4,6	$\text{Pd}^{4+}$	6
$\text{Au}^+$	2,4	$\text{Ca}^{2+}$	6	$\text{Au}^{3+}$	4	$\text{Pt}^{4+}$	6
$\text{Cu}^+$	2,4	$\text{Co}^{2+}$	4,6	$\text{Co}^{3+}$	6	$\text{Zr}^{4+}$	8
$\text{Li}^+$	4	$\text{Cu}^{2+}$	4,6	$\text{Cr}^{3+}$	6	$\text{Hf}^{4+}$	8
$\text{Tl}^+$	2	$\text{Fe}^{2+}$	6	$\text{Fe}^{3+}$	6	$\text{Th}^{4+}$	8
		$\text{Ni}^{2+}$	4,5,6	$\text{Ir}^{3+}$	6		
		$\text{Pb}^{2+}$	4	$\text{Os}^{3+}$	6		
		$\text{Pd}^{2+}$	4	$\text{Sc}^{3+}$	6		
		$\text{Pt}^{2+}$	4				
		$\text{V}^{2+}$	6				
		$\text{Zn}^{2+}$	4				

Παρ' ότι η θεωρία του Sidgwick δίνει μια απλή και κατ' επέκταση κατανοητή εξήγηση των αιτιών σχηματισμού συμπλόκων ιόντων, αδυνατεί να εξηγήσει τις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων καθώς επίσης και τη στερεοχημεία τους. Χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση αυτών των ιδιοτήτων αποδείχθηκε η θεωρία δεσμών σθένους (Valence Bond Theory), η οποία παρ' ότι είχε αναπτυχθεί για να περιγράψει τον ομοιοπολικό δεσμό, χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για τη μελέτη των συμπλόκων ενώσεων ή ενώσεων συναρμογής.

#### 4.3.5.1.2. Θεωρία δεσμών σθένους (Valence Bond Theory)

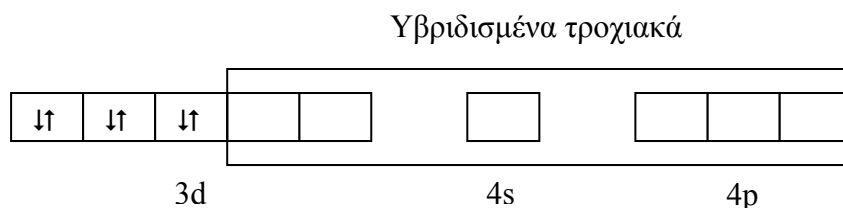
Η θεωρία δεσμών σθένους (βλέπε παράγραφο 2.2.2.4) δέχεται ότι οι δεσμοί που αναπτύσσονται ανάμεσα στο κεντρικό ιόν και τους υποκαταστάτες είναι τυπικοί ημιπολικοί δεσμοί. Έτσι, οι αρχές αυτής της θεωρίας για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών εφαρμόζονται και στο σχηματισμό συμπλόκων ιόντων. Για να σχηματιστεί ομοιοπολικός δεσμός ανάμεσα σε δύο άτομα, σύμφωνα με αυτήν τη θεωρία, δύο μη πλήρως συμπληρωμένα ατομικά τροχιακά (που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια) αλληλεπικαλύπτονται για να σχηματίσουν μια περιοχή υψηλής ηλεκτρονικής πυκνότητας ανάμεσα στους δύο πυρήνες των προς συνένωση ατόμων. Ο ημιπολικός δεσμός, που σχηματίζεται στα σύμπλοκα ανάμεσα στο κεντρικό ιόν και τον υποκαταστάτη, οφείλεται στην αλληλοεπικάλυψη ενός άδειου ατομικού τροχιακού του κεντρικού ιόντος με ένα πλήρως συμπληρωμένο ατομικό τροχιακό του υποκαταστάτη.

Όπως στην περίπτωση σχηματισμού ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε στοιχεία των κυρίων ομάδων του περιοδικού πίνακα, όπου ο δεσμός σχηματίζεται ανάμεσα σε υβριδισμένα τροχιακά και όχι ανάμεσα στα κανονικά ατομικά τροχιακά, έτσι και στην περίπτωση των συμπλόκων ιόντων λαμβάνει χώρα αλληλοεπικάλυψη άδειων υβριδισμένων τροχιακών του κεντρικού ατόμου ή ιόντος και πλήρως συμπληρωμένων τροχιακών του υποκαταστάτη. Με άλλα λόγια, ο υβριδισμός των τροχιακών του κεντρικού ιόντος των συμπλόκων είναι αναγκαίος για να δημιουργηθούν τα άδεια υβριδισμένα τροχιακά, τα οποία θα αλληλεπιδράσουν με αυτά των υποκαταστατών. Για να γίνει κατανοητή η θεωρία αυτή δίδεται το παράδειγμα του συμπλόκου ιόντος  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ . Το ιόν  $\text{Co}^{3+}$  έχει την ηλεκτρονική δομή  $[\text{Ar}]3d^6$  και τη διάταξη των ηλεκτρονίων σθένους σε ατομικά τροχιακά, σύμφωνα με τον κανόνα Hund, που φαίνεται στο σχήμα 4.11.



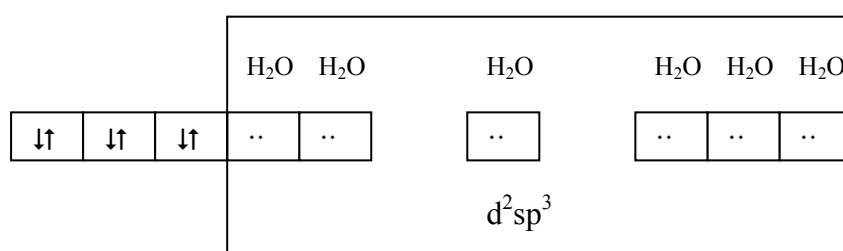
Σχήμα 4.11. Διάταξη ατομικών τροχιακών στο ιόν  $\text{Co}^{3+}$ .

Η στερεοχημική δομή του συμπλόκου ιόντος  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  είναι οκταεδρική με το ιόν  $\text{Co}^{3+}$  να κατέχει το κέντρο του οκταέδρου και τα έξι μόρια νερού, ως υποκαταστάτες, τις κορυφές του. Μια τέτοια δομή απαιτεί έξι άδεια υβριδισμένα τροχιακά του τύπου  $d^2sp^3$ , πράγμα που σημαίνει ότι δύο μονήρη ηλεκτρόνια των τροχιακών 3d πρέπει να προαχθούν ενεργειακά σχηματίζοντας ζεύγη ηλεκτρονίων και ελευθερώνοντας δύο 3d τροχιακά, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.12. Αυτή η διεγερμένη διάταξη είναι ενεργειακά προτιμότερη από το να μεταβούν τα μονήρη ηλεκτρόνια σε ατομικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας από αυτή των 4p τροχιακών.



**Σχήμα 4.12.** Διεγερμένη ηλεκτρονική διάταξη στο κεντρικό ιόν  $\text{Co}^{3+}$ .

Τα δύο άδεια 3d, το ένα άδαιο 4s και τα τρία άδεια 4p ατομικά τροχιακά σχηματίζουν τα έξι  $d^2sp^3$  υβριδισμένα τροχιακά, τα οποία αλληλεπικαλύπτονται με τα πλήρως συμπληρωμένα ατομικά τροχιακά των έξι υποκαταστατών (μορίων νερού) σχηματίζοντας έξι ημιπολικούς δεσμούς ιόντος-υποκαταστάτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.13.



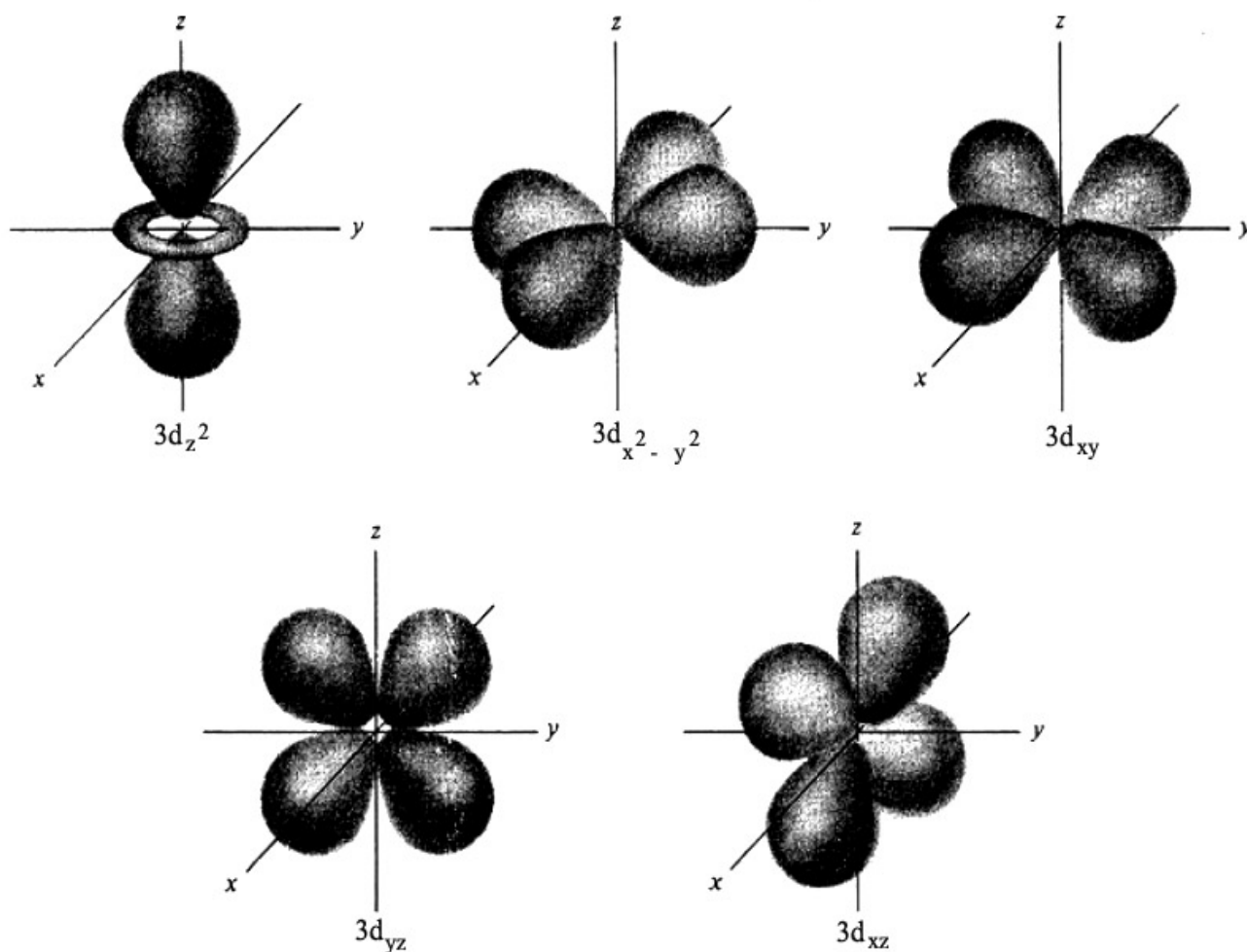
**Σχήμα 4.13.** Σχηματισμός συμπλόκου ιόντος  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  σύμφωνα με τη θεωρία VBT.

Το συμπέρασμα από την ανωτέρω ανάλυση είναι ότι το σύμπλοκο ιόν  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  δεν περιέχει μονήρη ηλεκτρόνια και συνεπώς, είναι διαμαγνητικό ιόν. Επομένως με αυτήν την ανάλυση μπορούμε να προβλέψουμε θεωρητικά τις μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων ιόντων και να εξηγήσουμε καλύτερα τη δημιουργία των συμπλόκων. Παρ' όλα αυτά η σταθερότητα των συμπλόκων είναι μια ιδιότητα που δεν μπορεί να εξηγηθεί ικανοποιητικά με την ανωτέρω θεωρία, όπως επίσης και η αιτιολόγηση του έντονου χρώματος που εμφανίζουν τα περισσότερα σύμπλοκα ιόντα.

Μια άλλη θεωρία που δίνει πολύ καλή περιγραφή των ιδιοτήτων και της χημικής συμπεριφοράς των συμπλόκων είναι η θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου (Crystal Field Theory).

#### 4.3.5.1.3. Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου (Crystal field Theory)

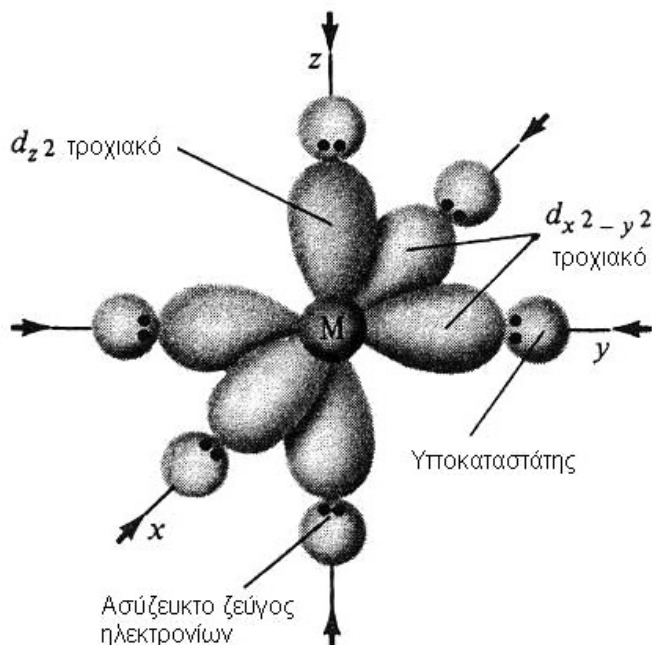
Η θεωρία του Κρυσταλλικού Πεδίου δέχεται ότι η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο κεντρικό μεταλλοϊόν και τους υποκαταστάτες είναι ηλεκτροστατικής φύσεως. Οι ιδιότητες των συμπλόκων ιόντων εξηγούνται από την επαναδιευθέτηση των ηλεκτρονίων του κεντρικού μεταλλοϊόντος υπό την επίδραση του πεδίου δυνάμεων των υποκαταστατών. Με άλλα λόγια, οι δεσμοί ανάμεσα στο κεντρικό μεταλλοϊόν και τους υποκαταστάτες θεωρούνται ότι είναι αποκλειστικά ιοντικής φύσεως και δεν μελετάται καμιά αλληλεπίδραση ανάμεσα στα ηλεκτρόνια των υποκαταστατών και του κεντρικού μεταλλοϊόντος. Αυτού του είδους η θεώρηση είναι εντελώς διαφορετική από αυτήν των θεωριών του Sidgwick και της θεωρίας δεσμών σθένους.



Σχήμα 4.14. Τα πέντε d τροχιακά.

Η κατανόηση των αρχών αυτής της θεωρίας θα γίνει μέσα από ένα παράδειγμα, όπως αυτό των συμπλόκων ιόντων  $Ti^{3+}$  που έχουν τη δομή  $[TiL_6]^{+3-6x}$ , όπου L είναι ένας οποιοσδήποτε υποκαταστάτης, ιόν ή μόριο με φορτίο x. Το ιόν του τρισθενούς τιτανίου έχει αριθμό μοριακής σύνταξης 6 και σχηματίζει σύμπλοκα με οκταεδρική στερεοχημική δομή. Η ηλεκτρονική δομή του  $Ti^{3+}$  είναι  $[Ar]3d^1$ , δηλαδή υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο στην υποστοιβάδα d που μπορεί να τοποθετηθεί σε ένα από τα πέντε d τροχιακά (σχήμα 4.14) που έχουν την ίδια ενέργεια στο ιόν του  $Ti^{3+}$ . Η ενεργειακή κατάσταση των πέντε 3d τροχιακών αλλάζει σημαντικά, όταν οι έξι υποκαταστάτες L αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με το κεντρικό ιόν  $Ti^{3+}$  κατά το στάδιο της δημιουργίας συμπλόκου. Μπορούμε να αντιληφθούμε αυτήν την αλληλεπίδραση, εάν τοποθετήσουμε τους υποκαταστάτες πάνω στους άξονες ενός καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων σε άπειρη απόσταση από την αρχή των αξόνων, όπου βρίσκεται τοποθετημένο το ιόν  $Ti^{3+}$ , και αρχίσουμε να τους μετακινούμε προς το κεντρικό ιόν, μέχρι να επιτευχθεί η ορθή απόσταση μεταξύ των πυρήνων κεντρικού ιόντος-υποκαταστάτη (σχήμα 4.15).

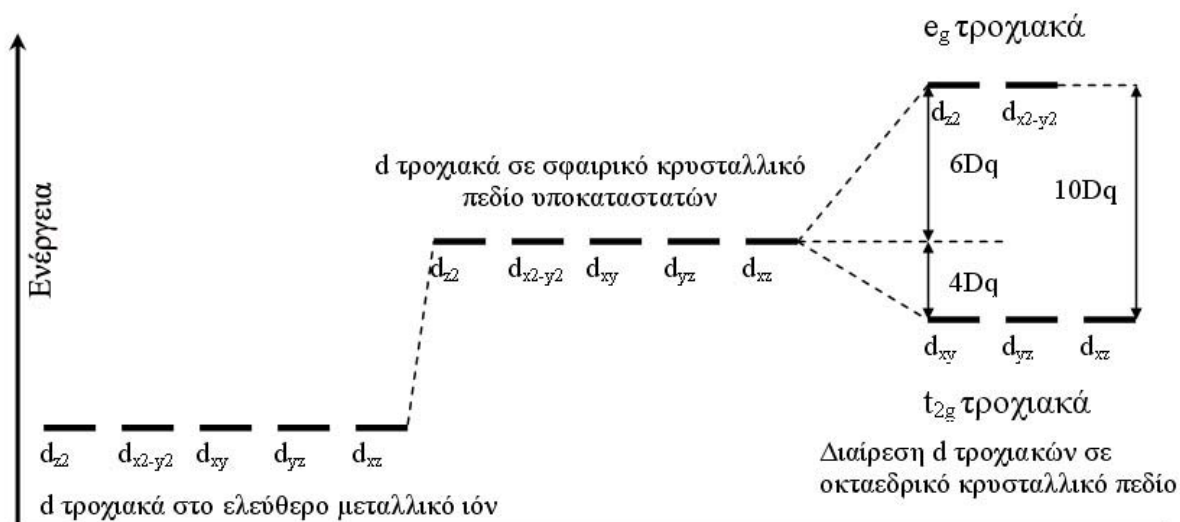




**Σχήμα 4.15.** Στερεοχημική δομή οκταεδρικού συμπλόκου στο οποίο το κεντρικό ιόν έχει αριθμό μοριακής σύνταξης 6.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο υποκαταστάτης είναι αρνητικό ιόν ή πολικό μόριο που προσεγγίζει με τον αρνητικό του πόλο το κεντρικό μεταλλοϊόν, το ιόν  $Ti^{3+}$  βρίσκεται υπό την επίδραση ενός αρνητικού ηλεκτρικού πεδίου, η ένταση του οποίου συνεχώς αυξάνει, καθώς η απόσταση κεντρικού ιόντος-υποκαταστάτη μικραίνει. Αυτό έχει σαν συνέπεια η ενέργεια των 3d τροχιακών να αυξηθεί, γιατί πλέον απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να διατηρήσουμε ένα ηλεκτρόνιο σε ένα τροχιακό που βρίσκεται υπό την άμεση επίδραση αρνητικού ηλεκτρικού πεδίου, λόγω της άπωσης που ασκείται στο ηλεκτρόνιο. Εάν, τώρα, το αρνητικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργούν όλοι οι υποκαταστάτες ήταν συμμετρικό ως προς το κεντρικό ιόν (δηλαδή η ένταση του πεδίου ήταν ίση σε κάθε θέση που απέχει ίση απόσταση από την αρχή των αξόνων), τότε η αύξηση ενέργειας θα ήταν ίση σε όλα τα 3d τροχιακά. Αυτή, όμως, δεν είναι η πραγματικότητα, διότι τα τροχιακά που βρίσκονται κατά μήκος των αξόνων των καρτεσιανών συντεταγμένων ( $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ) αλληλεπιδρούν εντονότερα με το πεδίο των υποκαταστατών, επειδή προσανατολίζονται ακριβώς προς την κατεύθυνση που βρίσκεται συγκεντρωμένο το αρνητικό φορτίο (σχήμα 4.15), ενώ τα τροχιακά που βρίσκονται ανάμεσα στους άξονες ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) αλληλεπιδρούν λιγότερο έντονα. Αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της ενέργειας όλων των 3d τροχιακών δεν είναι ισοδύναμη, αλλά τα τροχιακά  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  αυξάνουν περισσότερο την ενέργεια τους σε σχέση με τα τροχιακά  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ , δημιουργώντας μια διαίρεση των 3d τροχιακών σε δύο τροχιακά υψηλότερης ενέργειας, που ονομάζονται  $e_g$  και σε τρία χαμηλότερης ενέργειας, που ονομάζονται  $t_{2g}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 4.16.

Το ένα  $3d^1$  ηλεκτρόνιο του ιόντος  $Ti^{3+}$  έχει να επιλέξει δύο τροχιακά υψηλής ενέργειας  $e_g$  ή τρία τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας  $t_{2g}$  και προφανώς επιλέγει τα τελευταία, έτσι ώστε η ολική ελεύθερη ενέργεια να ελαχιστοποιηθεί (σχήμα 4.17). Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση της σταθερότητας του σχηματιζόμενου συμπλόκου ιόντος.



**Σχήμα 4.16.** Διαίρεση των 3d τροχιακών σε  $e_g$  και  $t_{2g}$  υπό την επίδραση του οκταεδρικού κρυσταλλικού πεδίου των υποκαταστατών.

Η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα τροχιακά  $e_g$  και  $t_{2g}$  παριστάνεται με το σύμβολο  $10Dq$  και αποτελεί μέτρο της ισχύος του κρυσταλλικού πεδίου του υποκαταστάτη. Καθώς η ισχύς του υποκαταστάτη αυξάνει, η διαφορά ενέργειας  $10Dq$  αυξάνει. Οι υποκαταστάτες, λοιπόν, μπορούν να ταξινομηθούν βάσει της σχετικής ισχύος του κρυσταλλικού πεδίου που δημιουργούν, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 4.12.

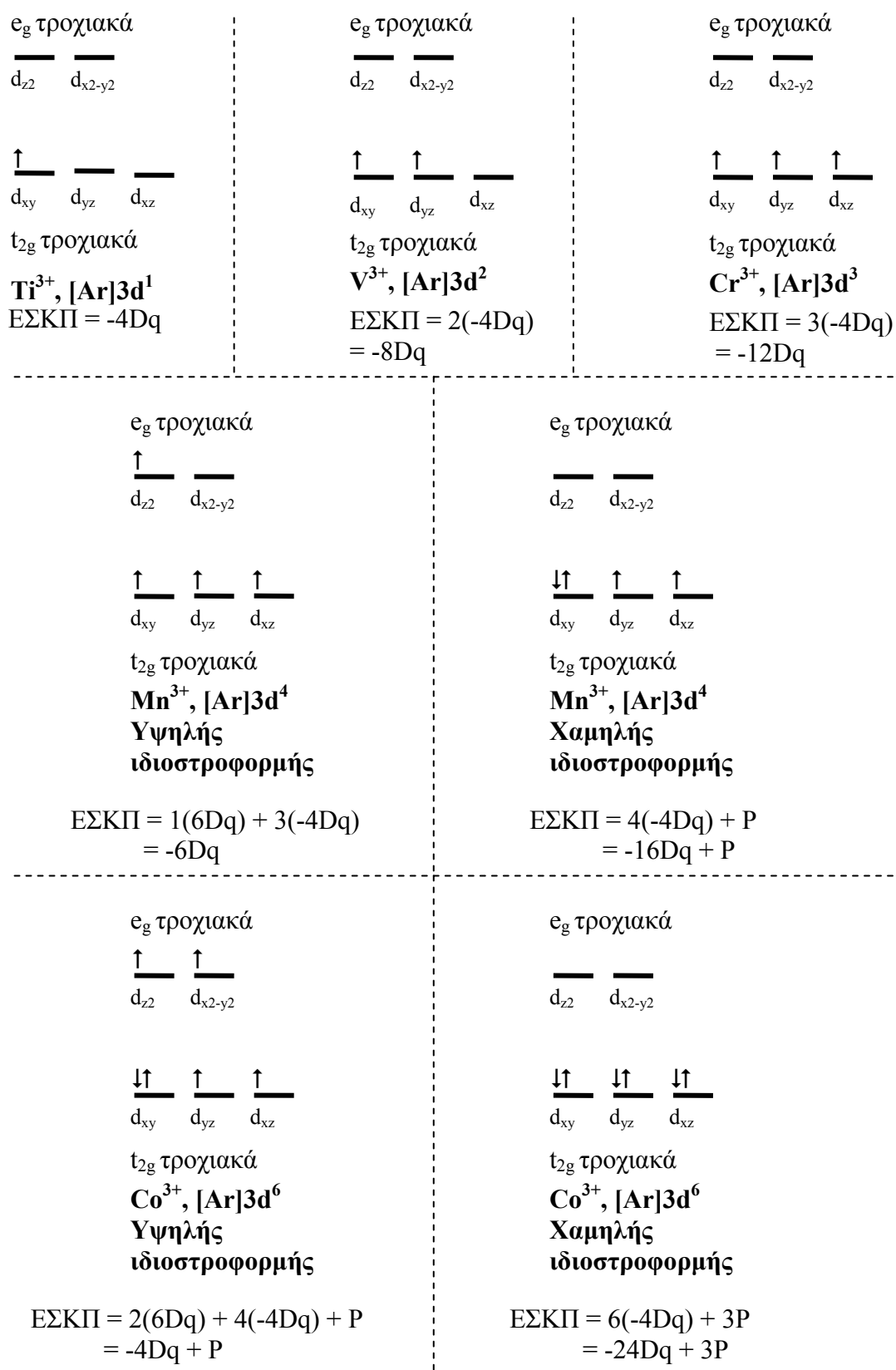
Πίνακας 4.12. Σειρά σχετικής ισχύος υποκαταστατών.	
CN <sup>-</sup>	↑ Αύξηση ισχύος
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
Διάμινοαιθυλένιο	
Πυριδίνη	
NH <sub>3</sub>	
H <sub>2</sub> O	
NCS <sup>-</sup>	
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	
OH <sup>-</sup>	
Ουρία	
F <sup>-</sup>	
Cl <sup>-</sup>	
Br <sup>-</sup>	
I <sup>-</sup>	

Η διαίρεση των d τροχιακών σε δύο ενεργειακά επίπεδα δεν συνοδεύεται ούτε από αύξηση αλλά ούτε και από μείωση ενέργειας. Δηλαδή, η συνολική ενέργεια των d τροχιακών πριν την διαίρεση σε δύο ενεργειακά επίπεδα ισούται με τη συνολική τους ενέργεια μετά την διαίρεσή τους. Γι' αυτό η ενέργεια κάθε  $e_g$  τροχιακού είναι  $6Dq$  υψηλότερη, και κάθε  $t_{2g}$  τροχιακού είναι  $4Dq$  χαμηλότερη από την ενέργεια των d τροχιακών πριν την διαίρεση τους. Η διαφορά ενέργειας,

όταν τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα  $t_{2g}$  ή και τα  $e_g$  τροχιακά από την ενέργεια που θα είχαν, εάν τα  $d$  τροχιακά δεν διαιρούνταν, ονομάζεται ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου (crystal field stabilization energy) και υπολογίζεται πάντα ως συνάρτηση του  $10Dq$ . Για παράδειγμα, η ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου στα σύμπλοκα ιόντα του  $Ti^{3+}$  είναι ίση με  $-4Dq$ . Γενικά, όσο μεγαλύτερη και αρνητικότερη είναι η τιμή της ενέργειας σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου τόσο σταθερότερο είναι το σχηματιζόμενο σύμπλοκο ιόν. Η ηλεκτρονική διάταξη και το μέγεθος της ενέργειας σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου των μεταλλικών ιόντων με ένα έως έξι ηλεκτρόνια στα  $d$  τροχιακά και οκταεδρική στερεοχημική δομή, δίνεται στο σχήμα 4.17.

Η ηλεκτρονική διάταξη, όταν υπάρχουν μέχρι τρία ηλεκτρόνια στα  $d$  τροχιακά, είναι μοναδική. Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα  $t_{2g}$  τροχιακά ανά ένα χωρίς να σχηματίζουν ζεύγη, δημιουργώντας μια δομή με τη μικρότερη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Από τέσσερα ηλεκτρόνια και πάνω υπάρχουν πάντα δύο δυνατότητες. Σύμφωνα με την πρώτη δυνατότητα, το τέταρτο ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει μόνο του ένα  $e_g$  τροχιακό και επειδή οι ιδιοτροφορμές των ηλεκτρονίων δεν είναι ζευγαρωμένες, το σύμπλοκο ιόν έχει υψηλή ιδιοτροφορμή (high-spin complex). Στη δεύτερη περίπτωση, το τέταρτο ηλεκτρόνιο δημιουργεί ζεύγος με ένα ηλεκτρόνιο σε  $t_{2g}$  τροχιακό με αποτέλεσμα το σύμπλοκο ιόν να έχει χαμηλή ιδιοτροφορμή (low-spin complex). Το ποια από τις δύο δυνατότητες θα επικρατήσει είναι θέμα ενεργειακό, που εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος της ενέργειας σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου των δύο εναλλακτικών δυνατοτήτων. Στην περίπτωση που υπάρχουν πάνω από τέσσερα ηλεκτρόνια στα  $d$  τροχιακά εμφανίζεται ο ενεργειακός όρος  $P$  στην ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.17. Ο όρος αυτός σχετίζεται με την επιπλέον ενέργεια που πρέπει να ξοδέσουμε για να δημιουργήσουμε ζεύγος ηλεκτρονίων. Άρα το σχετικό μέγεθος της ενέργειας σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου εξαρτάται τόσο από το μέγεθος του παράγοντα  $Dq$  όσο και από αυτό του παράγοντα  $P$ . Όταν ο υποκαταστάτης είναι ισχυρός, όπως το  $CN^-$  ή  $NH_3$ , δημιουργεί μεγάλο  $Dq$  με αποτέλεσμα να είναι ενεργειακά ευνοϊκότερο να δημιουργηθεί ζεύγος ηλεκτρονίων σε  $t_{2g}$  τροχιακό και επομένως, να σχηματιστεί σύμπλοκο χαμηλής ιδιοτροφορμής. Με άλλα λόγια, σε αυτήν την περίπτωση, στον υπολογισμό του μεγέθους της ενέργειας σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου βαραίνει περισσότερο το μέγεθος  $Dq$  παρά το μέγεθος  $P$ . Όταν ο υποκαταστάτης είναι ασθενής, όπως στην περίπτωση του  $Cl^-$  και του  $F^-$ , τότε το μέγεθος  $Dq$  είναι μικρό, με αποτέλεσμα να είναι ενεργειακά προτιμότερο να καταλάβει ένα ηλεκτρόνιο από μόνο του ένα  $e_g$  τροχιακό παρά να δημιουργήσει ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα  $t_{2g}$  τροχιακό και επομένως, σχηματίζεται ένα σύμπλοκο υψηλής ιδιοτροφορμής (σχήμα 4.17).

Βάσει της θεωρίας κρυσταλλικού πεδίου, προβλέπονται εύκολα οι μαγνητικές ιδιότητες των συμπλόκων ιόντων. Σύμπλοκα, όπως αυτά της υψηλής ιδιοτροφορμής με μεγάλο αριθμό ασύζευκτων ηλεκτρονίων, είναι παραμαγνητικά, δηλαδή έλκονται από ένα μαγνητικό πεδίο, ενώ αυτά με μεγάλο αριθμό συζευγμένων ηλεκτρονίων είναι διαμαγνητικά, δηλαδή απωθούνται από ένα μαγνητικό πεδίο. Τέλος, το μεγαλύτερο επίτευγμα της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου είναι ότι συσχέτισε το χρώμα των συμπλόκων ιόντων με το μέγεθος  $10Dq$  που είναι η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα  $e_g$  και  $t_{2g}$   $d$  τροχιακά των ατόμων ή ιόντων των μετάλλων μετάπτωσης.



**Σχήμα 4.17.** Ηλεκτρονική δομή οκταεδρικών συμπλόκων με μεταλλικό κεντρικό ιόν που περιέχει 1 – 6 ηλεκτρόνια σε d τροχιακά. (θεωρία κρυσταλλικού πεδίου).

Όταν ορατό φως προσπέσει σε διάλυμα συμπλόκου, τότε το σύμπλοκο θα απορροφήσει ενέργεια, έτσι ώστε ένα ηλεκτρόνιο από το χαμηλής ενέργειας τροχιακό  $t_{2g}$  να προωθηθεί στο υψηλής ενέργειας τροχιακό  $e_g$ , εφόσον βέβαια υπάρχουν άδεια τροχιακά. Το ποσό της ενέργειας που θα απορροφηθεί εξαρτάται από το μέγεθος του  $10Dq$ . Επομένως το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που θα απορροφηθεί εξαρτάται από το μέγεθος  $10Dq$ , όπως φαίνεται στην εξίσωση (4.113)

$$E = 10Dq = hv = h \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{10Dq} \quad (4.113)$$

όπου  $h$  είναι η σταθερά Planck,  $v$  η συχνότητα ακτινοβολίας,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και  $c$  η ταχύτητα του φωτός. Όσο πιο ισχυρός είναι ο υποκαταστάτης τόσο πιο μεγάλο είναι το μέγεθος του  $10Dq$ , άρα τόσο πιο μικρό είναι το μήκος κύματος της απορροφούμενης ορατής ακτινοβολίας.



**Σχήμα 4.18.** Συσχέτιση ανάμεσα στο χρώμα και στο μήκος κύματος της απορροφούμενης ακτινοβολίας.

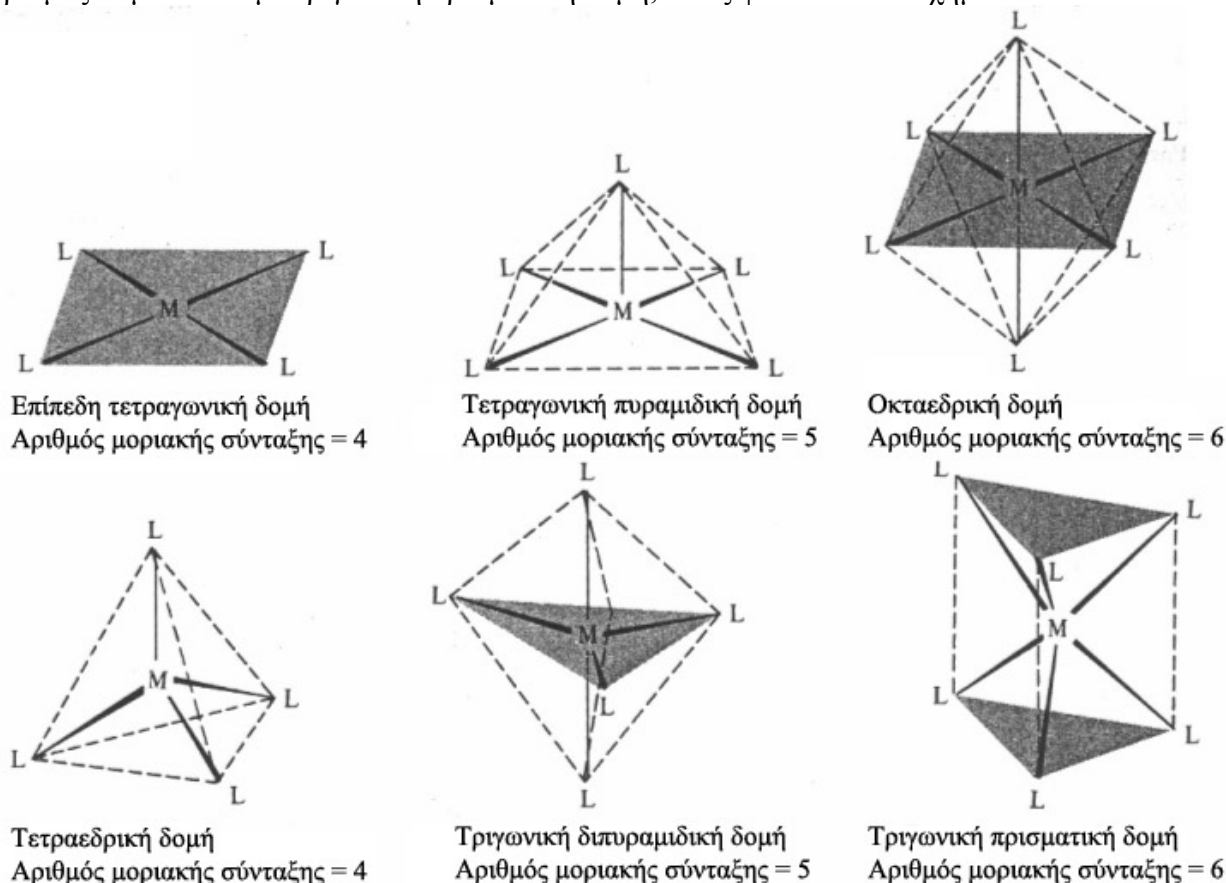
Το χρώμα των διαλυμάτων των συμπλόκων είναι το συμπληρωματικό του χρώματος που απορροφήθηκε. Για παράδειγμα, εάν απορροφηθεί ορατή ακτινοβολία μήκους κύματος 415nm, που αντιστοιχεί στο ιώδες χρώμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.18, τότε το χρώμα του συμπλόκου ιόντος ή της στερεάς σύμπλοκης ένωσης θα είναι το συμπληρωματικό του ιώδους, δηλαδή το κίτρινο. Επομένως, τα σύμπλοκα που περιέχουν πολύ ισχυρούς υποκαταστάτες θα έχουν χρώμα κίτρινο-πορτοκαλόχρουν, ενώ εκείνα που περιέχουν ασθενείς υποκαταστάτες θα είναι κόκκινα έως πράσινα.

#### 4.3.5.2. Στερεοχημική δομή συμπλόκων

Όπως στην περίπτωση των μορίων έτσι και στην περίπτωση των συμπλόκων ιόντων το κεντρικό ιόν ή άτομο και οι υποκαταστάτες δημιουργούν μια συγκεκριμένη στερεοχημική δομή. Οι στερεοχημικές δομές των συμπλόκων είναι συμμετρικές και εξαρτώνται κυρίως από τον αριθμό μοριακής σύνταξης του κεντρικού ιόντος ή ατόμου.

Τα σύμπλοκα με δύο μόνο υποκαταστάτες (αριθμό μοριακής σύνταξης = 2) έχουν γραμμική δομή, όπως για παράδειγμα το σύμπλοκο  $[AgCl_2]$ . Τα περισσότερα σύμπλοκα με τέσσερις υποκαταστάτες έχουν τετραεδρική στερεοχημική δομή (π.χ.  $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ) και μερικά έχουν

επίπεδη τετραγωνική δομή (π.χ.  $[\text{Pt}(\text{NH}_4)_4]^{2+}$ ), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.19. Δύο γεωμετρικές δομές απαντούν με περίπου ίση συχνότητα στην περίπτωση συμπλόκων με πέντε υποκαταστάτες, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.19: η τετραγωνική πυραμιδική στερεοχημική δομή (π.χ.  $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ ) και η τριγωνική διπυραμιδική δομή (π.χ.  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ ). Τέλος, η μεγάλη πλειοψηφία των συμπλόκων με 6 υποκαταστάτες έχει οκταεδρική δομή (π.χ.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ), αλλά υπάρχει και ένας μικρός αριθμός συμπλόκων με τριγωνική πρισματική δομή, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.19.



Σχήμα 4.19. Συνήθεις στερεοχημικές δομές συμπλόκων ιόντων.

Λόγω της κοινής δομής μοριακών ενώσεων και συμπλόκων ιόντων, τα φαινόμενα ισομέρειας είναι υπαρκτά και στην περίπτωση των ενώσεων συναρμογής. Τα κυριότερα είδη ισομέρειας στην περίπτωση των συμπλόκων ιόντων είναι τα παρακάτω:

#### α. Συντακτική ισομέρεια (structural isomerism)

Οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο με τον οποίο οι υποκαταστάτες σχηματίζουν δεσμούς με το κεντρικό ιόν ή άτομο του συμπλόκου. Διακρίνονται δύο συνήθεις περιπτώσεις:

##### *α1. Ισομέρεια λόγω διαφορετικού τρόπου ιονισμού του συμπλόκου (ionization isomerism).*

Αποτελεί τυπική περίπτωση ισομέρειας συμπλόκων ενώσεων, όπου υποκαταστάτες και ιόντα αλλάζουν μεταξύ τους θέση με αποτέλεσμα να διαφέρουν τα προϊόντα της διάστασης των ενώσεων συναρμογής σε υδατικό διάλυμα. Για παράδειγμα, οι ενώσεις  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Cl}$  και  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4$  εμφανίζουν την ανωτέρω ισομέρεια και δίστανται προς εντελώς διαφορετικά ιόντα σε υδατικό διάλυμά τους. Η πρώτη δίσταται σε  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^{1+}$  και  $\text{Cl}^-$ , ενώ η δεύτερη σε  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ .

α2. Ισομέρεια λόγω διαφορετικού τρόπου σύνδεσης υποκαταστάτη-κεντρικού ιόντος ή ατόμου (*linkage isomerism*).

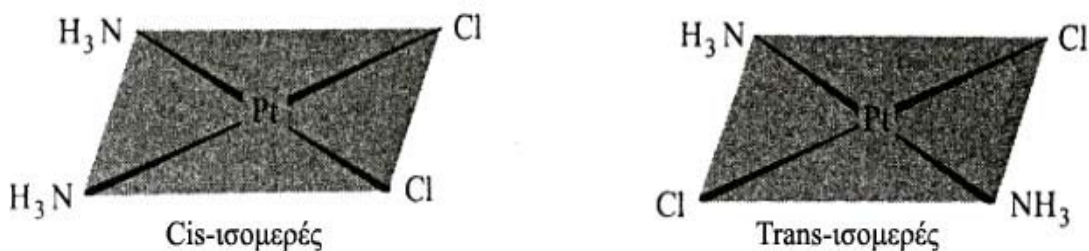
Αποτελεί τυπική περίπτωση ισομέρειας συμπλόκων ενώσεων, όταν υπάρχουν υποκαταστάτες που περιέχουν περισσότερα του ενός άτομα που μπορούν να δράσουν σαν δότες ζεύγους ηλεκτρονίων, δηλαδή σαν βάσεις κατά Lewis. Για παράδειγμα, οι υποκαταστάτες  $:\text{CN}^-/\text{:NC}$ ,  $:\text{NCS}^-/\text{:SCN}^-$  και  $:\text{ONO}^-/\text{:NO}_2^-$  σχηματίζουν ισομερή σύμπλοκα αυτού του τύπου, γιατί διαθέτουν διαφορετικά άτομα που μπορούν να δράσουν σαν δότες ζεύγους ηλεκτρονίων και προφανώς, μπορούν να δεθούν χημικά με το κεντρικό άτομο ή ιόν με περισσότερους από έναν τρόπους.

### β. Στερεοϊσομέρεια

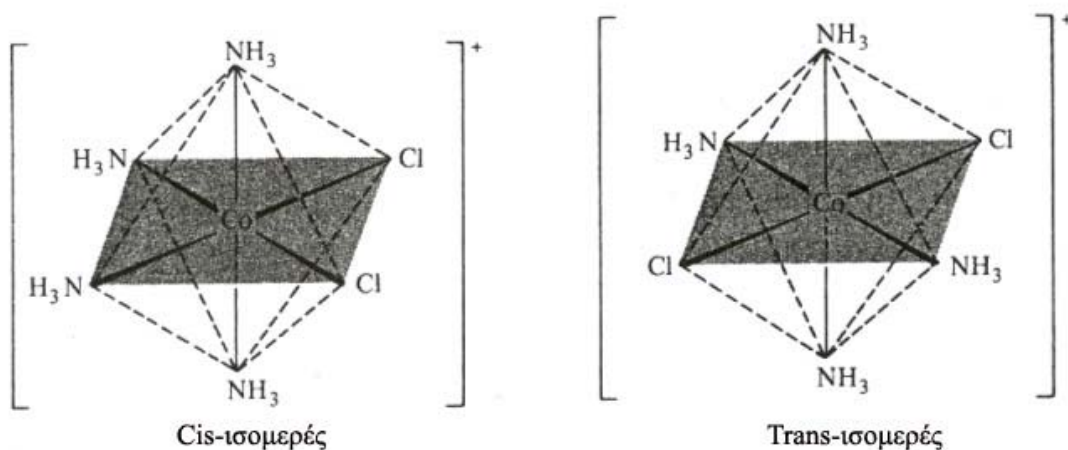
Οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο με τον οποίο οι υποκαταστάτες διευθετούνται στο χώρο γύρω από το κεντρικό ιόν ή άτομο του συμπλόκου. Σε όλες τις περιπτώσεις στερεοϊσομέρειας, οι δεσμοί υποκαταστατών-κεντρικού ιόντος παραμένουν ίδιοι και αλλάζει μόνο η διάταξή τους στο χώρο. Διακρίνονται δύο συνήθεις περιπτώσεις:

#### β1. Γεωμετρική ισομέρεια (*Cis-trans- Isomerism*)

Παρατηρείται σε σύμπλοκα με επίπεδη τετραγωνική δομή (αριθμό μοριακής σύνταξης = 4) ή με οκταεδρική δομή (αριθμό μοριακής σύνταξης = 6), όπως φαίνεται στα σχήματα 4.20 και 4.21. Και στις δύο περιπτώσεις, δύο ίδιοι υποκαταστάτες μπορούν να καταλάβουν είτε γειτονικές είτε αντίθετες κορυφές σε μια επίπεδη τετραγωνική δομή.



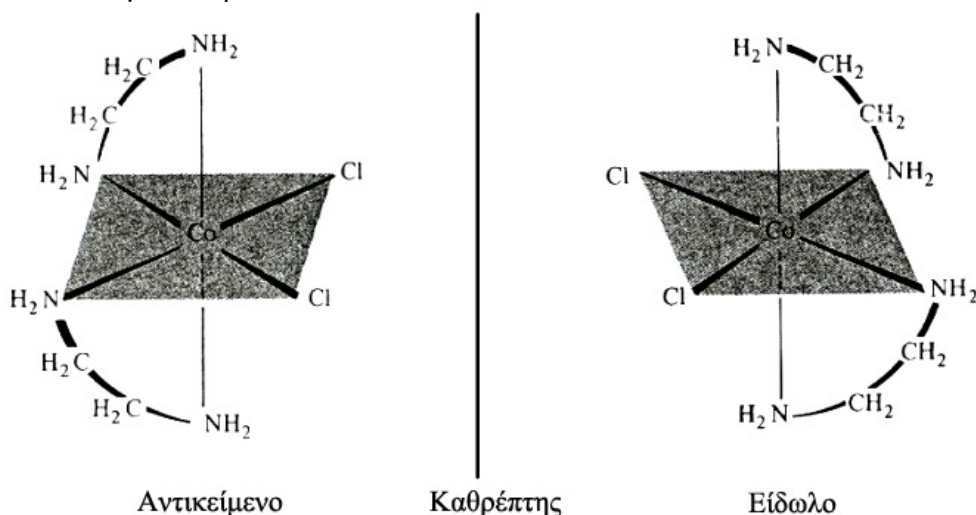
Σχήμα 4.20. Cis- Trans- ισομέρεια σε σύμπλοκα με επίπεδη τετραγωνική δομή.



Σχήμα 4.21. Cis- Trans- ισομέρεια σε σύμπλοκα με οκταεδρική δομή.

## β2. Οπτική ισομέρεια (Optical Isomerism)

Οφείλεται στην ικανότητα κάποιων συμπλόκων να στρέφουν το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά την ίδια γωνία αλλά σε αντίθετη κατεύθυνση. Το χαρακτηριστικό αυτών των συμπλόκων είναι ότι έχουν την ίδια δομή και σύσταση αλλά εμφανίζουν μεταξύ τους τη σχέση ειδώλου αντικειμένου, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.22 για την περίπτωση του οκταεδρικού συμπλόκου δί-χλωρο, δι-αιθυλοδιαμίνου κοβαλτίου.



Σχήμα 4.22. Οπτικές ισομερή σύμπλοκα ιόντα του  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ .

## 4.3.5.3. Είδη υποκαταστατών

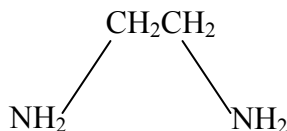
Οι υποκαταστάτες εκ της φύσεώς τους παρέχουν την απαραίτητη ηλεκτρονική πυκνότητα, για να σχηματιστεί ο δεσμός με το κεντρικό μεταλλικό άτομο ή ιόν. Επομένως, κάθε ιόν ή μόριο που διαθέτει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων και είναι βάση κατά Lewis μπορεί να θεωρηθεί σαν υποκαταστάτης. Οι υποκαταστάτες διακρίνονται σε μονοδοντικούς (monodentate) και πολυδοντικούς (polydentate).

Μονοδοντικοί ονομάζονται εκείνοι οι υποκαταστάτες που μπορούν να σχηματίσουν μόνο ένα χημικό δεσμό με το κεντρικό μεταλλικό άτομο ή ιόν. Οι περισσότεροι υποκαταστάτες είναι μονοδοντικοί. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι τα ιόντα  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  καθώς επίσης και οι μοριακές ενώσεις  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ . Το νερό είναι ένας από τους σπουδαιότερους υποκαταστάτες στη χημεία υδατικών διαλυμάτων, επειδή το άτομο οξυγόνου στο μόριό του διαθέτει δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων και επομένως, μπορεί να συμπεριφερθεί σαν βάση κατά Lewis, ενυδατώνοντας όλα τα ιόντα και βοηθώντας σημαντικά στη διάλυση όλων των ηλεκτρολυτών στο νερό. Μερικοί μονοδοντικοί υποκαταστάτες όπως  $:\text{CN}^-/:\text{NC}$ ,  $:\text{NCS}^-/:\text{SCN}^-$  και  $:\text{ONO}^-/:\text{NO}_2^-$  διαθέτουν διαφορετικά άτομα που μπορούν να δράσουν σαν δότες ζεύγους ηλεκτρονίων και προφανώς, μπορούν να δεθούν χημικά με το κεντρικό άτομο ή ιόν με περισσότερους από έναν τρόπους.

Πολυδοντικοί ονομάζονται εκείνοι οι υποκαταστάτες που έχουν τη δυνατότητα να δεθούν ταυτόχρονα χημικά με το κεντρικό μεταλλικό άτομο ή ιόν σε περισσότερες από μία θέσεις. Οι πολυδοντικοί υποκαταστάτες διαθέτουν περισσότερα του ενός διαθέσιμα ζεύγη ηλεκτρονίων σε διαφορετικά άτομα, τα οποία είναι κατανομημένα γεωμετρικά κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να



μπορούν να αναπτυχθούν ταυτόχρονα περισσότεροι του ενός δεσμοί με το κεντρικό άτομο ή ιόν. Διακρίνονται σε διδοντικούς, τριδοντικούς κτλ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα διδοντικού υποκαταστάτη είναι το μόριο της αιθυλικής διαμίνης, που εικονίζεται στο σχήμα 4.23. Κάθε άτομο αζώτου διαθέτει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο μπορεί να σχηματίσει ημιπολικό δεσμό με το κεντρικό άτομο ή ιόν του συμπλόκου.



**Σχήμα 4.23.** Το μόριο της αιθυλικής διαμίνης.

Τέτοιοι υποκαταστάτες ονομάζονται χηλικοί, διότι έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα που εμφανίζουν κυκλική δομή. Άλλοι γνωστοί χηλικοί υποκαταστάτες είναι τα οξαλικά ανιόντα, που είναι διδοντικοί υποκαταστάτες και το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), που είναι εξαδοντικός υποκαταστάτης. Οι περισσότεροι χηλικοί υποκαταστάτες είναι οργανικής προέλευσης, κυρίως πολυκαρβονικά οξέα, αμινοξέα και πολυαμίνες, επειδή περιέχουν καρβοξυλομάδες και αμινομάδες που δρουν άριστα σαν δότες ζεύγους ηλεκτρονίων. Γενικά, τα χηλικά σύμπλοκα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με αυτά των μονοδοντικών υποκαταστατών.

#### 4.3.5.4 Είδη συμπλόκων

Τα σύμπλοκα ιόντα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα μονοπυρηνικά και τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα.

Τα μονοπυρηνικά ή απλά σύμπλοκα είναι του τύπου  $[\text{ML}_n]^{ny+x}$ , όπου το L είναι ένας οποιοσδήποτε υποκαταστάτης ιόν ή μόριο με φορτίο y και M είναι το κεντρικό μεταλλικό ιόν ή άτομο με φορτίο x. Στα σύμπλοκα αυτά το κεντρικό ιόν ή άτομο του μετάλλου περιβάλλεται πάντα από ένα συγκεκριμένο αριθμό υποκαταστατών που καθορίζεται από τον αριθμό μοριακής σύνταξης του. Στα σύμπλοκα αυτά οι μοναδικοί δεσμοί που αναπτύσσονται είναι αυτοί του τύπου M-L, δηλαδή ανάμεσα στους υποκαταστάτες και το κεντρικό ιόν ή άτομο.

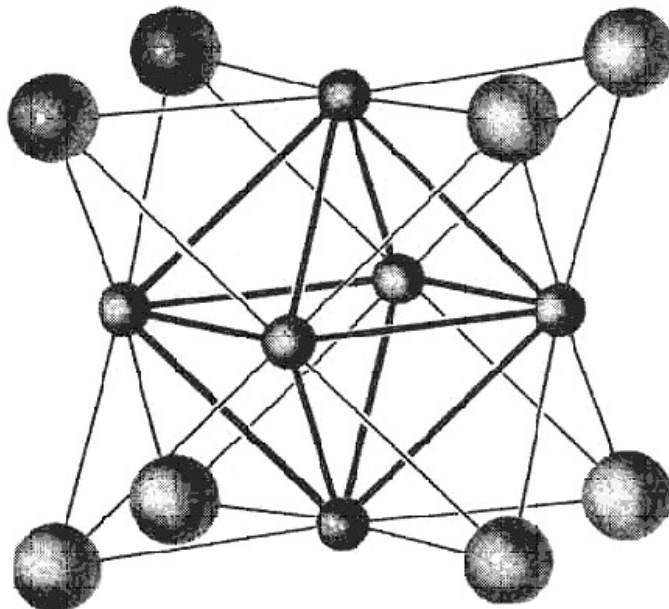
Τα πολυπυρηνικά σύμπλοκα ιόντα περιέχουν δύο ή και περισσότερα κεντρικά ιόντα ή άτομα των στοιχείων μετάπτωσης και διακρίνονται στις δύο παρακάτω κατηγορίες:

α.) Πολυπυρηνικά σύμπλοκα, που μοιράζονται έναν ή περισσότερους κοινούς υποκαταστάτες.

Σε αυτό το είδος πολυπυρηνικών συμπλόκων ιόντων ο υποκαταστάτης γεφυρώνει μέσω χημικών δεσμών δύο κεντρικά ιόντα ή άτομα μετάλλων. Για να το κάνει αυτό, θα πρέπει ο υποκαταστάτης να περιέχει περισσότερα από ένα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να συμμετέχει ταυτοχρόνως στη σφαίρα συναρμογής και των δύο κεντρικών ιόντων ή ατόμων. Συνηθέστεροι τέτοιοι υποκαταστάτες είναι το ιόν υδροξυλίου ( $-\text{OH}^-$ ) και η αμινομάδα ( $-\text{NH}_2$ ). Χαρακτηριστικό σύμπλοκο αυτής της κατηγορίας είναι το  $[(\text{NH}_3)_5\text{CoNH}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ , όπου κάθε ιόν κοβαλτίου(III) βρίσκεται στο κέντρο ενός οκταέδρου έχοντας ως υποκαταστάτες πέντε μόρια αμμωνίας και μια αμινομάδα ( $-\text{NH}_2$ ), η οποία καταλαμβάνει μια κοινή κορυφή των δύο οκταέδρων. Τέλος, σε αυτήν την κατηγορία

πολυπυρηνικών συμπλόκων ανήκουν και σύμπλοκα, τα οποία περιέχουν κεντρικά ιόντα ή άτομα διαφορετικών μετάλλων, όπως το σύμπλοκο ιόν  $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ .

β.) Πολυπυρηνικά σύμπλοκα, όπου αναπτύσσονται άμεσοι δεσμοί ανάμεσα στα κεντρικά ιόντα ή άτομα των μετάλλων.



Σχήμα 4.24. Δομή του πολυπυρηνικού συμπλόκου ιόντος  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ .

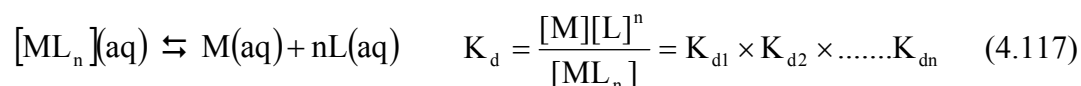
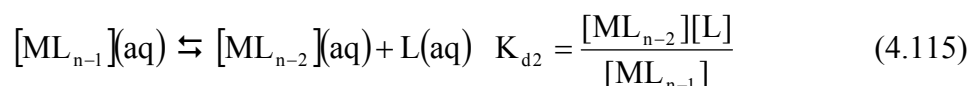
Για παράδειγμα, σε αυτήν την κατηγορία συμπλόκων ανήκει το σύμπλοκο  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ , η δομή του οποίου δίνεται στο σχήμα 4.24. Κάθε ιόν  $\text{Mo}^{2+}$  βρίσκεται στις κορυφές ενός οκταέδρου και συνενώνεται αφενός μεν με τέσσερα άλλα γειτονικά ιόντα  $\text{Mo}^{2+}$  αφετέρου δε με τέσσερα ιόντα οξυγόνου. Επιπλέον, αυτό το σύμπλοκο ιόν μπορεί να σχηματίσει με την παρουσία άλλων υποκαταστατών, όπως  $\text{Cl}^-$  ή  $\text{OH}^-$ , ένα νέο σύμπλοκο ιόν, όπου έξι από τους ανωτέρω υποκαταστάτες θα συνενώνονται άμεσα με τα έξι κεντρικά ιόντα  $\text{Mo}^{2+}$  δίνοντας το ανιονικό πολυπυρηνικό σύμπλοκο  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ .

#### 4.3.5.5. Σταθερότητα συμπλόκων

Όλα τα μεταλλικά ιόντα έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα. Εκείνα τα οποία έχουν μικρή ιοντική ακτίνα και μεγάλο φορτίο και ειδικότερα, εκείνα που ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης και, επομένως, έχουν άδεια d τροχιακά, σχηματίζουν κατά γενικό κανόνα ευκολότερα σύμπλοκα ιόντα. Παρ' όλα αυτά, ακόμα και το ιόν νατρίου που έχει συγκριτικά μεγάλη ιοντική ακτίνα και μικρό φορτίο σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα, τα οποία όμως καταστρέφονται αμέσως στο νερό εξαιτίας του σχηματισμού του πολύ σταθερού ενυδατωμένου συμπλόκου του  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ .

Η έννοια της σταθερότητας ενός συμπλόκου είναι καθαρώς θερμοδυναμική έννοια. Μέτρο της θερμοδυναμικής σταθερότητας ενός συμπλόκου είναι η τιμή της σταθεράς “αστάθειας” του συμπλόκου ( $K_d$ ), η οποία αποτελεί τη σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης διάστασης του συμπλόκου ιόντος. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της σταθεράς “αστάθειας” τόσο μικρότερη είναι η τάση του συμπλόκου για διάσταση και επομένως, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοδυναμική

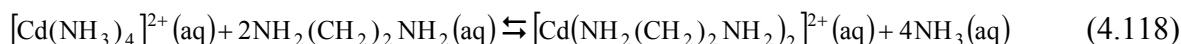
σταθερότητα του συμπλόκου ιόντος. Επειδή τα σύμπλοκα ιόντα περιέχουν περισσότερους από έναν υποκαταστάτες δίστανται σε στάδια κατ' αντιστοιχία με τη διάσταση των πολυβασικών οξέων. Συνεπώς, για κάθε σύμπλοκο ιόν υπάρχουν διαδοχικές σταθερές “αστάθειας”  $K_{d1}$ ,  $K_{d2}$  κ.τ.λ., το γινόμενο των οποίων δίνει την ολική σταθερά “αστάθειας” του συμπλόκου, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Τιμές των σταθερών “αστάθειας” για διάφορα σύμπλοκα δίνονται στη βιβλιογραφία, μια μικρή επιλογή αυτών φαίνεται στον Πίνακα του Παραρτήματος III. Το αντίστροφο της σταθεράς “αστάθειας” ονομάζεται σταθερά σχηματισμού συμπλόκου ιόντος ( $K_f$ ).

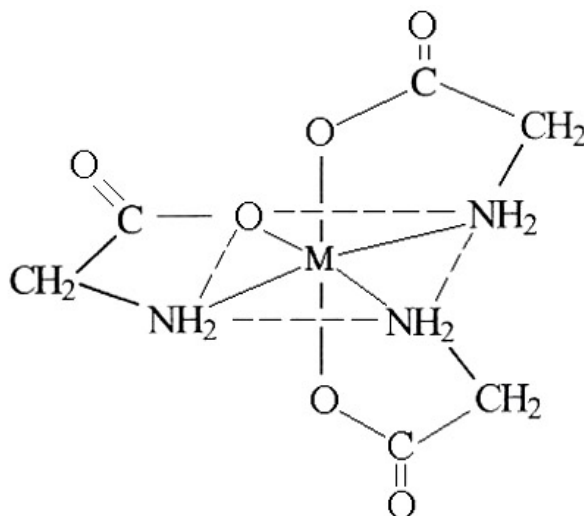
Γενικά για τη θερμοδυναμική σταθερότητα των συμπλόκων ιόντων ισχύουν οι παρακάτω γενικοί κανόνες:

- Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός οξειδωσης του μετάλλου τόσο σταθερότερα είναι τα σύμπλοκα που σχηματίζει με ένα συγκεκριμένο υποκαταστάτη,
- Η σταθερότητα των συμπλόκων ιόντων συχνά μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά  $CN^- \gg I^- > Br^- > Cl^-$
- Η συμπλοκοποίηση με χηλικούς υποκαταστάτες αυξάνει σημαντικά τη θερμοδυναμική σταθερότητα των συμπλόκων ιόντων κυρίως για λόγους εντροπίας. Για παράδειγμα, η σταθερά “αστάθειας” του συμπλόκου  $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$  ( $K_d=10^{-7}$ ), το οποίο έχει τέσσερις μονοδοντικούς υποκαταστάτες, είναι πολύ μεγαλύτερη της σταθεράς “αστάθειας” του συμπλόκου  $[Cd(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]^{2+}$  ( $K_d=2.60 \times 10^{-11}$ ), το οποίο έχει δύο διδοντικούς υποκαταστάτες. Στην ισορροπία της αντίδρασης (4.118), η κατεύθυνση του σχηματισμού του χηλικού συμπλόκου ευνοείται εντροπικά, γιατί αυξάνεται ο αριθμός των σωματιδίων στο σύστημα, άρα και η εντροπία του συστήματος.

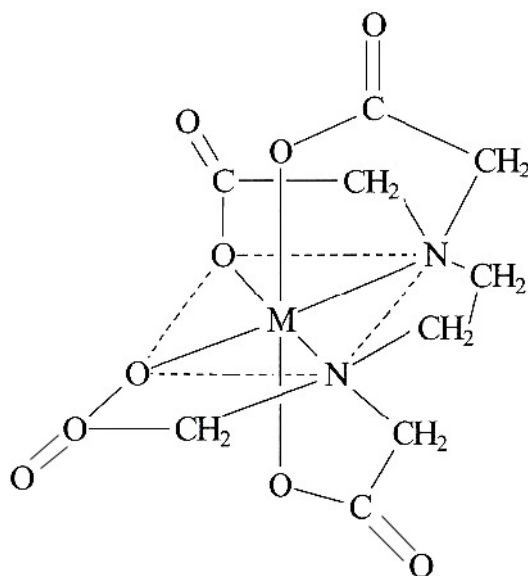


- Χηλικοί υποκαταστάτες που σχηματίζουν δακτυλίους, οι οποίοι περιέχουν έναν ή περισσότερους κοινούς δεσμούς (fused chelate rings), σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα με ένα συγκεκριμένο μέταλλο σε σχέση με τους χηλικούς υποκαταστάτες που δεν σχηματίζουν τέτοιους δακτυλίους. Για παράδειγμα, το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), που σχηματίζει πέντε δακτυλίους, οι οποίοι περιέχουν έναν ή περισσότερους

κοινούς δεσμούς (σχήμα 4.25), σχηματίζει με τα μέταλλα σταθερότερα σύμπλοκα από το χηλικό υποκαταστάτη αμινοοξικό οξύ (glycine), που δεν σχηματίζει τέτοιους δακτυλίους (σχήμα 4.26).



Σχήμα 4.25. Δομή οκταεδρικών συμπλόκων μετάλλου-EDTA.

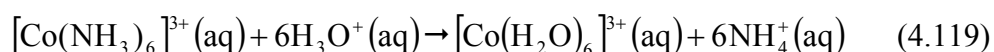


Σχήμα 4.26. Δομή οκταεδρικών συμπλόκων μετάλλου-Glycine.

Εκτός της θερμοδυναμικής σταθερότητας των συμπλόκων υπάρχει και η έννοια της κινητικής σταθερότητας των συμπλόκων, που έχει ως μέτρο την ταχύτητα των αντιδράσεων διάστασής τους. Τα σύμπλοκα βάσει της σχετικής κινητικής σταθερότητάς τους διακρίνονται σε ευκίνητα ή ασταθή (labile) και αδρανή (inert). Γενικά, όταν η ισορροπία μεταξύ του συμπλόκου ιόντος και των προϊόντων διαστάσεώς του αποκαθίσταται γρήγορα, σε χρονικό διάστημα μερικών δευτερολέπτων ή και λιγότερο, το σύμπλοκο ονομάζεται ευκίνητο. Αντίθετα, η ισορροπία ανάμεσα σε ένα αδρανές σύμπλοκο και τα προϊόντα διαστάσεώς του αποκαθίσταται αργά απαιτώντας χρονικό διάστημα τουλάχιστον μερικών λεπτών αν και υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες δεν έχει αποκατασταθεί ισορροπία μετά την πάροδο πολλών ετών.

Μια απλή θεωρητική εξήγηση της διαφορετικής κινητικής συμπεριφοράς των συμπλόκων ιόντων παρέχεται μέσω της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου. Έτσι για παράδειγμα, σε σύμπλοκα με οκταεδρική στερεοχημική δομή (μέταλλο με αριθμό μοριακής σύνταξης 6) η ευκινησία αποδίδεται στην ύπαρξη είτε ενός άδειου χαμηλής ενέργειας  $t_{2g}$  τροχιακού είτε, τουλάχιστον, ενός ηλεκτρονίου σε υψηλής ενέργειας  $e_g$  τροχιακό. Και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει δυνατότητα για δημιουργία νέας δομής που θα είναι ενεργειακά προτιμότερη, δηλαδή θα έχει μικρότερη ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου. Η αδράνεια των συμπλόκων ιόντων αποδίδεται στην ύπαρξη τουλάχιστον ενός ηλεκτρονίου σε κάθε τροχιακό χαμηλής ενέργειας  $t_{2g}$  και κανενός ηλεκτρονίου στα υψηλής ενέργειας τροχιακά  $e_g$ , έτσι ώστε να μην υπάρχει δυνατότητα δημιουργίας άλλης δομής που να είναι ενεργειακά προτιμότερη και να έχει μικρότερη ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου.

Οι έννοιες της θερμοδυναμικής και κινητικής σταθερότητας των συμπλόκων ιόντων δεν πρέπει να συγχέονται μεταξύ τους. Ένα σύμπλοκο μπορεί να είναι ευκίνητο και ταυτόχρονα να είναι θερμοδυναμικά σταθερό. Για παράδειγμα, το σύμπλοκο  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  είναι πολύ ευκίνητο καθώς υφίσταται ταχύτατες αντιδράσεις ανταλλαγής των υποκαταστατών του, ενώ, ταυτόχρονα, είναι πολύ σταθερό, αφού η ολική σταθερά αστάθειάς του είναι πάρα πολύ μικρή ( $K_d = 1 \times 10^{-30}$ ). Σε αντίθεση, το σύμπλοκο  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  είναι θερμοδυναμικά ασταθές, αφού αυθόρμητα μετατρέπεται στο σταθερότερο ενυδατωμένο σύμπλοκο σύμφωνα με την αντίδραση (4.119) που έχει σταθερά ισορροπίας  $K=10^{25}$ , αλλά κινητικά αδρανές, εφόσον σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η κατωτέρω αντίδραση απαιτεί χρόνια για να ολοκληρωθεί.



#### 4.3.6 Ισορροπία μεταξύ δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη και των ιόντων του

Η έννοια της διαλυτότητας μιας στερεάς ουσίας παίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία των υδατικών διαλυμάτων. Ως διαλυτότητα ορίζουμε τη μέγιστη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη κάτω από δεδομένες συνθήκες, έτσι ώστε να προκύψει ένα σταθερό διάλυμα. Το διάλυμα αυτό το ονομάζουμε κορεσμένο διάλυμα. Κάθε διάλυμα που περιέχει ποσότητα διαλυμένης ουσίας μικρότερη από αυτήν που αντιστοιχεί στη διαλυτότητά της ονομάζεται ακόρεστο, ενώ, όταν περιέχει ποσότητα διαλυμένης ουσίας μεγαλύτερη από αυτήν που αντιστοιχεί στη διαλυτότητά της κάτω από τις ίδιες συνθήκες, ονομάζεται υπέρκορο.

Η διαδικασία δημιουργίας κορεσμένου υδατικού διαλύματος μιας ουσίας φαίνεται εκ πρώτης όψεως να είναι μια στατική διεργασία. Με άλλα λόγια, φαίνεται να λαμβάνει χώρα ενυδάτωση της ουσίας από τα μόρια του νερού μέχρι να διαλυθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα που μπορεί να διαλυθεί και να σχηματιστεί το κορεσμένο διάλυμα. Από εκείνη τη στιγμή και μετά καμιά μακροσκοπική μεταβολή δεν παρατηρείται στο διάλυμα. Αυτό, βέβαια, είναι ψευδές σε μικροσκοπική κλίμακα, διότι μέσα στο διάλυμα έχει αναπτυχθεί μια δυναμική ετερογενής ισορροπία ανάμεσα στη διαλυμένη ουσία και την αδιάλυτη ουσία που βρίσκεται σε επαφή με το κορεσμένο διάλυμα, η οποία περιγράφεται από την παρακάτω γενική χημική εξίσωση:



όπου  $\text{A}(\text{aq})$  είναι η διαλυμένη ουσία και  $\text{A}(\text{s})$  είναι η αδιάλυτη ουσία σε στερεή κατάσταση που βρίσκεται σε επαφή με το κορεσμένο διάλυμα. Με άλλα λόγια, μέσα στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα δύο αντιτιθέμενες δράσεις. Μόρια ή ιόντα, ανάλογα με το είδος της ουσίας,

μεταφέρονται από την επιφάνεια του στερεού συνεχώς μέσα στο διάλυμα και ταυτόχρονα μόρια ή ιόντα από το κορεσμένο διάλυμα εναποτίθενται στην επιφάνεια του στερεού με ακριβώς την ίδια ταχύτητα, έτσι ώστε, ενώ μικροσκοπικά υπάρχει συνεχής κινητικότητα, μακροσκοπικά να παρατηρείται ακινησία. Αξίζει όμως να αναφερθεί εδώ, ότι η φαινόμενη μακροσκοπική ακινησία είναι κατ' ουσίαν ψευδής, διότι, εάν αφήσουμε το κορεσμένο διάλυμα σε επαφή με τη στερεά αδιάλυτη ουσία για μακρύ χρονικό διάστημα, τότε θα παρατηρήσουμε μια αυθόρμητη μεταβολή στο μέγεθος και τον αριθμό των τεμαχιδίων του αδιάλυτου στερεού. Ο αριθμός των τεμαχιδίων θα μειώνεται συνεχώς και το μέγεθος τους θα αυξάνει μέχρι να φθάσουμε στη δημιουργία μονοκρυστάλλου. Η διεργασία αυτή θεωρείται ιδεατή κατάσταση, που απαιτεί άπειρο χρόνο.

#### 4.3.6.1. Αρχή του γινομένου διαλυτότητας

Στην περίπτωση των ιοντικών στερεών, η επιδιалύτωςή τους από τα μόρια του νερού οδηγεί σε λύση της συνέχειας του κρυσταλλικού πλέγματος του στερεού (βλέπε παράγραφο 4.1.2) και απελευθέρωση των ιόντων του στο διάλυμα. Με άλλα λόγια, στα κορεσμένα διαλύματα των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών αποκαθίσταται η ετερογενής ισορροπία ανάμεσα στα ιοντικά στερεά και τα ιόντα τους, η οποία περιγράφεται από τη γενική εξίσωση (4.121).



Η σταθερά χημικής ισορροπίας της ανωτέρω αντίδρασης ονομάζεται σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας  $K_{so}$  και δίνεται από την εξίσωση (4.122).

$$K_{so} = [M^{y+}]^z [X^{z-}]^y \quad (4.122)$$

Ο δείκτης “s” του συμβόλου  $K_{so}$  για το γινόμενο διαλυτότητας προέρχεται από το αρχικό γράμμα της αγγλικής λέξης “solubility” για τη διαλυτότητα. Ο δείκτης μηδέν “o” δηλώνει ότι η σταθερά  $K_{so}$  αναφέρεται σε εκείνη την ετερογενή ισορροπία ανάμεσα στα ιοντικά στερεά και τα ιόντα τους, όπου τα ιόντα έχουν την ίδια ακριβώς μορφή με αυτήν που έχουν στα στερεά. Δηλαδή, σε αυτήν την ετερογενή ισορροπία δεν έχουν λάβει χώρα αντιδράσεις υδρόλυσης που να έχουν αλλάξει τη δομή των ιόντων.

Η εξίσωση (4.122) αποτελεί τη μαθηματική έκφραση της αρχής του γινομένου διαλυτότητας σύμφωνα με την οποία “σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου άλατος το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων υψουμένων σε δύναμη ίση με το στοιχειομετρικό τους συντελεστή στην εξίσωση που περιγράφει τη διάλυσή τους σε νερό, είναι σταθερό και ίσο με την τιμή του γινομένου διαλυτότητας”. Η ανωτέρω αρχή, έτσι όπως διατυπώθηκε είναι μόνο κατά προσέγγιση ακριβής, διότι το γινόμενο διαλυτότητας  $K_{so}$ , ως σταθερά χημικής ισορροπίας σε κλίμακα συγκέντρωσης, εξαρτάται εκτός από τα καταστατικά μεγέθη «θερμοκρασία», «πίεση» και από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η εξάρτηση του γινομένου διαλυτότητας από την ιοντική ισχύ προκύπτει από την εξίσωση ορισμού του θερμοδυναμικού γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}^o$ , δηλαδή της σταθεράς ισορροπίας σε κλίμακα ενεργότητας της ετερογενούς αντίδρασης (4.121),

$$K_{so}^o = \alpha_{M^{y+}}^z \alpha_{X^{z-}}^y = \gamma_{M^{y+}}^z \gamma_{X^{z-}}^y [M^{y+}]^z [X^{z-}]^y = \gamma_{M^{y+}}^z \gamma_{X^{z-}}^y K_{so} = \gamma_{\pm}^{z+y} K_{so} \Rightarrow$$

$$K_{so} = \frac{K_{so}^o}{\gamma_{\pm}^{z+y}} \quad (4.123)$$

όπου  $\gamma_{\pm}$  είναι ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του ηλεκτρολύτη, που υπολογίζεται συναρτήσει της ιοντικής ισχύος ( $I$ ) από την παρακάτω εξίσωση Davies (πίνακας 4.6):

$$\log \gamma_{\pm} = -0.51z_+z_- \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2I \right] \quad (4.124)$$

Στην ιδεατή κατάσταση της άπειρης αραιώσης, όπου οι συντελεστές ενεργότητας ισούνται με τη μονάδα, οι τιμές του θερμοδυναμικού γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}^{\circ}$  και του γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}$  συμπίπτουν. Οι τιμές του θερμοδυναμικού γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}^{\circ}$  στους 25°C για τους σπουδαιότερους, από άποψη συχνότητας, δυσδιάλυτους ηλεκτρολύτες δίνονται στο Παράρτημα IV.

#### 4.3.6.2. Σχέση μεταξύ διαλυτότητας και γινομένου διαλυτότητας

Η διαλυτότητα και η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας συνδέονται μεταξύ τους με μια απλή μαθηματική σχέση βάσει της οποίας είναι δυνατός ο υπολογισμός της μιας, όταν είναι γνωστή η άλλη.

Εάν  $S$  γραμμομόρια του ιοντικού στερεού  $M_zX_y(s)$  διαλυθούν σε ένα λίτρο καθαρού νερού για να σχηματίσουν κορεσμένο διάλυμα (επομένως  $S$  είναι η διαλυτότητα του στερεού), τότε αναπτύσσεται η ετερογενής ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση (4.121) και το ισοζύγιο μάζας για τα κατιόντα και τα ανιόντα δίνει τις παρακάτω σχέσεις:

$$[M^{y+}] = zS \quad (4.125)$$

$$[X^{z-}] = yS \quad (4.126)$$

Εισάγοντας τις σχέσεις αυτές στην έκφραση του γινομένου διαλυτότητας (εξίσωση 4.122) προκύπτει η σχέση που διασυνδέει το γινόμενο διαλυτότητας  $K_{so}$  με τη διαλυτότητα  $S$  του ιοντικού στερεού.

$$K_{so} = (zS)^z (yS)^y = S^{(z+y)} z^z y^y \Rightarrow S = \left( \frac{K_{so}}{z^z y^y} \right)^{\frac{1}{z+y}} \quad (4.127)$$

Από την εξίσωση (4.127) προκύπτει, ότι όσο μικρότερο είναι το γινόμενο διαλυτότητας μιας ιοντικής ένωσης τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητά της και, επομένως, τόσο πιο δυσδιάλυτη είναι η ένωση στο νερό. Δυστυχώς όμως, μόνο σε έναν πολύ μικρό αριθμό ιοντικών ενώσεων μπορούμε να εφαρμόσουμε αυτήν την απλή μαθηματική σχέση για να υπολογίσουμε τη διαλυτότητά τους στο νερό. Συνήθως, τα περισσότερα από τα κατιόντα και ανιόντα των ιοντικών ενώσεων συμπεριφέρονται σαν ασθενή οξέα ή ασθενείς βάσεις και, επομένως, υδρολύονται μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις τους στα υδατικά διαλύματα. Επιπροσθέτως, πολλά από τα κατιόντα σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα στα υδατικά διαλύματα μεταβάλλοντας σημαντικά τις

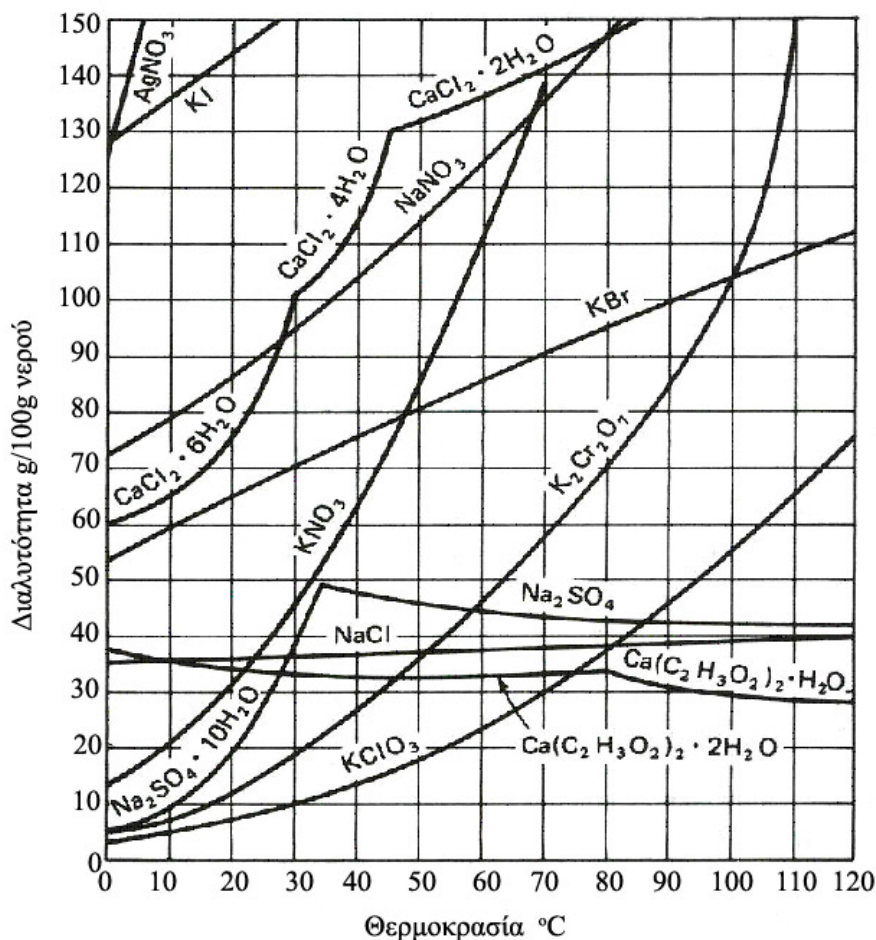
συγκεντρώσεις των ελευθέρων κατιόντων σε αυτά. Τέλος, σε πολλές περιπτώσεις η διαλυτότητα των ενώσεων είναι τόσο μεγάλη, ώστε το  $K_{so}$  να είναι συνάρτηση της ιοντικής ισχύος σύμφωνα με τις εξισώσεις (4.123) και (4.124) και συνεπώς, η ανωτέρω εξίσωση να μην ισχύει με την απλή μορφή της.

### 4.3.6.3. Παράγοντες που επιδρούν στη διαλυτότητα

Η διαλυτότητα των ιοντικών στερεών επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες σημαντικότεροι των οποίων είναι η θερμοκρασία, η επίδραση κοινού και μη κοινού ιόντος, ο σχηματισμός συμπλόκου ιόντος, η υδρόλυση ανιόντων και κατιόντων, η φύση του διαλύτη και τέλος, το μέγεθος των τεμαχιδίων του στερεού.

#### 4.3.6.3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας

Η διαλυτότητα στο νερό των περισσοτέρων ιοντικών στερεών αυξάνει με τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.27. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν αρκετές εξαιρέσεις, όπου η αύξηση θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της διαλυτότητας του ιοντικού στερεού. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία ανιόντων, όπως  $SO_4^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $SeO_4^{2-}$  και  $PO_4^{3-}$ , στα ιοντικά στερεά έχει ως αποτέλεσμα γενικά τη μείωση της διαλυτότητάς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί η ασυνήθιστη συμπεριφορά του  $NaCl$ , η διαλυτότητα του οποίου παραμένει πρακτικά ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.27. Θερμοκρασιακή εξάρτηση διαλυτότητας ιοντικών στερεών.



#### 4.3.6.3.2. Επίδραση κοινού ιόντος

Εάν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη προστεθεί ένα άλλο περισσότερο διαλυτό ιοντικό στερεό που έχει κοινό ιόν με αυτό, τότε η ετερογενής ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση (4.121) μετατοπίζεται προς τη μεριά της στερεής φάσης σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, διατηρώντας το γινόμενο διαλυτότητας σταθερό. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της διαλυτότητας των ιοντικών στερεών με την παρουσία κοινού ιόντος. Παραδείγματος χάριν, η διαλυτότητα  $\text{BaSO}_4$  σε καθαρό νερό στους  $25^\circ\text{C}$  είναι περίπου  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ , ενώ σε διάλυμα  $0.01\text{M}$   $\text{BaCl}_2$  είναι περίπου  $1.1 \times 10^{-8}\text{M}$ , δηλαδή τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη.

#### 4.3.6.3.3. Επίδραση μη κοινού ιόντος

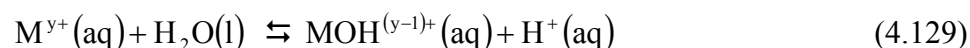
Η προσθήκη ισχυρού ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού με το οποίο δεν έχει κοινό ιόν, έχει ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητας του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού. Η εξήγηση αυτού του γενικού συμπεράσματος είναι απλή. Η προσθήκη του ισχυρού ηλεκτρολύτη έχει ως άμεση συνέπεια την αύξηση της ιοντικής ισχύος ( $I$ ) του διαλύματος. Καθώς αυξάνεται όμως η ιοντική ισχύς, μειώνεται γενικά η τιμή του μέσου συντελεστή ενεργότητας του ηλεκτρολύτη ( $\gamma_{\pm}$ ), σύμφωνα με την εξίσωση (4.124) και συνεπώς, αυξάνεται η τιμή του γινομένου διαλυτότητας  $K_{\text{so}}$ , σύμφωνα με την εξίσωση (4.123). Γενικά, η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη διαλυτότητα δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού είναι σημαντικά μικρότερη από την επίδραση κοινού ιόντος. Έτσι, ενώ η διαλυτότητα του  $\text{AgCl}$  σε καθαρό νερό ( $I=0$ ) είναι  $1.31 \times 10^{-5}\text{M}$ , σε διάλυμα  $0.1\text{M}$   $\text{NaClO}_4$  ( $I=0.1$ ) αυξάνεται περίπου μιάμιση φορά σε  $2.21 \times 10^{-5}\text{M}$  και σε διάλυμα  $0.1\text{M}$   $\text{NaCl}$  ( $I=0.1$ ) μειώνεται σε  $4.9 \times 10^{-9}\text{M}$ , δηλαδή γίνεται περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους μικρότερη. Παρ' όλα αυτά, η επίδραση της ιοντικής ισχύος στη διαλυτότητα δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού γίνεται πολύ σημαντικός παράγοντας, όταν το ιοντικό στερεό περιέχει ιόντα με μεγάλο σθένος. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα του  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  σε ιοντική ισχύ  $1\text{M}$  είναι σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τη διαλυτότητά του σε καθαρό νερό, όπου η ιοντική ισχύς είναι μηδενική.

#### 4.3.6.3.4. Επίδραση υδρόλυσης ιόντων

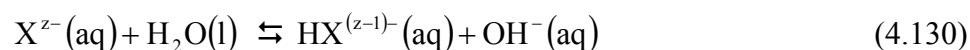
Η υδρόλυση των κατιόντων ή ανιόντων του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού έχει ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητάς του. Η εξήγηση είναι απλή. Όταν διαλύεται το δυσδιάλυτο ιοντικό στερεό  $\text{M}_z\text{X}_y(\text{s})$  σε καθαρό νερό, αναπτύσσεται η ετερογενής ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση (4.128).



Εάν το κατιόν  $\text{M}^{y+}$  είναι ασθενές οξύ ή το ανιόν  $\text{X}^{z-}$  είναι ασθενής βάση, λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις υδρόλυσης:



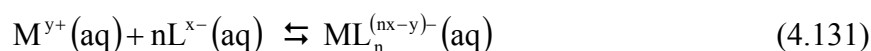
ή



Οποιαδήποτε από τις αντιδράσεις (4.129) ή/και (4.130) συμβεί, αυτό θα έχει ως συνέπεια τη μείωση της συγκέντρωσης των ελευθέρων κατιόντων  $M^{y+}$  ή ανιόντων  $X^z$ , πράγμα που θα μετατοπίσει την ετερογενή ισορροπία (4.128) προς τα δεξιά βάσει της αρχής Le Chatelier και θα αυξήσει τη διαλυτότητα του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού  $M_zX_y(s)$ . Πράγματι, αμελώντας την υδρόλυση των ιόντων, η διαλυτότητα του PbS σε καθαρό νερό στους 25°C είναι περίπου  $1 \times 10^{-14} M$ , ενώ λαμβάνοντας υπόψη την υδρόλυση των ανιόντων  $S^{2-}$  η διαλυτότητα του PbS αυξάνει σε  $7 \times 10^{-12} M$ , δηλαδή είναι 700 φορές μεγαλύτερη. Αν λάβουμε δε υπόψη και την υδρόλυση των κατιόντων  $Pb^{2+}$ , τότε η διαλυτότητα του PbS θα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από την τιμή  $7 \times 10^{-12} M$ .

#### 4.3.6.3.5. Επίδραση σχηματισμού συμπλόκου

Η συμπλοκοποίηση των κατιόντων του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού έχει πάντα ως συνέπεια την αύξηση της διαλυτότητάς του. Η εξήγηση αυτού του γεγονότος είναι αντίστοιχη με αυτήν που περιγράφηκε στην παράγραφο 4.3.6.3.4. Όταν διαλύεται το δυσδιάλυτο ιοντικό στερεό  $M_zX_y(s)$  σε καθαρό νερό, αναπτύσσεται η ετερογενής ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση (4.128). Η παρουσία στο διάλυμα ενός υποκαταστάτη, που σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με το μεταλλοκατιόν  $M^{y+}$ , έχει ως συνέπεια την ανάπτυξη της ομογενούς ισορροπίας, που περιγράφεται από την εξίσωση (4.131).



Η αντίδραση (4.131) έχει ως συνέπεια τη μείωση της συγκέντρωσης των ελευθέρων κατιόντων  $M^{y+}$ , πράγμα που μετατοπίζει την ετερογενή ισορροπία (4.128) προς τα δεξιά βάσει της αρχής Le Chatelier και αυξάνει τη διαλυτότητα του δυσδιάλυτου ιοντικού στερεού  $M_zX_y(s)$ .

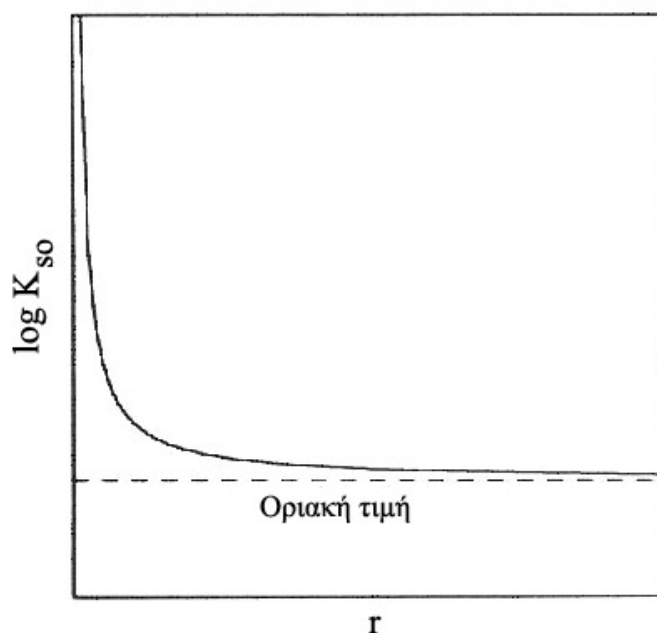
#### 4.3.6.3.6. Επίδραση της φύσης του διαλύτη

Η προσθήκη οργανικού διαλύτη σε υδατικό διάλυμα, συνήθως, προκαλεί μείωση της διαλυτότητας των διαλυμένων ουσιών κυρίως λόγω της μείωσης της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου, η οποία έχει σαν συνέπεια την αύξηση των ηλεκτροστατικών έλξεων ανάμεσα στα ιόντα του ιοντικού στερεού.

#### 4.3.6.3.7. Επίδραση του μεγέθους των τεμαχιδίων του στερεού

Η διαλυτότητα ενός ιοντικού στερεού και εν γένει ενός οποιουδήποτε στερεού στο νερό δεν είναι ανεξάρτητη του μεγέθους των τεμαχιδίων (κόκκων) του στερεού, αλλά αυξάνει καθώς μειώνεται το μέγεθος τεμαχιδίων. Γενικά, οι μεγάλοι κρύσταλλοι είναι καθαρότεροι και περισσότερο δυσδιάλυτοι από τους μικρότερους. Εξαιτίας αυτής της διαφοράς διαλυτότητας, οι μικροί κρύσταλλοι διαλύονται και γίνονται συνεχώς μικρότεροι, ενώ, ταυτόχρονα οι αρχικώς μεγάλοι αποκτούν νέο υλικό και γίνονται μεγαλύτεροι. Η εξήγηση αυτού του γεγονότος είναι σχετικά απλή. Αφού η διαλυτότητα των μικρών κρυστάλλων είναι μεγαλύτερη αυτής των μεγαλύτερων, η συγκέντρωση των ιόντων στην εγγύτερη περιοχή των μικρών κρυστάλλων είναι μεγαλύτερη της συγκέντρωσής τους στην εγγύτερη περιοχή των μεγάλων κρυστάλλων. Άρα, εμφανίζεται ωθούσα δύναμη για διάχυση ιόντων από την περιοχή των μικρών προς την περιοχή των μεγάλων κρυστάλλων με αποτέλεσμα στην περιοχή των μικρών κρυστάλλων η ετερογενής ισορροπία

(4.128) να μετατοπίζεται συνεχώς προς τα δεξιά (διάλυση στερεού), ενώ στην περιοχή των μεγάλων κρυστάλλων η ετερογενής ισορροπία να (4.128) μετατοπίζεται συνεχώς προς τα αριστερά (καταβύθιση στερεού). Επομένως, έχουμε σταδιακή εξαφάνιση των μικρών κρυστάλλων μέσω της διάλυσής τους και σταδιακή αύξηση του μεγέθους των μεγάλων κρυστάλλων μέσω της καταβύθισης νέου στερεού πάνω σε αυτούς. Μάλιστα, η ωθούσα δύναμη για διάχυση γίνεται μεγαλύτερη, καθώς αυξάνει η διαφορά μεγέθους μεταξύ των τεμαχιδίων του στερεού με συνέπεια την αυθόρμητη κατεύθυνση προς σχηματισμό μονοκρυστάλλου εντός διαλυμάτων, όπου έχει αναπτυχθεί η ετερογενής ισορροπία ανάμεσα στα ιοντικά στερεά και τα ιόντα τους.



**Σχήμα 4.28.** Ποιοτική εξάρτηση του γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}$  από το μέγεθος των κρυστάλλων.

Για ένα δοσμένο στερεό, η εξάρτηση του γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}$  από το μέγεθος των κρυστάλλων φαίνεται στο σχήμα 4.28. Σύμφωνα με το σχήμα 4.28, η διαλυτότητα των απείρως μικρών τεμαχιδίων είναι απείρως μεγάλη, ενώ η διαλυτότητα προσεγγίζει ασυμπτωτικά μία οριακή τιμή για πολύ μεγάλα μεγέθη τεμαχιδίων του στερεού. Γενικά όμως, η κλίση της καμπύλης είναι πάντα αρνητική, ιδιότητα που δείχνει ότι η αύξηση του μεγέθους των τεμαχιδίων μικραίνει το γινόμενο διαλυτότητας  $K_{so}$  και συνεπώς, τη διαλυτότητα του στερεού.

Οι τιμές του γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}$  που απαντούν στη βιβλιογραφία αναφέρονται συνήθως σε ετερογενείς ισορροπίες ανάμεσα σε μεγάλο μεγέθους κρυστάλλους και νερό, έτσι ώστε η τιμή του  $K_{so}$  να βρίσκεται πιο κοντά στην οριακή τιμή που φαίνεται στο σχήμα 4.28.

#### 4.3.6.4. Συνθήκη σχηματισμού ιζήματος

Για να οριστεί μια ποσοτική συνθήκη σχηματισμού ιζήματος εντός υδατικού διαλύματος, είναι αναγκαίο να εισαχθεί ένα νέο μέγεθος που ονομάζεται γινόμενο ιόντων  $Q_i$ . Το γινόμενο ιόντων ισούται με το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός ιοντικού στερεού σε υδατικό

διάλυμα ανεξάρτητα αν αυτά τα ιόντα βρίσκονται σε ισορροπία με το ιοντικό στερεό. Για το ιοντικό στερεό  $M_zX_y(s)$ , το γινόμενο ιόντων  $Q_i$  δίνεται από τη σχέση (4.132).

$$Q_i = [M^{y+}]^z [X^{z-}]^y \quad (4.132)$$

Το αν θα γίνει καταβύθιση στερεού (σηματισμός ιζήματος) από ένα υδατικό διάλυμα μπορεί να προβλεφθεί με απλή σύγκριση της τιμής του γινομένου ιόντων  $Q_i$  με την τιμή του γινομένου διαλυτότητας  $K_{so}$  στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες, όπως φαίνεται παρακάτω:

#### Συνθήκη 1.

$Q_i < K_{so}$  σημαίνει ότι όλα τα ιόντα θα παραμείνουν στο διάλυμα, γιατί αυτό είναι ακόρεστο ως προς το ιοντικό στερεό  $M_zX_y(s)$ .

#### Συνθήκη 2.

$Q_i = K_{so}$  σημαίνει ότι όλα τα ιόντα θα παραμείνουν στο διάλυμα, γιατί αυτό είναι κορεσμένο ως προς το ιοντικό στερεό  $M_zX_y(s)$ .

#### Συνθήκη 3.

$Q_i > K_{so}$  σημαίνει ότι θα λάβει χώρα σχηματισμός ιζήματος του ιοντικού στερεού  $M_zX_y(s)$  μέχρι το διάλυμα να καταστεί κορεσμένο στο στερεό  $M_zX_y(s)$ , δηλαδή να αποκατασταθεί η συνθήκη 2.

#### **4.3.6.5. Κλασματική καταβύθιση**

Με τον όρο κλασματική καταβύθιση (selective ή fractional ή partial precipitation) εννοείται η εκλεκτική καταβύθιση ενός μόνο ιόντος από ένα μείγμα ιόντων σε υδατικό διάλυμα.

Έστω, ότι δύο διαφορετικά κατιόντα συνυπάρχουν σε υδατικό διάλυμα και ότι επιπλέον μπορούν να σχηματίσουν δυσδιάλυτα ιοντικά στερεά με το ίδιο ανιόν. Εάν τα δυσδιάλυτα ιοντικά στερεά έχουν μεγάλη διαφορά στις τιμές των γινομένων διαλυτότητάς τους, τότε είναι δυνατόν να διαχωριστούν τα κατιόντα με κατάλληλο έλεγχο της συγκέντρωσης του ανιόντος. Πράγματι, εάν  $K_{so}(MA)$  και  $K_{so}(BA)$  είναι τα γινόμενα διαλυτότητας των δύο ιοντικών στερεών  $MA(s)$  και  $BA(s)$  αντίστοιχα και ισχύει ότι  $K_{so}(MA) \gg K_{so}(BA)$ , τότε με κατάλληλο έλεγχο της συγκέντρωσης του ανιόντος A, που θα προσθέσουμε στο διάλυμα, μπορούμε να πετύχουμε τις δύο παρακάτω συνθήκες ταυτόχρονα:

$$Q_i(MA) < K_{so}(MA) \Rightarrow [A] < \frac{K_{so}(MA)}{[M]} \quad (4.133)$$

$$Q_i(BA) > K_{so}(BA) \Rightarrow [A] > \frac{K_{so}(BA)}{[B]} \quad (4.134)$$

Βάσει της συνθήκης που περιγράφεται με την εξίσωση (4.133) το διάλυμα είναι ακόρεστο ως προς το ιοντικό στερεό MA, ενώ ταυτόχρονα βάσει της συνθήκης που περιγράφεται με την εξίσωση (4.134) το διάλυμα είναι “υπέρκορο” ως προς το ιοντικό στερεό BA. Συνεπώς, η

ετερογενής ισορροπία (4.135) δεν είναι δυνατόν να αποκατασταθεί στο υδατικό διάλυμα, πράγμα που σημαίνει ότι τα ιόντα  $M^+$  και  $A^-$  δεν είναι δυνατόν να αντιδράσουν μεταξύ τους.



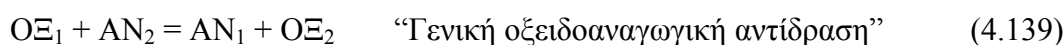
Αντιθέτως, η ετερογενής ισορροπία (4.136) θα αποκατασταθεί στο διάλυμα, δηλαδή τα ιόντα  $B^+$  και  $A^-$  θα αντιδράσουν μεταξύ τους, μέχρι που το γινόμενο ιόντων  $Q_i(BA)$  γίνει ίσο με το γινόμενο διαλυτότητας  $K_{so}(BA)$ .



Επομένως, με αυτόν τον απλό τρόπο είναι δυνατόν να διαχωριστούν δύο μέταλλα μέσα από ένα υδατικό διάλυμά τους. Εφαρμόζοντας ακριβώς την ίδια φιλοσοφία, είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε μέσα από ένα υδατικό διάλυμα και δύο αμέταλλα, εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι μπορούν να σχηματίσουν με το ίδιο μέταλλο δυσδιάλυτα ιοντικά στερεά, τα οποία όμως εμφανίζουν μεγάλη διαφορά στις τιμές των γινομένων διαλυτότητάς τους.

#### 4.3.7. Ισορροπίες που περιλαμβάνουν οξειδοαναγωγικά συστήματα

Κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση, όπως αναφέρθηκε λεπτομερώς στο κεφάλαιο περί χημικών αντιδράσεων, περιέχει τουλάχιστον δύο άτομα, ο αριθμός οξείδωσης των οποίων μεταβάλλεται. Η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης συντελείται είτε μέσω μεταβίβασης ηλεκτρονίων είτε μέσω συνεισφοράς ηλεκτρονίων προς σχηματισμό κοινών ηλεκτρονικών ζευγών. Ανεξαρτήτως του τρόπου μεταβολής του αριθμού οξείδωσης, σε κάθε οξειδοαναγωγική δράση συμμετέχουν, παίζοντας μάλιστα πρωταρχικό ρόλο, ηλεκτρόνια. Το σώμα, το οποίο οξειδώνεται “αποβάλλει” ηλεκτρόνια, τα οποία “προσλαμβάνει” το σώμα που ανάγεται. Συνεπώς, κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί σαν το άθροισμα δύο ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, όπου η μία περιγράφει την οξείδωση και η άλλη την αναγωγή, όπως φαίνεται στο παρακάτω γενικό σχήμα αντιδράσεων:



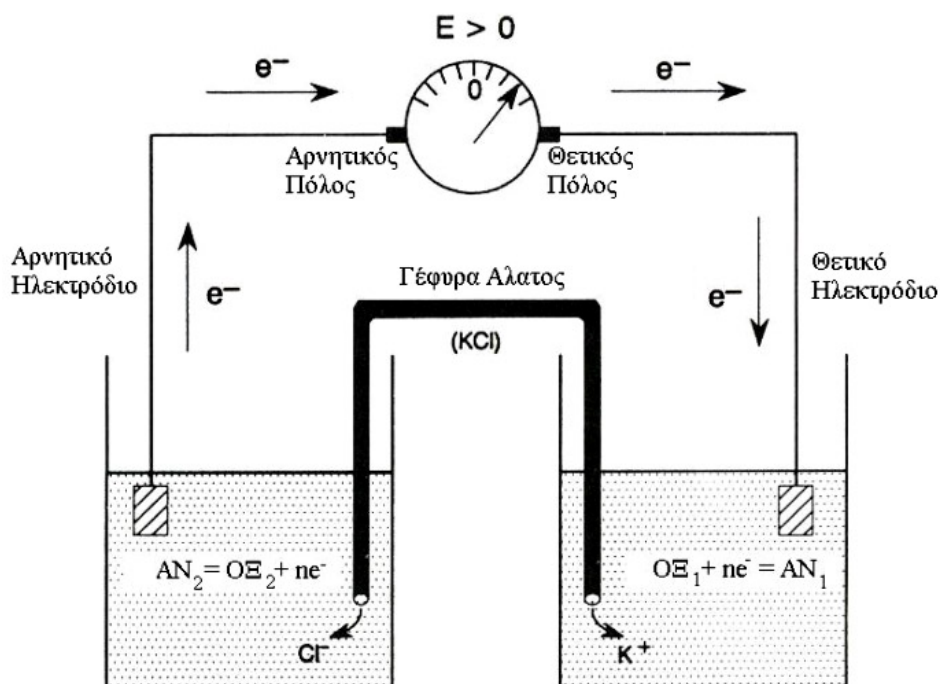
Παρ' ότι, λοιπόν, τα ηλεκτρόνια παίζουν πρωταρχικό ρόλο σε κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση, απουσιάζουν από τη γενική χημική εξίσωση που περιγράφει κάθε οξειδοαναγωγική διεργασία. Αυτό, όμως, δεν πρέπει να μας ξενίζει, διότι τα ηλεκτρόνια ανταλλάχθηκαν πλήρως ανάμεσα στα σώματα  $O\Xi_1$  και  $AN_2$ , για να παραχθούν τα σώματα  $AN_1$  και  $O\Xi_2$ , όπως φαίνεται καθαρά από τις ημιαντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής. Στην παραπάνω γενική οξειδοαναγωγική αντίδραση, το σώμα  $O\Xi_1$  αποκαλείται “οξειδωτικό”, επειδή οξειδώνει το σώμα  $AN_2$  προς το σώμα  $O\Xi_2$ . Αντιστοίχως, το σώμα  $AN_2$  αποκαλείται “αναγωγικό”, επειδή ανάγει το σώμα  $O\Xi_1$  προς το σώμα  $AN_1$ . Προφανώς, αν η αντίδραση (4.139) λάβει χώρα αντίστροφα, τότε το σώμα  $O\Xi_2$  θα αποκαλείται “οξειδωτικό” και το σώμα  $AN_1$  θα αποκαλείται “αναγωγικό”.

Κατ' αναλογία με τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης οξέος/βάσης, οι οποίες είναι το άθροισμα δύο αντιδράσεων που περιγράφουν τη μεταφορά πρωτονίων ανάμεσα σε δύο συζυγή ζεύγη

οξέος/βάσης (βλέπε & 4.2), οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις θεωρούνται ως το άθροισμα δύο ημιαντιδράσεων, η κάθε μία από τις οποίες περιγράφει τη μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα σε δύο καταστάσεις οξείδωσης του ίδιου στοιχείου, οι οποίες αποτελούν ένα “συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος”. Στο συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $O\Xi_1/AN_1$  που περιγράφεται από την ημιαντίδραση (4.137), το  $AN_1$  αντιπροσωπεύει την ανηγμένη μορφή του  $O\Xi_1$  (τη μορφή στην οποία το στοιχείο απαντά σε χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα) και το  $O\Xi_1$  αντιπροσωπεύει την οξειδωμένη μορφή του  $AN_1$  (τη μορφή στην οποία το στοιχείο απαντά σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα). Οι ημιαντιδράσεις δεν έχουν τη δυνατότητα να συμβαίνουν σε ένα σύστημα από μόνες τους. Δηλαδή δεν είναι δυνατόν σε ένα σύστημα να λαμβάνει χώρα οξείδωση χωρίς ταυτόχρονα να λαμβάνει χώρα αναγωγή. Με άλλα λόγια, οι οξειδοαναγωγικές δράσεις εμφανίζονται πάντα ως ένα ζεύγος οξείδωσης-αναγωγής, όπου λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων. Αυτό μας επιτρέπει να διαχωρίσουμε καταλλήλως τα δύο συζυγή οξειδοαναγωγικά ζεύγη δημιουργώντας ένα ηλεκτροχημικό κελί. Αν και το ηλεκτροχημικό κελί δεν είναι ένα θεωρητικό κατασκεύασμα, γιατί πράγματι είναι δυνατόν να συζευχθούν ηλεκτρικά δύο συζυγή οξειδοαναγωγικά ζεύγη δημιουργώντας ένα γαλβανικό στοιχείο που μετατρέπει τη χημική σε ηλεκτρική ενέργεια, εντούτοις χρησιμοποιείται συχνότατα και επιτυχώς για τη θεωρητική μελέτη και κατανόηση των οξειδοαναγωγικών δράσεων.

#### 4.3.7.1. Ηλεκτροχημικό κελί και δυναμικό

Ας θεωρήσουμε το γενικό ηλεκτροχημικό κελί που απεικονίζεται στο σχήμα 4.29 και το οποίο περιγράφει την οξειδοαναγωγική αντίδραση (4.139), που λαμβάνει χώρα εντός υδατικού διαλύματος.



**Σχήμα 4.29.** Γενικό ηλεκτροχημικό κελί που περιγράφει την οξειδοαναγωγική αντίδραση  $O\Xi_1 + AN_2 = AN_1 + O\Xi_2$ .

Σε αυτό το ηλεκτροχημικό κελί έχουν διαχωριστεί μεταξύ τους τα δύο συζυγή οξειδοαναγωγικά ζεύγη  $O\Xi_1/AN_1$  και  $O\Xi_2/AN_2$ , τα οποία, όμως, έχουν συζευχθεί ηλεκτρικά μέσω δύο

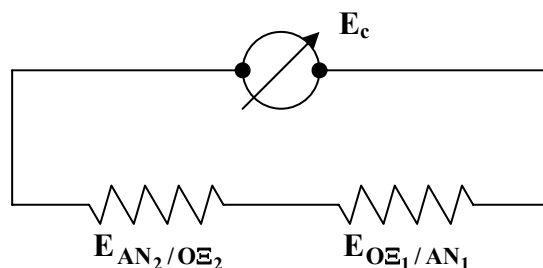
ηλεκτροδίων κατά τέτοιο τρόπο, ώστε στο αριστερό ηλεκτρόδιο να λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση της οξειδωσης (4.138) και στο δεξιό ηλεκτρόδιο να λαμβάνει χώρα η ημιαντίδραση της αναγωγής (4.137). Το ετερογενές σύστημα ηλεκτρόδιο/συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος ονομάζεται ημιστοιχείο. Συνεπώς, κάθε ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από δύο ημιστοιχεία. Στο ηλεκτροχημικό κελί του σχήματος 4.29, τα δύο ημιστοιχεία είναι ηλεκτρικά συζευγμένα μέσω αγωγού στον οποίο έχει παρεμβληθεί βολτόμετρο. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι ενωμένο με τον αρνητικό πόλο του βολτομέτρου και το θετικό ηλεκτρόδιο είναι ενωμένο με το θετικό πόλο του βολτομέτρου.

Αφού στο αριστερό ημιστοιχείο λαμβάνει χώρα η οξείδωση του  $\text{AN}_2$  σε  $\text{OΞ}_2$ , τα ηλεκτρόνια που αποβάλλονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/διαλύματος μεταφέρονται μέσω του αριστερού ηλεκτροδίου, του εξωτερικού κυκλώματος και του δεξιού ηλεκτροδίου στο δεξιό ημιστοιχείο, όπου προσλαμβάνονται από το  $\text{OΞ}_1$  ανάγοντάς το σε  $\text{AN}_1$ . Σε αυτήν την περίπτωση το αριστερό ηλεκτρόδιο είναι φορτισμένο αρνητικά σε σχέση με το δεξιό ηλεκτρόδιο, επειδή μονίμως σε αυτό ελευθερώνονται ηλεκτρόνια από την ημιαντίδραση οξείδωσης που λαμβάνει χώρα στο αριστερό ημιστοιχείο, και το βολτόμετρο καταγράφει μια θετική διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Εάν η σύνδεση των ημιστοιχείων είχε γίνει αντίστροφα, αν δηλαδή στην επιφάνεια του αριστερού ηλεκτροδίου ελάμβανε χώρα αναγωγή και στην επιφάνεια του δεξιού ηλεκτροδίου οξείδωση, τότε το βολτόμετρο θα κατέγραφε μια αρνητική διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Ενώ στο εξωτερικό κύκλωμα η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος οφείλεται στη ροή των ηλεκτρονίων, μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί η αγωγή γίνεται μέσω ιοντικού αγωγού, που ονομάζεται ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος. Ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος, που συνήθως είναι μια γέφυρα άλατος, αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα, ο οποίος περιέχει πυκνό διάλυμα αδρανούς ηλεκτρολύτη (π.χ.  $\text{KCl}$ ) υπό τη μορφή ζελατινώδους αιωρήματος σε άγαρ. Με τον τρόπο αυτόν εξασφαλίζεται ότι ο ηλεκτρολύτης δεν θα ρέει ελεύθερα προς τα δύο ημιστοιχεία. Ο ρόλος του ηλεκτρολυτικού συνδέσμου είναι να εξασφαλίζει στα δύο ημιστοιχεία του κελιού την ηλεκτρική ουδετερότητα, η οποία διαταράσσεται από την αποβολή και πρόσληψη ηλεκτρονίων σε αυτά. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διάχυση θετικών και αρνητικών ιόντων είτε από τον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο προς τα ημιστοιχεία είτε από τα ημιστοιχεία προς τον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.

Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι σε κάθε ηλεκτροχημικό κελί, το οποίο περιγράφει θεωρητικά τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση, αναπτύσσεται μια διαφορά δυναμικού που ονομάζεται δυναμικό ηλεκτροχημικού κελιού ή ηλεκτρεγερτική δύναμη κελιού (Electromotive force, emf). Δηλαδή, υπάρχει μια άμεση συσχέτιση ανάμεσα σε κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση και το δυναμικό, το οποίο αποτελεί μέτρο της σχετικής ικανότητας των συστατικών του οξειδοαναγωγικού συστήματος για πρόσληψη και αποβολή ηλεκτρονίων. Μεγάλη τιμή ηλεκτρεγερτικής δύναμης σημαίνει ότι υπάρχει μεγάλη τάση για οξειδοαναγωγική αντίδραση στο σύστημα, ενώ μηδενική τιμή σημαίνει ότι δεν υπάρχει καμιά τάση για διεξαγωγή οξειδοαναγωγικού φαινομένου ή ότι η οξειδοαναγωγική αντίδραση έχει ολοκληρωθεί και το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία.

#### 4.3.7.2. Υπολογισμός δυναμικού ηλεκτροχημικού κελιού

Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του ηλεκτροχημικού κελιού που απεικονίζεται στο σχήμα 4.29 δίνεται στο σχήμα 4.30.



**Σχήμα 4.30.** Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του ηλεκτροχημικού κελιού που περιγράφει την οξειδοαναγωγική αντίδραση  $OΞ_1 + AN_2 = AN_1 + OΞ_2$ .

Επειδή το ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από δύο ημιστοιχεία που περιγράφουν την οξειδωτική και την αναγωγική δράση, είναι πολύ λογικό το δυναμικό του ηλεκτροχημικού κελιού  $E_c$  να αποτελείται από δύο όρους καθένας των οποίων εκφράζει τη συνεισφορά του κάθε ημιστοιχείου στο δυναμικό του κελιού, όπως, άλλωστε, φαίνεται στο σχήμα 4.30. Επομένως, για το παραπάνω γενικό ηλεκτροχημικό κελί ισχύει η σχέση (4.140).

$$E_c = E_{AN_2/OΞ_2} + E_{OΞ_1/AN_1} \quad (4.140)$$

όπου

$E_{AN_2/OΞ_2}$  εκφράζει το δυναμικό του αριστερού ημιστοιχείου στο οποίο λαμβάνει χώρα πάντα οξείδωση του  $AN_2$  σε  $OΞ_2$ ,

$E_{OΞ_1/AN_1}$  εκφράζει το δυναμικό του δεξιού ημιστοιχείου στο οποίο λαμβάνει χώρα πάντα αναγωγή του  $OΞ_1$  σε  $AN_1$ .

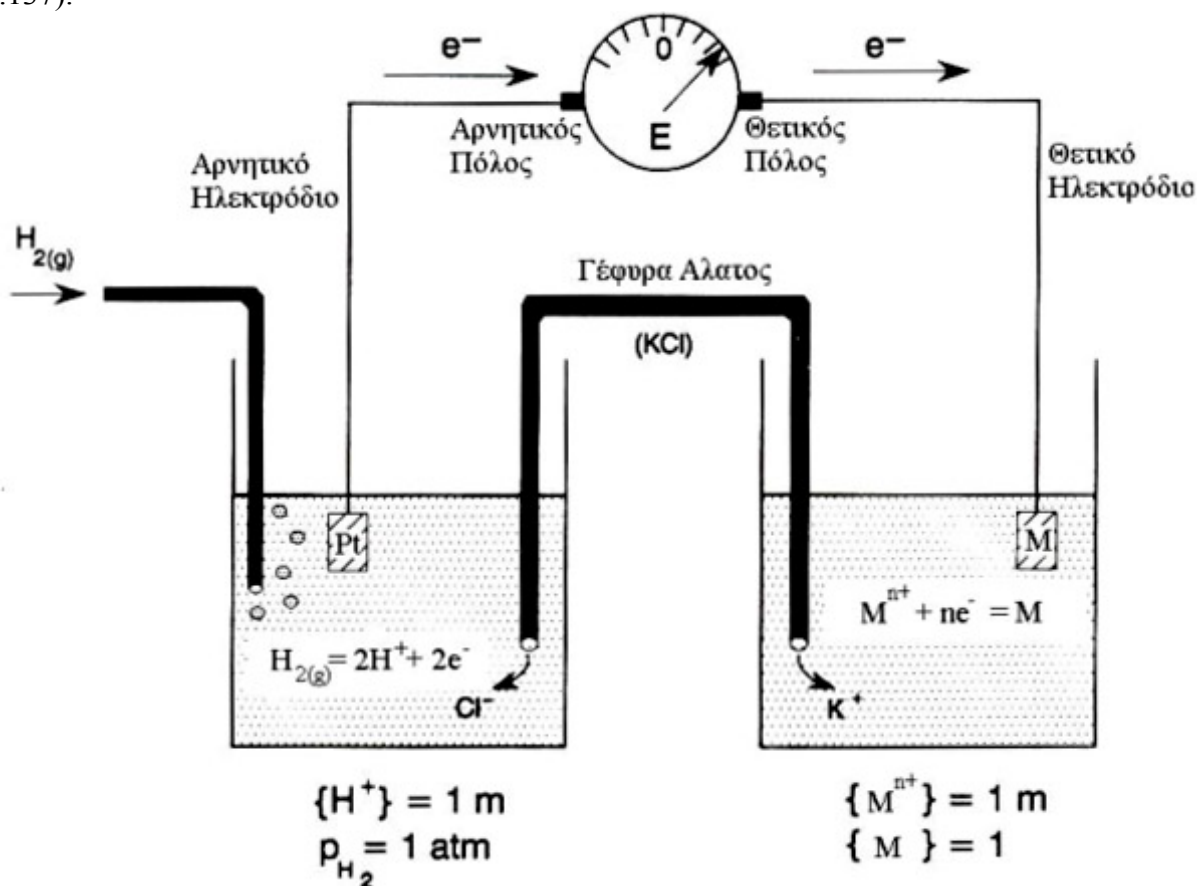
Συνεπώς, ο υπολογισμός του δυναμικού του ηλεκτροχημικού κελιού ανάγεται σε πρόβλημα υπολογισμού του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου. Το δυναμικό, όμως, ως φυσικό μέγεθος είναι έννοια σχετική, πράγμα που σημαίνει ότι ποτέ δεν μετρείται το απόλυτο δυναμικό αλλά πάντα η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο προς μέτρηση ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο αυθαίρετα θεωρούμε πάντα ότι έχει μηδενικό δυναμικό. Στη συγκεκριμένη περίπτωση των ηλεκτροχημικών κελιών ως ηλεκτρόδιο αναφοράς θεωρείται το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου ή ημιστοιχείο υδρογόνου.

Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου αποτελείται από ένα έλασμα λευκόχρυσου, το οποίο περιβάλλεται από αέριο υδρογόνο πίεσης μιας ατμόσφαιρας και βυθίζεται σε διάλυμα οξέος που έχει ενεργότητα ιόντων υδρογόνου ίση με τη μονάδα (σχήμα 4.31). Δηλαδή, το συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος στο ημιστοιχείο υδρογόνου είναι το ζεύγος  $H_2(g)/H^+$ . Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου θεωρείται αυθαίρετα ότι έχει μηδενικό δυναμικό.

Η μέτρηση του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου διεξάγεται μέσω της συσκευής που απεικονίζεται στο σχήμα 4.31. Οι μετρήσεις του δυναμικού κάθε ημιστοιχείου διεξάγονται κάτω από πρότυπες συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία  $25^\circ C$ , πίεση αερίων μιας ατμόσφαιρας και μοναδιαία ενεργότητα των εν διαλύσει ουσιών κάθε συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, τα μετρούμενα δυναμικά ονομάζονται πρότυπα δυναμικά ηλεκτροδίων ή ημιστοιχείων  $E^\circ$  και εκφράζουν πάντα το πρότυπο δυναμικό αναγωγής του συζυγούς



οξειδοαναγωγικού ζεύγους  $O\Xi_1/AN_1$ , δηλαδή το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης (4.137).



**Σχήμα 4.31.** Ηλεκτροχημικό κελί με πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του δυναμικού ημιστοιχείων.

Το μετρούμενο πρότυπο δυναμικό είναι θετικό, εφόσον το οξειδωτικό σώμα  $O\Xi_1$  έχει μεγαλύτερη τάση για πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ιόντα υδρογόνου, δηλαδή όταν είναι ισχυρότερο οξειδωτικό σώμα από τα ιόντα υδρογόνου. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν το  $O\Xi_1$  είναι ασθενέστερο οξειδωτικό σώμα από τα ιόντα υδρογόνου, τότε το μετρούμενο πρότυπο δυναμικό είναι αρνητικό, επειδή η φορά ροής των ηλεκτρονίων στο ηλεκτροχημικό κελί του σχήματος 4.31 αντιστρέφεται. Σύμφωνα με απόφαση της Διεθνούς Ένωσης Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) επιβλήθηκε να θεωρείται ότι ο όρος δυναμικό ηλεκτροδίου ή ημιστοιχείου εκφράζει πάντα το δυναμικό αναγωγής, δηλαδή το δυναμικό των ημιαντιδράσεων που περιγράφονται από τη γενική εξίσωση (4.137). Το δυναμικό οξείδωσης συμπίπτει κατά απόλυτο τιμή με το δυναμικό ηλεκτροδίου αλλά έχει πάντα αντίθετο πρόσημο.

Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής διαφόρων ημιαντιδράσεων δίνονται στο Παράρτημα V. Όσο μεγαλύτερη είναι η αλγεβρική τιμή του πρότυπου δυναμικού  $E^0$  τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό σώμα είναι το  $O\Xi$  και συνεπώς, τόσο ασθενέστερο αναγωγικό σώμα είναι το  $AN$ . Συνεπώς, καθίσταται δυνατή η θεωρητική εκτίμηση της αυθόρμητης φοράς μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μέσω της σύγκρισης των προτύπων δυναμικών των δύο συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών που λαμβάνουν χώρα σε κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση. Έτσι, για τη γενική αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση (4.139), όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ των προτύπων δυναμικών των δύο συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών  $O\Xi_1/AN_1$  και  $O\Xi_2/AN_2$  τόσο ισχυρότερα μετατοπίζεται η ισορροπία της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης προς τα δεξιά. Με άλλα

λόγια ευνοείται η αντίδραση του  $\text{O}\Xi_1$  με το  $\text{AN}_2$  και όχι του  $\text{O}\Xi_2$  με το  $\text{AN}_1$ . Όσο μικραίνει η διαφορά μεταξύ των προτύπων δυναμικών των δύο συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών τόσο μικραίνει η τάση για αντίδραση, η οποία, μάλιστα, εξανεμίζεται πλήρως, όταν η διαφορά μεταξύ των προτύπων δυναμικών μηδενίζεται. Συνεπώς, καθίσταται φανερό ότι η διαφορά μεταξύ των προτύπων δυναμικών δύο συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών  $\Delta E^\circ$  αποτελεί ένα μέτρο της ωθούσας δύναμης για τη διεξαγωγή μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

Για το ηλεκτροχημικό κελί που απεικονίζεται στο σχήμα 4.29, το πρότυπο δυναμικό του κελιού  $E_c^\circ$ , δηλαδή η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ημιστοιχεία του, τα οποία βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, υπολογίζεται από την εξίσωση (4.141) κατ' αναλογία με τη γενική εξίσωση (4.140).

$$E_c^\circ = E_{\text{O}\Xi_1/\text{AN}_1}^\circ + E_{\text{AN}_2/\text{O}\Xi_2}^\circ = E_{\text{O}\Xi_1/\text{AN}_1}^\circ - E_{\text{O}\Xi_2/\text{AN}_2}^\circ \quad (4.141)$$

Στην παραπάνω εξίσωση το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης  $E_{\text{AN}_2/\text{O}\Xi_2}^\circ$  έχει αντικατασταθεί με το αντίθετο του πρότυπου δυναμικού αναγωγής  $E_{\text{O}\Xi_2/\text{AN}_2}^\circ$  του ίδιου ημιστοιχείου.

Οι ανωτέρω γενικεύσεις για τη θεωρητική πρόβλεψη της τάσης προς αντίδραση ενός δεδομένου οξειδοαναγωγικού συστήματος και του καθορισμού της αυθόρμητης φοράς μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι μόνο κατά προσέγγιση ακριβείς. Αυτό συμβαίνει, διότι το δυναμικό ενός πραγματικού οξειδοαναγωγικού συστήματος, το οποίο δεν βρίσκεται σε πρότυπες συνθήκες, φαινόμενο που αποτελεί συνήθη περίπτωση, δεν εξαρτάται μόνο από το πρότυπο δυναμικό του αλλά και από τη συγκέντρωση όλων των συστατικών του. Μάλιστα, πολλές φορές είναι δυνατόν με μεταβολή της συγκέντρωσης όλων των συστατικών ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος να αναστραφεί η φορά μιας οξειδοαναγωγικής δράσης. Συνεπώς, ένα ασφαλέστερο μέτρο της ωθούσας δύναμης για τη διεξαγωγή μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι η διαφορά των δυναμικών των δύο συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών σε πραγματικές συνθήκες  $\Delta E$ .

#### 4.3.7.3. Εξάρτηση δυναμικού ηλεκτροχημικού κελιού από τη συγκέντρωση. Εξίσωση Nernst.

Έστω ότι η ημιαντίδραση που λαμβάνει χώρα στο αριστερό ηλεκτρόδιο του ηλεκτροχημικού κελιού, που απεικονίζεται στο σχήμα 4.29 περιγράφεται από την εξίσωση (4.142) και ότι η ημιαντίδραση που λαμβάνει χώρα στο δεξιό ηλεκτρόδιο περιγράφεται από την εξίσωση (4.143).



Τότε, η συνολική οξειδοαναγωγική δράση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτροχημικό κελί δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:



Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G$  της παραπάνω αντίδρασης δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (4.145), που αποτελεί βασική εξίσωση της χημικής θερμοδυναμικής.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{\alpha_{\text{O}\Xi_2}^c \alpha_{\text{AN}_1}^d}{\alpha_{\text{AN}_2}^a \alpha_{\text{O}\Xi_1}^b} \quad (4.145)$$

όπου

$\Delta G^{\circ}$  είναι η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης (4.144),

$R$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $8.31441 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),

$T$  είναι η απόλυτος θερμοκρασία,

$a$  είναι η ενεργότητα κάθε χημικού συστατικού,

$a, b, c, d$  είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές της αντίδρασης.

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G$  αποτελεί στη χημική θερμοδυναμική την ωθούσα δύναμη για τη χημική αντίδραση. Συνεπώς, αφού, όπως έχει προαναφερθεί, και η διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών  $\Delta E$  αποτελεί την ωθούσα δύναμη για τη διεξαγωγή μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, προκύπτει ότι τα δύο μεγέθη  $\Delta G$  και  $\Delta E$  θα πρέπει να συνδέονται μεταξύ τους με μια απλή μαθηματική σχέση. Η ελεύθερη ενέργεια  $\Delta G$  του ανωτέρω οξειδοαναγωγικού συστήματος μεταβάλλεται, επειδή, για να διεξαχθεί η αντίδραση (4.144), μεταφέρονται  $n$  γραμμομόρια ηλεκτρονίων από το αριστερό ηλεκτρόδιο στο δεξιό ηλεκτρόδιο του ηλεκτροχημικού κελιού. Συνεπώς, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα πρέπει να ισούται με το ηλεκτρικό έργο που παράγεται κατά την αντίδραση για τη μεταφορά  $n$  γραμμομορίων ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων του κελιού με διαφορά δυναμικού  $E_c$ , όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση (4.146):

$$\Delta G = W(-nF \rightarrow E_c) = -nFE_c \quad (4.146)$$

όπου

$F$  είναι η σταθερά Faraday ( $9.64846 \times 10^4 \text{ C/equiv}$ ) και

$n$  είναι ο αριθμός γραμμομορίων ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Κατ' αντιστοιχία με τη σχέση (4.146), σε πρότυπες συνθήκες ισχύει η παρακάτω σχέση ανάμεσα στη μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας και το πρότυπο δυναμικό της οξειδοαναγωγικής δράσης:

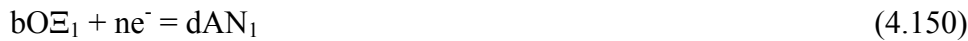
$$\Delta G^{\circ} = -nFE_c^{\circ} \quad (4.147)$$

Αντικαθιστώντας τα  $\Delta G$  και  $\Delta G^{\circ}$  από τις σχέσεις (4.146) και (4.147) στην εξίσωση (4.145), προκύπτει η εξίσωση (4.148), που εκφράζει την εξάρτηση του δυναμικού ενός ηλεκτροχημικού κελιού, δηλαδή μιας οποιασδήποτε οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, από τη συγκέντρωση των συστατικών του οξειδοαναγωγικού συστήματος. Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση Nernst.

$$E_c = E_c^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{O\Xi_2}^c \alpha_{AN_1}^d}{\alpha_{AN_2}^a \alpha_{O\Xi_1}^b} \quad (4.148)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση Nernst, το δυναμικό ενός ηλεκτροχημικού κελιού εξαρτάται από τη συγκέντρωση των συστατικών του οξειδοαναγωγικού συστήματος, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και, φυσικά, τη θερμοκρασία.

Εάν εφαρμόσουμε την εξίσωση Nernst σε ένα ηλεκτροχημικό κελί, στο οποίο το αριστερό ηλεκτρόδιο είναι το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου και το δεξί ηλεκτρόδιο είναι το ημιστοιχείο που περιέχει το συζυγές ηλεκτροχημικό ζεύγος  $O\Xi_1/AN_1$ , τότε μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό αναγωγής του συζυγούς ηλεκτροχημικού ζεύγους  $O\Xi_1/AN_1$ . Σε αυτό το κελί λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής:



Εάν υποθέσουμε ότι, για να διεξαχθεί η συνολική οξειδοαναγωγική αντίδραση, απαιτείται η ανταλλαγή  $n$  γραμμομορίων ηλεκτρονίων, τότε η αντίδραση (4.149) πρέπει να πολλαπλασιαστεί με τον όρο  $n/2$  και να προστεθεί στη συνέχεια στην αντίδραση (4.150), για να προκύψει η χημική εξίσωση του συνολικού οξειδοαναγωγικού φαινομένου που δίνεται παρακάτω:



Η εξίσωση Nernst για το ηλεκτροχημικό κελί, που περιγράφεται από την παραπάνω οξειδοαναγωγική αντίδραση (4.151) δίνεται από την εξίσωση (4.152).

$$E_c = E_c^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{H^+}^n \alpha_{AN_1}^d}{P_{H_2}^{n/2} \alpha_{O\Xi_1}^b} \quad (4.152)$$

Η εξίσωση αυτή απλοποιείται περισσότερο, εάν ληφθεί υπόψη ότι το ημιστοιχείο υδρογόνου είναι πρότυπο και συνεπώς, η ενεργότητα των υδρογονοϊόντων και η μερική πίεση υδρογόνου ισούνται με τη μονάδα.

$$E_c = E_c^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{AN_1}^d}{\alpha_{O\Xi_1}^b} \quad (4.153)$$

Από την εξίσωση (4.140) προκύπτει η εξίσωση (4.154) που παρέχει το δυναμικό του συγκεκριμένου ηλεκτροχημικού κελιού λαμβάνοντας υπόψη ότι το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου υδρογόνου είναι μηδενικό.

$$E_c = E_{O\Xi_1/AN_1} + E_{H_2/H^+}^o = E_{O\Xi_1/AN_1} \quad (4.154)$$

Κατ' αντιστοιχία με την εξίσωση (4.154), προκύπτει η εξίσωση (4.155), η οποία παρέχει το πρότυπο δυναμικό του συγκεκριμένου ηλεκτροχημικού κελιού.

$$E_c^o = E_{O\Xi_1/AN_1}^o + E_{H_2/H^+}^o = E_{O\Xi_1/AN_1}^o \quad (4.155)$$

Από τις εξισώσεις (4.153), (4.154) και (4.155) προκύπτει η εξίσωση (4.156) που παρέχει το δυναμικό αναγωγής του οποιουδήποτε συζυγούς ηλεκτροχημικού ζεύγους  $O\Xi_1/AN_1$  σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

$$E_{O\Xi_1/AN_1} = E_{O\Xi_1/AN_1}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{AN_1}^d}{\alpha_{O\Xi_1}^b} \quad (4.156)$$

Η εξίσωση (4.156) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη θεωρητική μελέτη των υδατικών οξειδοαναγωγικών συστημάτων, διότι μας επιτρέπει να κατασκευάζουμε τα διαγράμματα δυναμικού ( $E_{O\Xi_1/AN_1}$ ) - pH, γνωστά ως διαγράμματα Pourbaix και συνεπώς, να προσδιορίζουμε τη συμπεριφορά ενός συστήματος σε δεδομένες συνθήκες ισορροπίας.

#### 4.3.7.4. Εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας οξειδοαναγωγικής δράσης από το πρότυπο δυναμικό της.

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας γνωρίζουμε από τη θερμοδυναμική, ότι η ελεύθερη ενέργεια οποιουδήποτε χημικού συστήματος έχει αποκτήσει την ελάχιστη τιμή της και συνεπώς, δεν υπάρχει δυνατότητα περαιτέρω μείωσης της. Άρα λοιπόν, στη χημική ισορροπία το  $\Delta G$  μηδενίζεται. Από τη σχέση (4.146) προκύπτει ως άμεση συνέπεια αυτής της συνθήκης ότι, στην κατάσταση ισορροπίας οποιουδήποτε οξειδοαναγωγικού συστήματος, το δυναμικό του μηδενίζεται.

$$\Delta G = -nFE_c = 0 \Rightarrow E_c = 0 \quad (4.157)$$

Επιβάλλοντας αυτήν τη συνθήκη στην εξίσωση Nernst (4.148), προκύπτει η σχέση που δείχνει την εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας  $K$  οποιασδήποτε οξειδοαναγωγικής δράσης από το πρότυπο δυναμικό της.

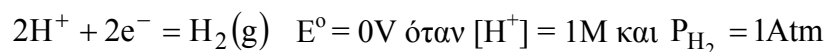
$$E_c = E_c^o - \frac{RT}{nF} \ln K = 0 \Rightarrow E_c^o = \frac{RT}{nF} \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{nF}{RT} E_c^o \quad (4.158)$$

Η σχέση (4.158) δείχνει ότι το μέγεθος της σταθεράς ισορροπίας οποιασδήποτε οξειδοαναγωγικής αντίδρασης είναι ανάλογο του αριθμού των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται και του πρότυπου δυναμικού της.

#### 4.3.7.5. Επίδραση του pH στο ηλεκτροχημικό δυναμικό – Διάγραμμα Pourbaix

Η μεταβολή του pH σε ένα υδατικό οξειδοαναγωγικό σύστημα επηρεάζει το δυναμικό αναγωγής όλων εκείνων των συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών, τα οποία περιέχουν ιόντα υδρογόνου ή

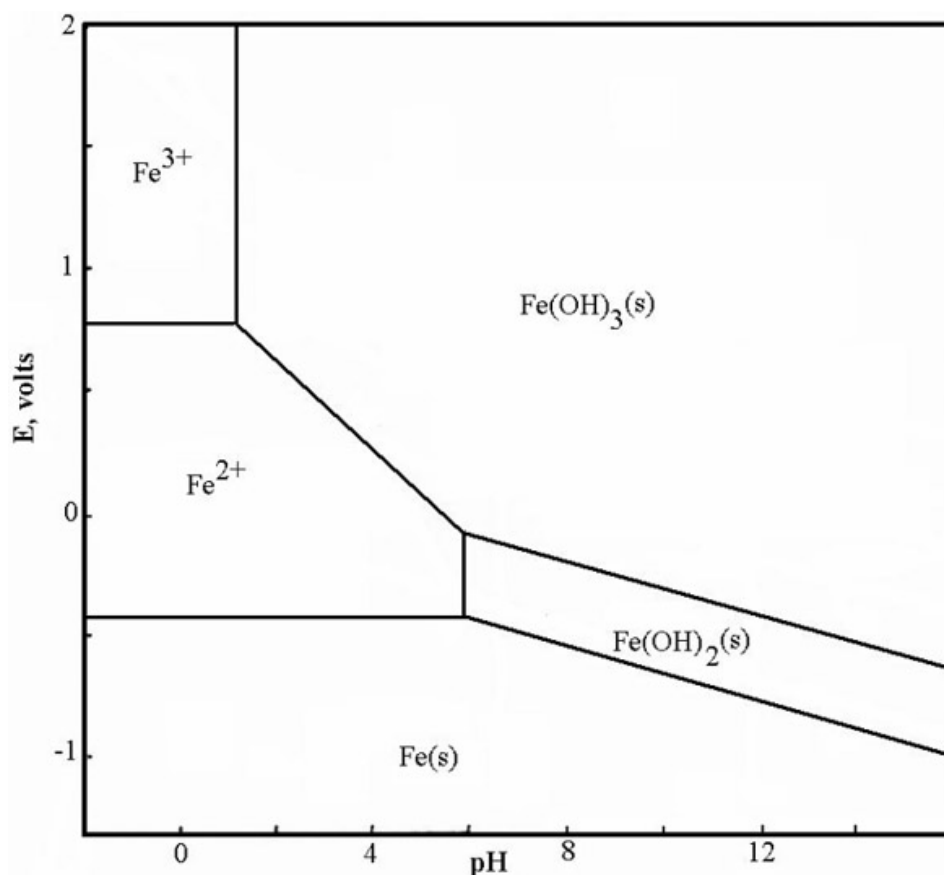
υδροξυλίου. Για παράδειγμα, το πρότυπο δυναμικό του πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου είναι μηδέν.



Όταν, όμως, η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου μειωθεί σημαντικά, όπως συμβαίνει στο χημικά καθαρό νερό, όπου  $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{M}$ , ακόμα και αν η πίεση υδρογόνου διατηρηθεί σταθερή, το δυναμικό μειώνεται, όπως δείχνουν οι παρακάτω υπολογισμοί:

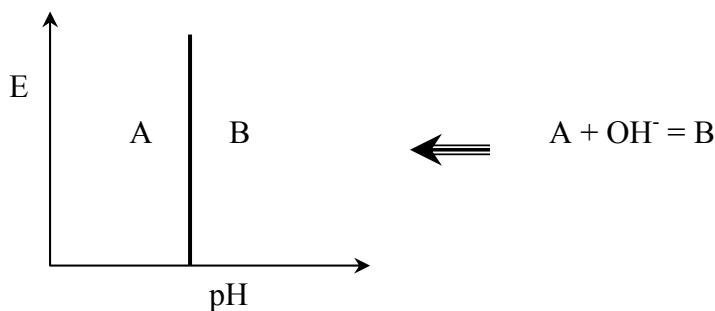
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = -0.414\text{V}$$

Η επίδραση του pH στη σταθερότητα των φάσεων μέσα σε ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα γίνεται εύκολα αντιληπτή, εάν κατασκευαστεί το διάγραμμα δυναμικού – pH (διάγραμμα Pourbaix) για αυτό το σύστημα. Στο σχήμα 4.32, δίνεται σαν ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα το διάγραμμα Pourbaix για το υδατικό σύστημα του σιδήρου.



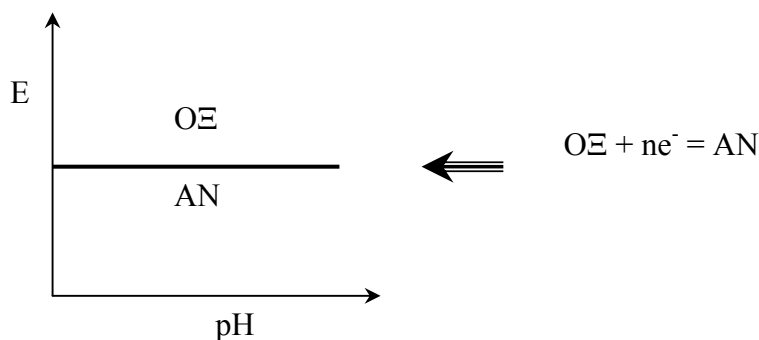
Σχήμα 4.32. Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα σιδήρου – νερό.

Σε κάθε διάγραμμα Pourbaix, όπως και σε αυτό του σχήματος 4.32, διακρίνουμε τρία είδη γραμμών. Κάθε κατακόρυφη γραμμή αντιπροσωπεύει μια κατάσταση ισορροπίας που είναι ανεξάρτητη του δυναμικού, δηλαδή απεικονίζει τη χημική ισορροπία των μη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.33.



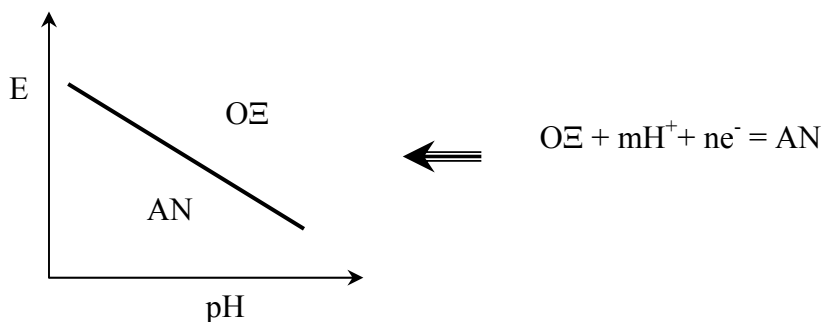
**Σχήμα 4.33.** Απεικόνιση σε διάγραμμα Pourbaix των μη οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Κάθε οριζόντια γραμμή αντιπροσωπεύει την ηλεκτροχημική ισορροπία κάθε συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους ΟΞ/ΑΝ, που είναι ανεξάρτητη του pH. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.34, υπεράνω των οριζόντιων γραμμών βρίσκεται η περιοχή σταθερότητας των οξειδωμένων φάσεων, ενώ κάτω από αυτές βρίσκεται η περιοχή σταθερότητας των ανηγμένων φάσεων. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό, εάν εφαρμόσουμε την αρχή Le Chatelier σε αυτό το οξειδοαναγωγικό σύστημα. Πράγματι, εάν το δυναμικό στο οξειδοαναγωγικό σύστημα είναι μεγαλύτερο από το δυναμικό της ισορροπίας της ημιαντίδρασης που φαίνεται στο σχήμα 4.34, τότε η φορά της ημιαντίδρασης θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε το δυναμικό να μειωθεί προσεγγίζοντας προς την τιμή του δυναμικού της ισορροπίας. Η μείωση δυναμικού, όμως, συνεπάγεται την αύξηση της αναγωγικής ισχύος του ΑΝ και τη μείωση της οξειδωτικής ισχύος του ΟΞ. Αυτό σημαίνει ότι το αναγωγικό σώμα θα οξειδωθεί και συνεπώς, η ημιαντίδραση, που φαίνεται στο σχήμα 4.34 θα λάβει χώρα προς τα αριστερά παράγοντας ΟΞ και αποδεικνύοντας ότι η περιοχή υπεράνω της οριζόντιας γραμμής αντιστοιχεί στην περιοχή της θερμοδυναμικής σταθερότητας των οξειδωμένων φάσεων.



**Σχήμα 4.34.** Απεικόνιση σε διάγραμμα Pourbaix των ανεξάρτητων του pH οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Κάθε διαγώνια γραμμή αντιπροσωπεύει την ισορροπία κάθε συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους ΟΞ/ΑΝ, που εξαρτάται από το pH, δηλαδή οξειδοαναγωγικές δράσεις στις οποίες συμμετέχουν υδρογονοϊόντα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.35, υπεράνω των διαγωνίων γραμμών βρίσκεται η περιοχή σταθερότητας των οξειδωμένων φάσεων, ενώ κάτω από αυτές βρίσκεται η περιοχή σταθερότητας των ανηγμένων φάσεων για τους ίδιους λόγους που αναλυτικά παρατέθηκαν παραπάνω.



**Σχήμα 4.35.** Απεικόνιση σε διάγραμμα Pourbaix των εξαρτημένων από το pH οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων.

Στο διάγραμμα Pourbaix οι περιοχές ανάμεσα στις γραμμές αντιπροσωπεύουν τις περιοχές θερμοδυναμικής σταθερότητας των διαφόρων φάσεων (βλέπε σχήμα 4.32). Γενικά, οι περιοχές θερμοδυναμικής σταθερότητας των οξειδωτικών μέσων εμφανίζονται πάντα υπεράνω των περιοχών σταθερότητας των αναγωγικών μέσων.

#### 4.3.7.6. Δυναμικό ηλεκτρονίων $pe$ . Ένα νέο μέγεθος για τη μελέτη οξειδοαναγωγικών δράσεων

Παρ' ότι η μελέτη των οξειδοαναγωγικών συστημάτων με βάση το δυναμικό τους είναι αποκαλυπτική του μηχανισμού τους και έχει αποδειχθεί ένα πολύ καλό εργαλείο για την κατανόησή τους, εντούτοις παραμένει δύσχρηστη και κυρίως δυσνόητη, επειδή κατά βάση ξεφεύγει από τη λογική της ισορροπίας, την οποία χρησιμοποιούμε ευρύτατα για τη μελέτη όλων των άλλων χημικών φαινομένων σε υδατικό περιβάλλον. Γι' αυτόν ακριβώς το λόγο, άρχισε σταδιακά να προτείνεται η εισαγωγή ενός νέου μεγέθους βασισμένου στην ιδέα της ισορροπίας με το οποίο η μελέτη των οξειδοαναγωγικών συστημάτων καθίσταται πιο εύκολα κατανοητή. Έστω η παρακάτω γενική ημιαντίδραση αναγωγής του  $O\Xi_1$  σε  $AN_1$ .



Η σταθερά ισορροπίας αυτής της αντίδρασης, την οποία μπορούμε να αντιληφθούμε ως "συμπλοκοποίηση" του οξειδωτικού σώματος  $O\Xi_1$  από  $n$  ηλεκτρόνια, δίνεται από την εξίσωση (4.160):

$$K = \frac{\alpha_{AN_1}}{\alpha_{O\Xi_1} \alpha_{e^-}^n} \quad (4.160)$$

όπου το  $\alpha$  συμβολίζει την ενεργότητα όλων των συστατικών της ισορροπίας θεωρώντας ως ένα από αυτά και τα ηλεκτρόνια. Παρ' ότι φαίνεται παράδοξο να θεωρήσουμε τα ηλεκτρόνια ως συστατικά της ισορροπίας, επειδή είναι πρακτικά αδύνατον να μετρήσουμε τη συγκέντρωσή τους σε ένα υδατικό διάλυμα, αφού αυτά έχουν πάρα πολύ μικρό χρόνο ζωής και πάντα καταναλώνονται από ένα συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος, εντούτοις η παρουσία τους σε ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα είναι κυρίαρχη. Έτσι λοιπόν μιμούμενοι τις ισορροπίες οξέων/βάσεων, όπου ανταλλάσσονται πρωτόνια μεταξύ των οξέων και των βάσεων και η κυρίαρχη παράμετρος με την οποία καθορίζεται η θέση της ισορροπίας είναι το pH του διαλύματος, ορίζουμε ένα νέο μέγεθος (εξίσωση 4.161) που συμβολίζεται με το σύμβολο  $pe$  και κατ' αντιστοιχία με το pH θα μπορούσαμε να το αποκαλέσουμε ως δυναμικό ηλεκτρονίων σε κάθε οξειδοαναγωγικό σύστημα.



$$pe = -\log \alpha_{e^-} \quad (4.161)$$

Το  $pe$  είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος, το οποίο εκφράζει εμμέσως την ποσότητα των ηλεκτρονίων που υπάρχουν σε ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα. Όπως ακριβώς και το  $pH$ , η αλγεβρική τιμή του  $pe$  αυξάνει, όταν η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μικραίνει στο οξειδοαναγωγικό σύστημα.

Λογαριθμίζοντας τα δύο μέλη της εξίσωσης (4.160) και λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση (4.161) προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$pe = \frac{1}{n} \log K - \frac{1}{n} \log \frac{\alpha_{AN_1}}{\alpha_{OΞ_1}} \quad (4.162)$$

Κατ' αντιστοιχία με το δυναμικό αναγωγής των ημιστοιχείων  $E$ , το οποίο σε πρότυπες συνθήκες  $\left( \log \frac{\alpha_{AN_1}}{\alpha_{OΞ_1}} = 0 \right)$  συμπίπτει με το πρότυπο δυναμικό  $E^{\circ}$ , έτσι και στην περίπτωση του  $pe$  κάτω από πρότυπες συνθήκες αυτό συμπίπτει με το  $pe^{\circ}$ . Συνεπώς, η εξίσωση ορισμού του  $pe^{\circ}$  (εξίσωση 4.163) προκύπτει άμεσα από την εξίσωση (4.162).

$$pe^{\circ} = \frac{1}{n} \log K \quad (4.163)$$

Η εξίσωση (4.162) μετασχηματίζεται στην εξίσωση (4.164) λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση (4.163).

$$pe = pe^{\circ} - \frac{1}{n} \log \frac{\alpha_{AN_1}}{\alpha_{OΞ_1}} \quad (4.164)$$

Η ανωτέρω εξίσωση έχει πάρα πολλές ομοιότητες με την εξίσωση Nernst (εξίσωση 4.156), που παρέχει το δυναμικό αναγωγής οποιουδήποτε συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους και η οποία μετασχηματισμένη σε κλίμακα δεκαδικού λογαρίθμου δίνεται από την εξίσωση (4.165).

$$E_{OΞ_1/AN_1} = E_{OΞ_1/AN_1}^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{\alpha_{AN_1}}{\alpha_{OΞ_1}} \quad (4.165)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (4.164) και (4.165) προκύπτει ότι η παρακάτω εξίσωση είναι πάντα αληθής.

$$E_{OΞ_1/AN_1} - E_{OΞ_1/AN_1}^{\circ} = \frac{2.303RT}{F} pe - \frac{2.303RT}{F} pe^{\circ} \quad (4.166)$$

Βάσει λοιπόν της εξίσωσης (4.166), γίνονται οι παρακάτω συμβάσεις, οι οποίες συσχετίζουν τα μεγέθη  $E$  και  $pe$  σε κάθε συζυγές οξειδοαναγωγικό ζεύγος.

$$E_{\text{OΞ}_1/\text{AN}_1} = \frac{2.303RT}{F} pe \quad (4.167)$$

$$E_{\text{OΞ}_1/\text{AN}_1}^{\circ} = \frac{2.303RT}{F} pe^{\circ} \quad (4.168)$$

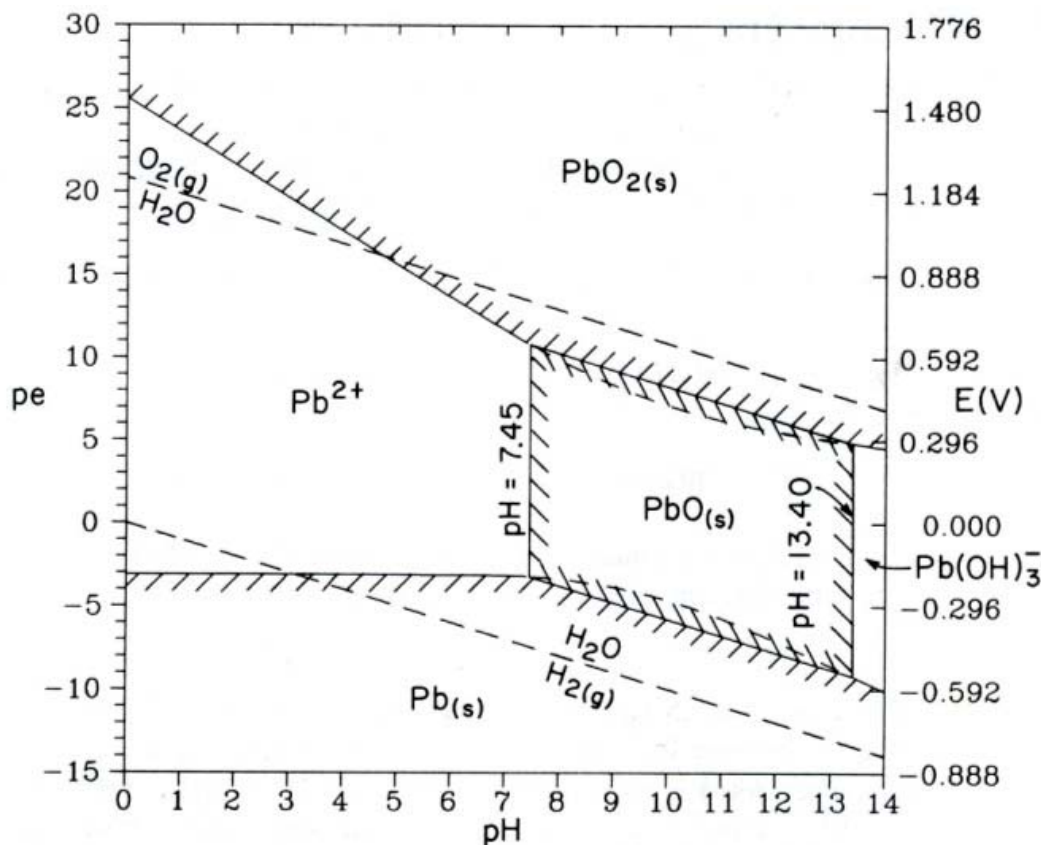
Δεδομένου ότι τα δυναμικά αναγωγής  $E$  και  $E^{\circ}$  οποιουδήποτε συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι μετρήσιμα μεγέθη, συνάγεται ότι τα θερμοδυναμικά μεγέθη  $pe$  και  $pe^{\circ}$  μπορούν να προσδιοριστούν έμμεσα από τις παραπάνω εξισώσεις και να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών συστημάτων.

Το  $pe^{\circ}$ , όπως και το  $E^{\circ}$  παρέχει ένα μέτρο της σχετικής οξειδωτικής ισχύος κάθε συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους. Όταν η αλγεβρική τιμή του  $pe^{\circ}$  είναι μεγάλη, τότε η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην ισορροπία του συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι μικρή. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μεγάλο δυναμικό κατανάλωσης ηλεκτρονίων για την αναγωγή του  $\text{OΞ}_1$  σε  $\text{AN}_1$ . Επομένως, όσο μεγαλύτερη είναι η αλγεβρική τιμή του  $pe^{\circ}$  τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό σώμα είναι το  $\text{OΞ}_1$  και συνεπώς, τόσο ασθενέστερο αναγωγικό σώμα είναι το  $\text{AN}_1$ . Αντιστρόφως, όταν η αλγεβρική τιμή του  $pe^{\circ}$  είναι μικρή, τότε η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στην ισορροπία του συζυγούς οξειδοαναγωγικού ζεύγους είναι μεγάλη. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μεγάλο δυναμικό παραγωγής ηλεκτρονίων από την οξείδωση του  $\text{AN}_1$  σε  $\text{OΞ}_1$ . Επομένως, όσο μικρότερη είναι η αλγεβρική τιμή του  $pe^{\circ}$  τόσο ασθενέστερο οξειδωτικό σώμα είναι το  $\text{OΞ}_1$  και συνεπώς, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό σώμα είναι το  $\text{AN}_1$ .

Όπως, όμως, φαίνεται από την εξίσωση (4.164), όσο απομακρυνόμαστε από τις πρότυπες συνθήκες τόσο η τιμή του  $pe$  αποκλίνει από αυτή του  $pe^{\circ}$ . Επομένως, σε ένα πραγματικό οξειδοαναγωγικό σύστημα το απόλυτο θερμοδυναμικό κριτήριο πρόβλεψης της οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς είναι το σχετικό μέγεθος των  $pe$  όλων των συζυγών οξειδοαναγωγικών ζευγών του συστήματος. Γι' αυτόν το λόγο, η θερμοδυναμική μελέτη των οξειδοαναγωγικών συστημάτων γίνεται με την κατασκευή των διαγραμμάτων  $pe - pH$ , τα οποία εμφανίζουν πλήρη αντιστοιχία με τα διαγράμματα Pourbaix. Η αντιστοιχία αυτή είναι πλήρως κατανοητή, αφού τα μεγέθη  $pe$  και  $E$  συνδέονται μεταξύ τους με την απλή μαθηματική σχέση (4.167). Ένα τυπικό διάγραμμα  $pe - pH$  για το υδατικό σύστημα του μολύβδου φαίνεται στο σχήμα 4.36.

Όπως και στην περίπτωση των διαγραμμάτων Pourbaix, στα διαγράμματα  $pe - pH$  διακρίνονται τρία είδη γραμμών. Οι κατακόρυφες γραμμές που αντιπροσωπεύουν τη χημική ισορροπία μη οξειδοαναγωγικών δράσεων και οι οριζόντιες ή διαγώνιες που αντιπροσωπεύουν τη χημική ισορροπία οξειδοαναγωγικών δράσεων. Οι οριζόντιες γραμμές αναφέρονται σε οξειδοαναγωγικές δράσεις που είναι ανεξάρτητες του  $pH$ , ενώ οι διαγώνιες σε οξειδοαναγωγικές δράσεις, όπου το  $pH$  είναι βασική παράμετρος του συστήματος. Όπως και στα διαγράμματα Pourbaix, έτσι και στα διαγράμματα  $pe - pH$ , οι περιοχές θερμοδυναμικής σταθερότητας των οξειδωμένων φάσεων εμφανίζονται πάντα υπέρνω των περιοχών σταθερότητας των ανηγμένων φάσεων. Η εξήγηση όμως αυτού του γεγονότος βάσει του μεγέθους  $pe$  είναι τώρα πολύ εύκολη. Όταν η τιμή του  $pe$  σε ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα είναι μεγαλύτερη από αυτήν της ισορροπίας, τότε η συγκέντρωση ηλεκτρονίων στο σύστημα είναι μικρότερη από αυτήν της ισορροπίας και συνεπώς με βάση την

αρχή Le Chatelier το σύστημα θα κινηθεί προς την κατεύθυνση οξείδωσης του  $\text{AN}_1$  προς  $\text{OΞ}_1$  παράγοντας ηλεκτρόνια και αυξάνοντας τη συγκέντρωσή τους. Έτσι πάντα οι περιοχές υπεράνω των οριζοντίων ή διαγωνίων γραμμών αντιστοιχούν στην περιοχή της θερμοδυναμικής σταθερότητας των οξειδωμένων φάσεων.

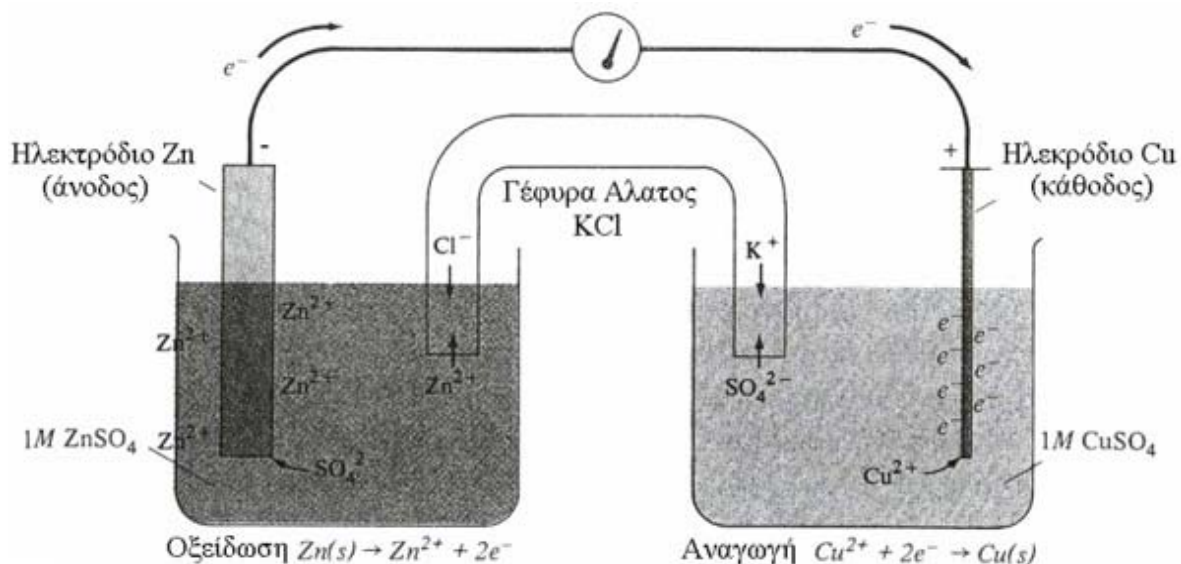


Σχήμα 4.36. Διάγραμμα  $pe - pH$  για το σύστημα  $\text{Pb} - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Pb}_{\text{ολικός}} = 10^{-2}\text{M}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ ).

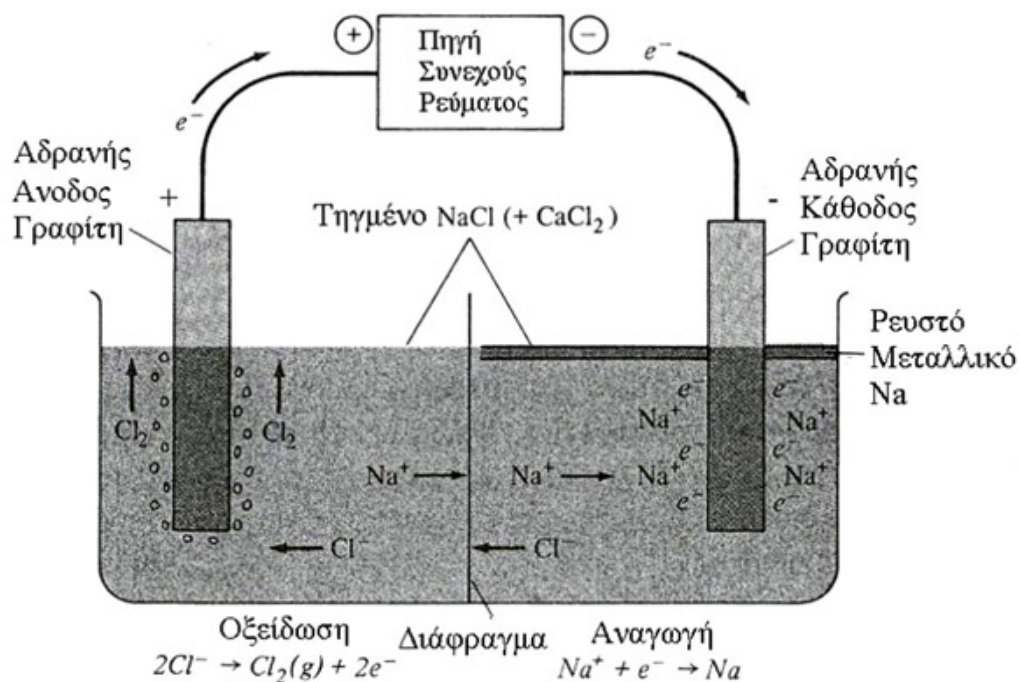
#### 4.3.7.7. Κατηγορίες ηλεκτροχημικών κελιών

Τα ηλεκτροχημικά κελιά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τα γαλβανικά στοιχεία (galvanic or voltaic cells) και τα ηλεκτρολυτικά κελιά (electrolytic cells). Ανάμεσα στα δύο είδη ηλεκτροχημικών κελιών υπάρχει μια πολύ σημαντική διαφορά. Στα γαλβανικά στοιχεία λαμβάνει πάντα χώρα μια αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση και κατά συνέπεια παράγεται ηλεκτρική ενέργεια, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.37.

Σε αντιδιαστολή με τα γαλβανικά στοιχεία, στα ηλεκτρολυτικά κελιά δαπανάται ηλεκτρική ενέργεια, η οποία προσφέρεται στο κελί εξωτερικά, για να μπορέσει να λάβει χώρα σε αυτό μια μη αυθόρμητη οξειδοαναγωγική αντίδραση, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.38.



Σχήμα 4.37. Γαλβανικό στοιχείο Zn – Cu.



Σχήμα 4.38. Ηλεκτρολυτικό κελί για την ηλεκτρόλυση τήγματος NaCl.

Σε όλα τα ηλεκτροχημικά κελιά από σύμβαση θεωρείται ότι η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο, όπου λαμβάνει χώρα πάντα οξείδωση και η κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο, όπου λαμβάνει χώρα πάντα αναγωγή. Το είδος του φορτίου των ανόδων και των καθόδων δεν είναι το ίδιο στα γαλβανικά στοιχεία και στα ηλεκτρολυτικά κελιά. Στα γαλβανικά στοιχεία, η άνοδος είναι πάντα αρνητικά φορτισμένη σε σχέση με την κάθοδο, όπως έχει αναλυθεί στην παράγραφο 4.3.7.1. Στα ηλεκτρολυτικά κελιά συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Η κάθοδος είναι πάντα αρνητικά φορτισμένη σε σχέση με την άνοδο, αφού είναι πάντα συνδεδεμένη με τον αρνητικό πόλο της

ηλεκτρικής πηγής, ώστε να εξασφαλίζεται η συνεχής παροχή ηλεκτρονίων προς αυτή και να διεξάγεται απρόσκοπτα η αναγωγική διεργασία. Αυτό συμβαίνει γιατί στα ηλεκτρολυτικά κελιά αντιστρέφεται η αυθόρμητη φορά διεξαγωγής των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων και κατά συνέπεια απαιτείται να επιβληθεί εξωτερικά μέσω της ηλεκτρικής πηγής η σωστή και απρόσκοπτη ροή ηλεκτρονίων στο σύστημα.