

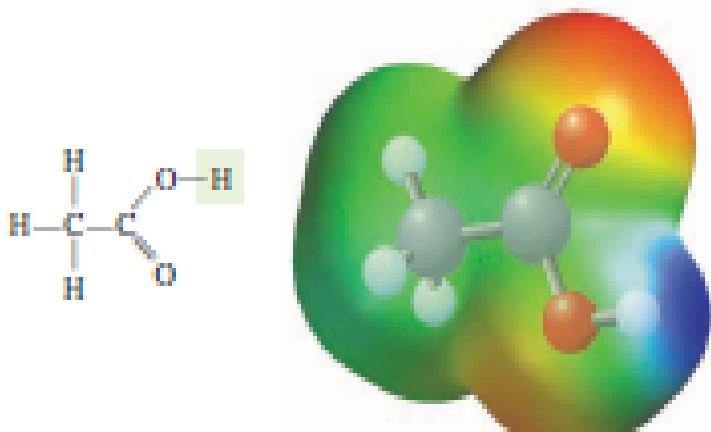


Γενική – Ανόργανη Χημεία

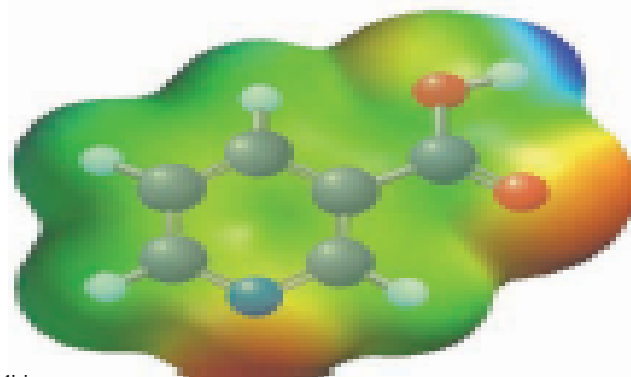
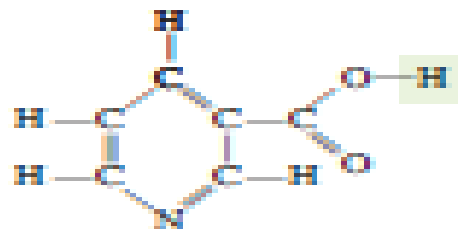
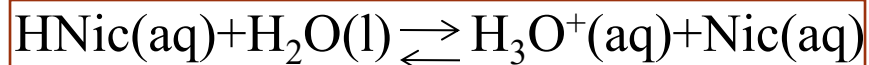
- **ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΩΝ – ΒΑΣΕΩΝ:** Διαλύματα ασθενών οξέων και βάσεων, Ισορροπίες ιοντισμού οξέων και βάσεων, Οξεοβασικές ιδιοτητες διαλυμάτων αλάτων, Ρυθμιστικά διαλύματα

Ισορροπίες ιοντισμού οξέων

- **Ιοντισμός οξέος ή διάσταση οξέος** → Η διαδικασία κατά την οποία το οξύ αντιδρά με νερό και παράγονται ιόντα υδρονίου, (ιόντα υδρογόνου) και ιόντα της συζυγούς του βάσης.



Οξικό οξύ



Νικοτινικό οξύ

General Chemistry Ebbing Gammon, 9th Edition

Σταθερά διάστασης ή ιοντισμού οξέος K_a

- $\text{HA(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$
Οξύ Βάση Συζυγές οξύ Συζυγής βάση
- $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $\text{p}K_a = -\log K_a$

μικρή τιμή $\text{p}K_a$ Ισχυρό οξύ

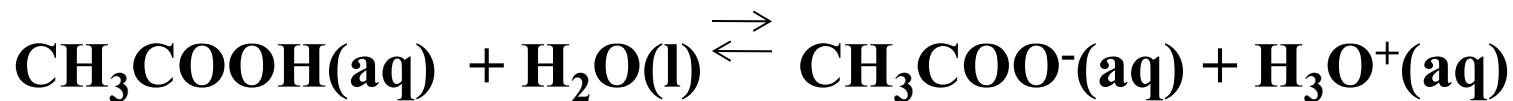
μεγάλη τιμή $\text{p}K_a$ Ασθενές οξύ

Βαθμός ιοντισμού ασθενούς οξέος α

- Είναι το κλάσμα της συγκέντρωσης του οξέος που ιοντίστηκε προς την αρχική συγκέντρωση του οξέος: $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+]/C_{\text{αρχ οξ}}$
- Ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς οξέος εξαρτάται:
 1. Από την K_a : Για ορισμένη συγκέντρωση διαλύματος ασθενούς οξέος, όσο μεγαλύτερη η K_a τόσο μεγαλύτερος ο βαθμός ιοντισμού του οξέος.
 2. Από την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος οξέος: Για δεδομένη τιμή K_a όσο αραιότερο το διάλυμα, τόσο μεγαλύτερος ο βαθμός ιοντισμού.
 3. Από τη θερμοκρασία εφόσον και η K_a εξαρτάται από την θερμοκρασία. Με δεδομένο πως για τα πιο πολλά ασθενή οξέα ο ιοντισμός είναι αντίδραση ενδόθερμη, αύξηση T έπεται αύξηση K_a άρα αύξηση του βαθμού ιοντισμού α.
 4. Από την επίδραση κοινού ιόντος. Προσθήκη κοινού ιόντος μειώνει τον βαθμό ιοντισμού α

- Υπολογίστε το pH διαλύματος οξικού οξέος που προκύπτει με τη διάλυση 0,1 mol οξικού οξέος σε 1 L νερού. Η σταθερά διάστασης για το οξικό οξύ είναι $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$

$$C = 0,1 \text{ mol/L}$$



Αρχικά 0,1

Αντιδρούν/

Παράγονται $-\chi$ χ χ

Ισορροπία $0,1-\chi$ χ χ

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\chi^2}{(0,1-\chi)} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ Με την υπόθεση } 0,1-\chi \approx 0,1$$

$$\text{Άρα } \chi^2 / 0,1 = 1,7 \times 10^{-5} \Rightarrow \chi = 1,3 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,3 \times 10^{-3}) = -\log 1,3 - \log 10^{-3} = 3 - 0,113 = 2,88$$

$$\text{Εάν } C_a / K_a \geq 100 \Rightarrow C_a - x \approx C_a$$

όπου K_a η σταθερά ιοντισμού, C_a η Molarity, χ τα moles που παράγονται/διίστανται

Επίδραση κοινού ιόντος

Υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,10 M έχει βαθμό ιοντισμού στους 25°C 0,013. Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού οξικού οξέος 0,10 M, στους 25°C , εάν στο διάλυμα προστεθεί τόση ποσότητα HCl ώστε η συγκέντρωσή του να γίνει 0,010 M. Για το οξικό οξύ στους 25°C , $K_a = 1,7 \times 10^{-5}$

	$\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$	$+$	$\text{H}_2\text{O(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{COO}^-\text{(aq)}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$
Αρχικά	0,10				0		0,01
Μεταβολή	$-\chi$				χ		χ
Ισορροπία	$0,10 - \chi$				χ		$\chi + 0,01$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\chi(\chi + 0,01)}{(0,1 - \chi)} = 1,7 \times 10^{-5}$$

Αν ισχύει $\chi + 0,01 \approx 0,01$ και $0,1 - \chi \approx 0,1$, τότε $0,01\chi / 0,1 = 1,7 \times 10^{-5}$

$$\text{Άρα } 0,01\chi = 1,7 \times 10^{-6} \Rightarrow \chi = 1,7 \times 10^{-4}$$

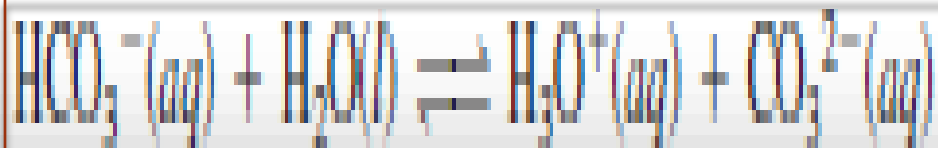
Ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH είναι $\chi/0,10 = 0,0017$ Αυτή η τιμή είναι πολύ πιο μικρή από το 0,013 που είναι ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH 0,1 M.

Εάν + HCl , (ισχυρό οξύ) ο ιοντισμός του CH_3COOH μειώνεται

Πολυπρωτικά οξέα π.χ. Ανθρακικό οξύ



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.3 \times 10^{-7}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.8 \times 10^{-11}$$

- Για το ασθενές διπρωτικό ανθρακικό οξύ, υπάρχουν δύο ταυτόχρονες ισορροπίες.

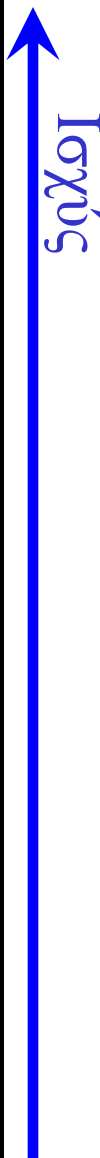
- $K_{a1} \gg K_{a2}$

ΓΕΝΙΚΑ

Γενικά η 2^η σταθερά ιοντισμού διπρωτικού οξέος είναι πολύ μικρότερη της 1^{ης} και η 3^η τριπρωτικού πολύ μικρότερη της δεύτερης

Αρνητικά φορτισμένα ιόντα συγκρατούν ισχυρότερα τα πρωτόνια

Οξύ	Χημικός Τύπος	pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
Υδροχλωρικό	HCl	~ -3		
Θειϊκό	H ₂ SO ₄	~ -3	1,99	
Νιτρικό	HNO ₃	0		
Οξαλικό	C ₂ H ₂ O ₄	1,2	4,2	
Φωσφορικό	H ₃ PO ₄	2,15	7,2	12,35
Υδροφθορικό	HF	3,18		
Φορμικό	HCOOH	3,75		
Οξικό	CH ₃ COOH	4,76		
Ανθρακικό	H ₂ CO ₃	6,35		
Υδρόθειο	H ₂ S	7,03	10,33	
Βορικό	H ₃ BO ₃	9,27	>14	
Πυριτικό	H ₄ SiO ₄	9,83	13,17	

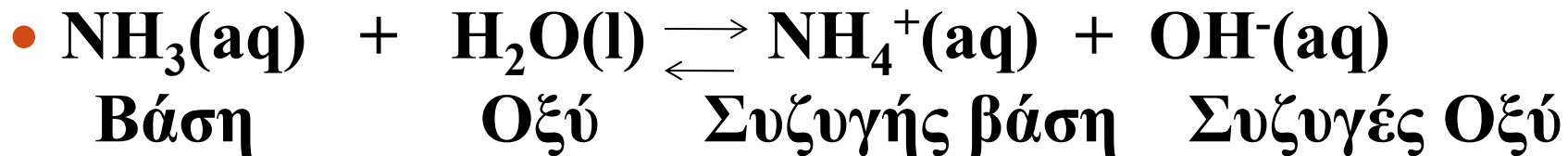


Ισορροπίες ιοντισμού βάσεων

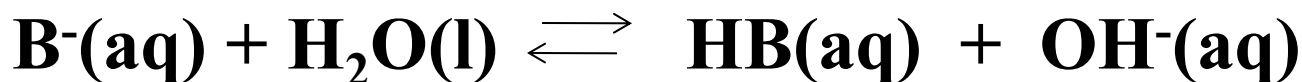
Ιοντισμός βάσης ή διάσταση βάσης

Η διαδικασία κατά την οποία η βάση αντιδρά με νερό και παράγονται ανιόντα υδροξειδίου, και ιόντα του συζυγούς της οξέος.

Σταθερά διάστασης ή ιοντισμού βάσεως K_b



Γενικά



$$K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} \quad pK_b = -\log K_b$$

μικρή τιμή pK_b Ισχυρή βάση

μεγάλη τιμή pK_b Ασθενής βάση

Βαθμός ιοντισμού α ασθενούς βάσης

$$\alpha_{\text{βασ}} = [\text{OH}^-]/C_{\text{βασ}}$$

Οι πιο κοινές ισχυρές και ασθενείς βάσεις

Ισχυρές Βάσεις

Τα υδροξείδια της ΙΑ και ΙΑ Ομάδας του Π.Π. με εξαίρεση του Be

Π.χ.

- LiOH Υδροξείδιο του λιθίου
- KOH Υδροξείδιο του καλίου
- NaOH Υδροξείδιο του νατρίου
- Ca(OH)_2 Υδροξείδιο του ασβεστίου
- Mg(OH)_2 Υδροξείδιο του μαγνησίου
- Ba(OH)_2 Υδροξείδιο του βαρίου

Ασθενείς Βάσεις

Π.χ. Αμμωνία και αμίνες

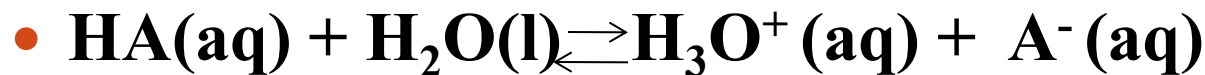
Π.χ.

- NH_3 αμμωνία
- CH_3NH_2 μεθυλαμίνη
- $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ διμεθυλαμίνη
- $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ τριμεθυλαμίνη
- NH_2CONH_2 Ουρία
- NH_2OH υδροξυλαμίνη
- N_2H_4 Υδραζίνη

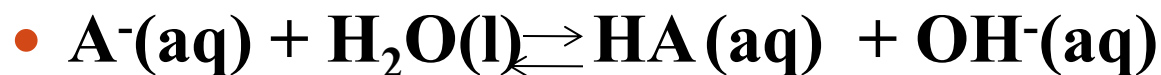
Ουσία	Χημικός Τύπος	K_b
Αιθυλαμίνη	$C_2H_5NH_2$	$4,7 \times 10^{-4}$
Αμμωνία	NH_3	$1,8 \times 10^{-5}$
Ανιλίνη	$C_6H_5NH_2$	$4,2 \times 10^{-10}$
Διμεθυλαμίνη	$(CH_3)_2NH$	$5,1 \times 10^{-4}$
Μεθυλαμίνη	CH_3NH_2	$4,4 \times 10^{-4}$
Ουρία	NH_2CONH_2	$1,5 \times 10^{-14}$
Πυριδίνη	C_5H_5N	$1,4 \times 10^{-9}$
Υδραζίνη	N_2H_4	$1,7 \times 10^{-6}$
Υδροξυλαμίνη	NH_2OH	$1,1 \times 10^{-8}$

Δεδομένα από ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ
Ebbing Gammon, 10^η Διεθνής Έκδοση

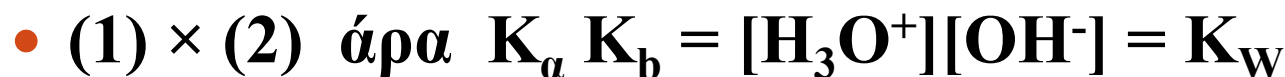
Σχέση K_a και K_b συζυγούς οξέος και βάσεως με K_w



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$



$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (2)$$



- $K_a = K_w / K_b$

- $K_b = K_w / K_a$

Οξεοβασικές ιδιότητες αλάτων

Υδρόλυση ιόντος

Άλατα: Ιοντικές ενώσεις που προκύπτουν από αντίδραση εξουδετέρωσης σε υδατικό διάλυμα.

- Ονομάζεται η αντίδραση του ιόντος με το νερό από την οποία προκύπτει
 - Συζυγής βάση και ιόν υδρονίου:
$$A^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons AOH(aq) + H_3O^+(aq)$$
 - ή
 - Συζυγές οξύ και ιόν υδροξειδίου:
$$B^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HB(aq) + OH^-(aq)$$
- Είναι δυνατή μόνο όταν το ιόν προέρχεται από ασθενές οξύ ή ασθενή βάση.

Πως μπορεί να προβλεφθεί εάν ένα διάλυμα άλατος είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο

1. Άλας που προκύπτει από εξουδετέρωση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ $\Rightarrow$ δεν υδρολύεται ούτε το ανιόν ούτε το κατιόν

Π.χ. NaCl

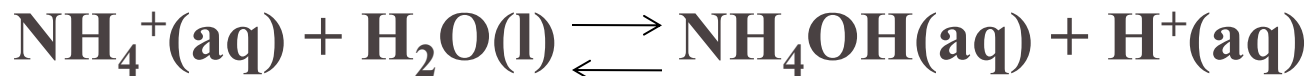
pH=7

2. Άλας που προκύπτει από εξουδετέρωση ισχυρής βάσης με ασθενές οξύ $\Rightarrow$ Υδρολύεται μόνο το ανιόν $K_h = K_w/K_a$
pH>7

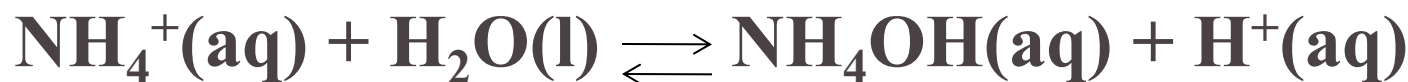


3. Άλας που προκύπτει από εξουδετέρωση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ $\Rightarrow$ Υδρολύεται μόνο το κατιόν $K_h = K_w/K_b$
pH<7

Π.χ. NH_4Cl



4. Άλας που προέρχεται από εξουδετέρωση ασθενούς βάσης με ασθενές οξύ $\Rightarrow$ Υδρολύονται **ανιόν και κατιόν** $K_h = K_w/K_bK_a$



pH εξαρτάται από K_a και K_b

Εάν $K_{a \text{ ανιόντος}} > K_{b \text{ ανιόντος}} \Rightarrow$ το διάλυμα είναι όξινο
Χρήσιμη σχέση $\rightarrow K_a K_b = K_w$

Υδρολύεται το
κατιόν μόνο NH_4^+
 $\text{pH} < 7$



NH_4Cl

Δεν υδρολύεται ούτε
το κατιόν Na^+ ούτε το
ανιόν Cl^-
 $\text{pH} = 7$



NaCl



Na_2CO_3

Υδρολύεται μόνο το
ανιόν CO_3^{2-}
 $\text{pH} > 7$

Ρυθμιστικά διαλύματα

- Ονομάζονται τα διαλύματα τα οποία έχουν την ικανότητα να διατηρούν το pH τους σταθερό όταν προσθέτουμε σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες οξέων ή βάσεων.
- Είναι μίγματα ασθενούς οξέος και του αντίστοιχου άλατος ή ασθενούς βάσεως και του αντίστοιχου άλατος. (Π.χ. CH_3COOH - CH_3COONa , NH_3 - NH_4Cl)

Σημασία ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Το αίμα και άλλα βιολογικά υγρά είναι ρυθμιστικά διαλύματα. Η σταθερότητα στις τιμές pH για αυτά είναι ζωτικής σημασίας. Το αίμα μεταφέρει O_2 λειτουργία που εξαρτάται από τη διατήρηση του pH στην τιμή 7,4. Το αίμα περιέχει $H_2CO_3-HCO_3^-$ και άλλα συζυγή ζεύγη οξέων – βάσεων.
- Οι ενδοφλέβιες ενέσεις περιέχουν ρυθμιστικό διάλυμα.
- Σε πολλά τρόφιμα περιέχονται ως πρόσθετα ρυθμιστικά διαλύματα, όπως για παράδειγμα στους φυσικούς χυμούς φρούτων περιέχεται κιτρικό νάτριο ως πρόσθετο. Ο χυμός περιέχει κιτρικό οξύ άρα το ζεύγος δρα ως ρυθμιστικό διάλυμα.
- Στο έδαφος και στη γεωργία επίσης παίζουν σημαντικό ρόλο τα ρυθμιστικά διαλύματα.

Σημασία ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Στη βιομηχανία:

Χημικές και βιοχημικές διεργασίες όπως βιολογικοί καθαρισμοί, επεξεργασία δερμάτων, παραγωγή χρωμάτων και λιπασμάτων καθώς και άλλες πρέπει να γίνονται σε συγκεκριμένη τιμή pH. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων.

- Σε χημικά και βιολογικά εργαστήρια τα ρυθμιστικά διαλύματα χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλά πειράματα και διαδικασίες όπως για παράδειγμα:

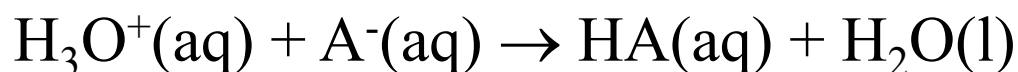
- στη ρύθμιση πεχάμετρων,
- στη χημική ανάλυση,
- στην απομόνωση DNA.



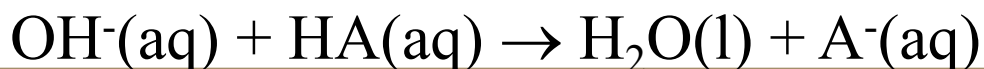
Πως δρουν τα ρυθμιστικά διαλύματα

- Έστω ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA και τη συζυγή του βάση A⁻

1. Προσθέτουμε στο ρυθμιστικό διάλυμα ισχυρό οξύ $\Rightarrow$ ελευθερώνονται στο διάλυμα ιόντα υδρονίου που αντιδρούν με τη βάση:



2. Προσθέτουμε στο ρυθμιστικό διάλυμα ισχυρή βάση $\Rightarrow$ ελευθερώνονται στο διάλυμα ανιόντα υδροξειδίου που αντιδρούν με το οξύ:



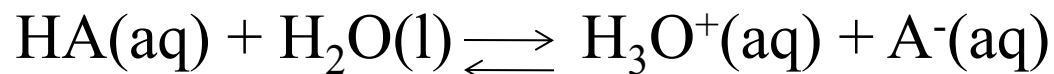
Εύκολα παρατηρούμε ότι το ρυθμιστικό διάλυμα αντιστέκεται στις μεταβολές του pH διότι έχει την ικανότητα να αντιδρά και με ιόντα υδρονίου και με ανιόντα υδροξειδίου.

Ρυθμιστική χωρητικότητα

- Η ποσότητα οξέος ή βάσης που μπορεί να εξουδετερώσει ένα ρυθμιστικό διάλυμα πριν αρχίσει να μεταβάλλεται αισθητά το pH του, ονομάζεται ρυθμιστική χωρητικότητα αυτού.
- Εξαρτάται :
 - Από την ποσότητα οξέος και βάσης που υπάρχει στο διάλυμα.
 - Από το λόγο των συγκεντρώσεων οξέος και συζυγούς βάσης. Κυμαίνεται από 1:10-10:1. Εκτός αυτών των ορίων το διάλυμα ουσιαστικά δεν έχει ρυθμιστική ικανότητα
 - Όταν ο λόγος γίνει ίσος με 1 η ρυθμιστική ικανότητα γίνεται μέγιστη.
 - Από το pH του διαλύματος.

Εξίσωση Henderson - Hasselbach

Έστω η ισορροπία ιοντισμού οξέος HA



$$K_\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_\alpha \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \left[K_\alpha \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right] = -\log K_\alpha - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p} K_\alpha + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acid}]}$$

Εξίσωση Henderson -
Hasselbach

Βιβλιογραφία

- ΣΥΓΧΡΟΝΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (10η Διεθνής Έκδοση), Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 41964283, Έκδοση: 1η/2014, Συγγραφείς: Darrell Ebbing, Steven Gammon, ISBN: 978-618-5061-02-9, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΤΡΑΥΛΟΣ & ΣΙΑ ΟΕ
- Εισαγωγή στην ανόργανη και γενική Χημεία, Κωδικός βιβλίου στον Εύδοξο: 68407230, Έκδοση: 2^η έκδοση/2014, Συγγραφείς: Νικόλαος Χατζηλιάδης, ISBN: 9789609322072, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): UNIBOOKS, ΙΚΕ.
- Γενική Χημεία, 13^η έκδοση, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 50655974, Έκδοση: 13^η/2015, Συγγραφείς: Brown T. - LeMay E. - Burste B. - Murphy C. - Woodward P. - Stoltzfus M., ISBN: 978-960-418-515-3, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): ΕΚΔΟΣΕΙΣ Α. ΤΖΙΟΛΑ & ΥΙΟΙ Α.Ε.
- Γενική και Ανόργανη Χημεία, Κωδικός Βιβλίου στον Εύδοξο: 22766911, Έκδοση: 1^η έκδ./2012, Συγγραφείς: Λάλια - Καντούρη Μαρία, Παπαστεφάνου Στέργιος, ISBN: 978-960-456-335-7, Τύπος: Σύγγραμμα, Διαθέτης (Εκδότης): Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://chem.libretexts.org>
- <https://www.britannica.com/science/>
- www.wikipedia.gr
- <https://www.thoughtco.com/acids-and-bases-titration-curves-603656>