

ΑΣΚΗΣΗ

Η σταθερά ισορροπίας K_c για την παρακάτω αντίδραση είναι 27,8:



(α) Μια ελάττωση του όγκου στο δοχείο της αντίδρασης θα οδηγήσει σε **αύξηση ή ελάττωση** των ποσοτήτων των **προϊόντων** αυτής ή δε θα έχει **καμία επίδραση**;

Ελάττωση του όγκου \Rightarrow αύξηση πίεσεως, οπότε: Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier \Rightarrow η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά \Rightarrow **αύξηση** των προϊόντων

(β) Να υπολογίσετε την K_p για την αντίδραση αυτή σε 1200 K, όταν $R=0,0821$ L atm (K mol)⁻¹

Επειδή $\Delta n = 3 - 5 = -2$, ισχύει:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = 27,8(0,0821 \times 1200)^{-2} = 2,86 \times 10^{-3}$$

(γ) Να πείτε ποια θα είναι η τιμή της K_c για την παρακάτω αντίδραση:



Οι συντελεστές της αντίδρασης (1) διαιρέθηκαν με 2 οπότε η K_c' αυτής είναι:

$$K_c' = \frac{[\text{CH}_4]^{1/2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{CS}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^2} = \left[\frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{CS}_2][\text{H}_2]^4} \right]^{1/2} = \sqrt{K_c} = \sqrt{27,8} = 5,27$$

ΑΣΚΗΣΗ 14.106

Το χλωρίδιο του αντιμονίου(V) θερμαινόμενο δίσταται προς χλωρίδιο του αντιμονίου(III) και χλώριο. Ένα κλειστό δοχείο 3,50 L περιέχει αρχικά 0,0125 mol χλωριδίου του αντιμονίου(V). Πόση είναι η ολική πίεση στους 248 °C όταν αποκαθίσταται ισορροπία.

Η σταθερά ισορροπίας K_c της αντίδρασης διάστασης στους 248 °C είναι $2,50 \times 10^{-2}$.

ΛΥΣΗ

Αρχική συγκέντρωση $\text{SbCl}_5 = 0,0125 \text{ mol} \div 3,50 \text{ L} = 3,571 \times 10^{-3} \text{ M}$



Αρχικές	$3,571 \times 10^{-3} \text{ M}$	0	0
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	$(3,571 \times 10^{-3}) - x$	x	x

Και από την έκφραση της K_c ισχύει:

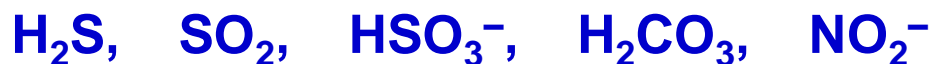
$$K_c = \frac{[\text{SbCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{SbCl}_5]} = \frac{x^2}{3,571 \times 10^{-3} - x} = 2,50 \times 10^{-2} \Rightarrow x = 3,17 \times 10^{-3}$$

Οπότε: $[\text{SbCl}_3] = [\text{Cl}_2] = 3,17 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{SbCl}_5] = 4,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ και
συνολική συγκέντρωση αερίων = $6,740 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$P = (n/V)RT = (6,740 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) \times [0,08206 \text{ L atm (K mol)}^{-1}] \times (521 \text{ K}) = 0,288 \text{ atm}$$

Άσκηση 15.2α

Προσδιορίστε την ουσία που είναι αμφιπρωτική και γράψτε μία εξίσωση για την αντίδρασή της με OH^- και μία για την αντίδρασή της με $\text{HBr}(aq)$:



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αμφιπρωτική είναι η ουσία που μπορεί να δεχθεί ή να προσφέρει ένα πρωτόνιο, δηλαδή να δράσει ως βάση ή ως οξύ κατά Brønsted–Lowry.

☞ H_2S και το H_2CO_3 : μπορούν μόνο να δώσουν $\text{H}^+ \Rightarrow$ είναι οξέα.

☞ SO_2 δεν μπορεί να δώσει H^+

➔ HSO_3^- μπορεί και να δώσει και να δεχθεί ένα H^+ (αμφιπρωτικό).

☞ NO_2^- μπορεί μόνο να δεχθεί ένα $\text{H}^+ \Rightarrow$ είναι βάση.

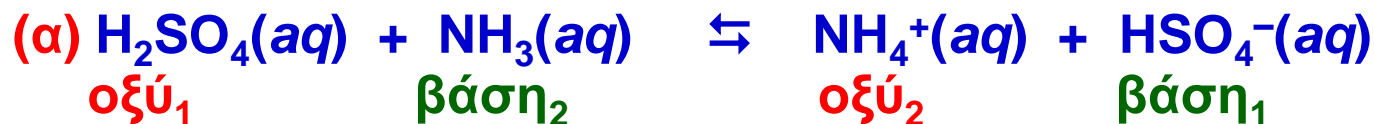


Άσκηση 15.4α

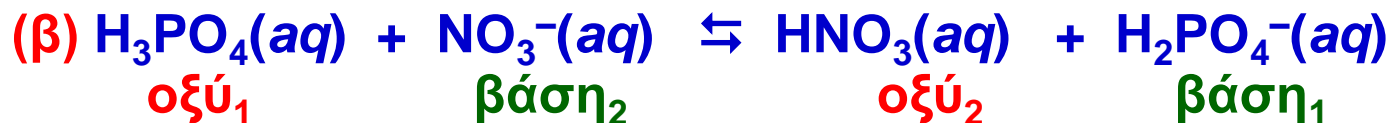
Καθορίστε τις συζυγίες οξέων-βάσεων κατά Brønsted-Lowry στις ακόλουθες χημικές εξισώσεις και προβλέψτε εάν η θέση ισορροπίας σε κάθε μία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ



...είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά διότι $\text{HSO}_4^- < \text{NH}_3$



...είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά διότι $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{HNO}_3$

Άσκηση 15.3

Προσδιορίστε την κατεύθυνση της ακόλουθης αντίδρασης από τη σχετική ισχύ οξέων και βάσεων.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

...είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά διότι $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ασθενέστερο του HS^-

Άσκηση 15.1α

Ποιο από τα παρακάτω είναι το άλας που σχηματίζεται από την πλήρη εξουδετέρωση υδροξειδίου του βαρίου με νιτρώδες οξύ;



Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

2. Οξυγονούχα οξέα ή οξοοξέα:

Ισχύουν οι γενικοί τύποι: H-O-Y (π.χ. HOI , HOBr , HOCl)

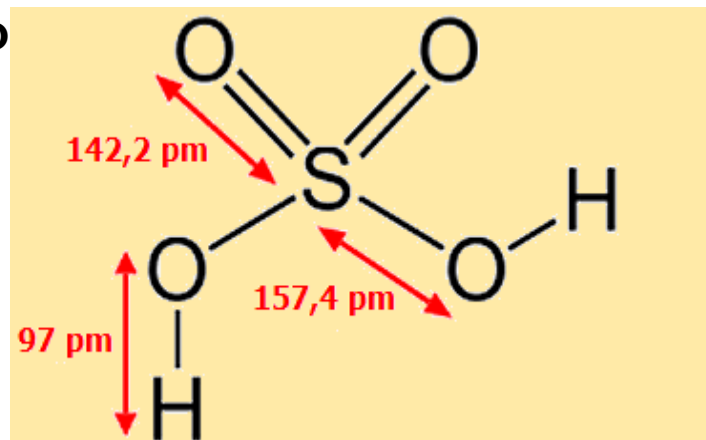
και $(\text{HO})_m\text{YO}_n$ (π.χ. HNO_3 , H_2SO_4)

όπου το όξινο άτομο **H** είναι πάντοτε συνδεδεμένο με ένα άτομο **O**, το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με ένα άτομο **Y**.

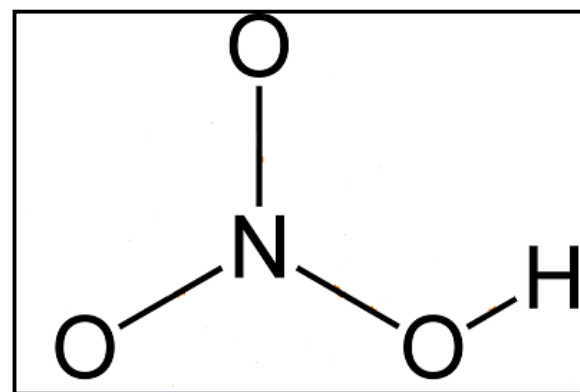
★ Η πολικότητα των δεσμών O–H κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει τη σχετική ισχύ των οξοοξέων...

★ ...και αυτή εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου **Y**.

★ Αν η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου **Y** είναι υψηλή, ο δεσμός O–H είναι σχετικά πολωμένος και η όξινη ισχύς μεγάλη.



Θειικό οξύ: $(\text{OH})_2\text{SO}_2$



Νιτρικό οξύ: $(\text{OH})\text{NO}_2$

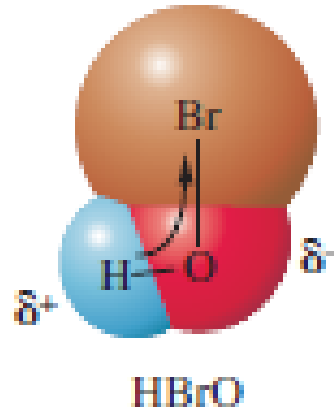
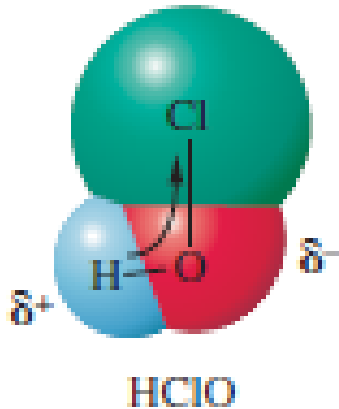
Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

- (α) Οξοοξέα $(\text{HO})_m\text{YO}_n$, με ίδιο n και διαφορετικό Y και
(β) Οξοοξέα $(\text{HO})_m\text{YO}_n$, με ίδιο Y και διαφορετικό n .

(α) Τότε η όξινη ισχύς αυξάνεται με την ηλεκτραρνητικότητα του Y .

Π.χ. Για τα HClO , HBrO και HIO

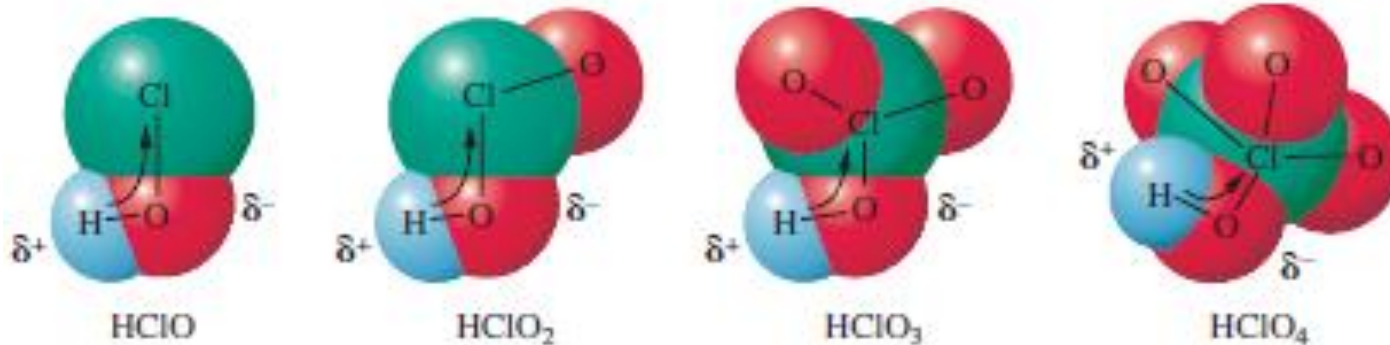


Επίδραση
του Y πάνω
στην όξινη
ισχύ των
οξέων $\text{H}-\text{O}-Y$

Ισχύει: $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

(β) Οξοοξέα $(\text{HO})_m\text{YO}_n$, με ίδιο Y και διαφορετικό n . Επειδή με κάθε πρόσθετο άτομο O , το άτομο Y γίνεται σημαντικά πιο ηλεκτραρνητικό, η όξινη ισχύς αυξάνεται με τον αριθμό n . Π.χ., για τα οξοοξέα του χλωρίου HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ή $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}$, $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}_2$, $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}_3$, έχουμε:

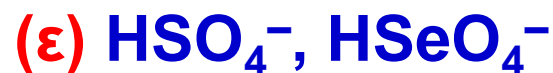
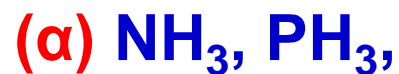


!! Σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει οπωσδήποτε να γνωρίζουμε τους συντακτικούς τύπους των οξέων, δηλαδή, ποια άτομα συνδέονται με ποια, προκειμένου να συγκρίνουμε τα οξέα σε σχέση με το γενικό τύπο.

Άσκηση 15.4

Καθορισμός παραγόντων που επηρεάζουν την ισχύ των οξέων

Ποιο μέλος σε καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη είναι το ισχυρότερο οξύ;



Αυτοϊοντισμός του νερού

★ Αυτοϊοντισμός: μια αντίδραση κατά την οποία δύο όμοια μόρια αντιδρούν παρέχοντας ιόντα.



$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \Rightarrow K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

➔ $K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w =$ γινόμενο ιόντων του νερού στη θέση ισορροπίας ή σταθερά του γινομένου ιόντων του νερού ή σταθερά διαστάσεως του νερού

ΣΤΟΥΣ 25°C: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

Η έκταση του αυτοϊοντισμού είναι πολύ μικρή

⇒ σε καθαρό νερό: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

➔ ΣΤΟΥΣ 37°C: $K_w = 2,5 \times 10^{-14}$

Διαλύματα ισχυρών οξέων και βάσεων

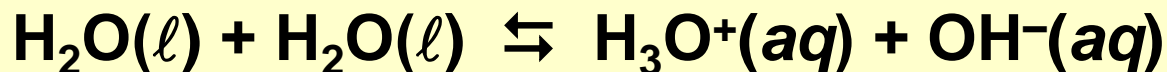
➔ Διαλύουμε 0,10 mol HCl σε 1,0 L νερού \Rightarrow HCl(aq) 0,10 M

Ποια είναι η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ και ποιά η $[\text{OH}^-]$;



100% προς τα δεξιά! $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M}$

(β) Αυτοϊοντισμός νερού: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$



Αρχή Le Chatelier όταν προστεθεί οξύ;

\Rightarrow Ένα διάλυμα HCl(aq) 0,10 M έχει $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ M}$ (αγνοείται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ από αυτοϊοντισμό νερού)

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,10} = 1,0 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Ανάλογα ισχύουν για ένα διάλυμα ισχυρής βάσης (NaOH 0,010 M)
 $[\text{H}_3\text{O}^+] =$; $[\text{OH}^-] =$;

Ουδέτερα, όξινα και βασικά διαλύματα

Διαλύοντας ποικίλες ουσίες στο νερό οι $[\text{H}_3\text{O}^+]$ και $[\text{OH}^-]$ μεταβάλλονται:

Σε όξινο διάλυμα $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

Σε ουδέτερο διάλυμα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

Σε βασικό διάλυμα $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$

Το pH ενός διαλύματος

pH : ο αρνητικός λογάριθμος της γραμμομοριακής συγκέντρωσης των ιόντων υδρονίου:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,00$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,6 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 4,00 - \log 5,6 = 4,00 - 0,75 = 3,25$$

 Ο αριθμός των δεκαδικών ψηφίων στην τιμή του pH ισούται με τον αριθμό των σ.ψ. που έχει η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ !

$$\text{pH} > 7,00 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{διάλυμα βασικό}$$

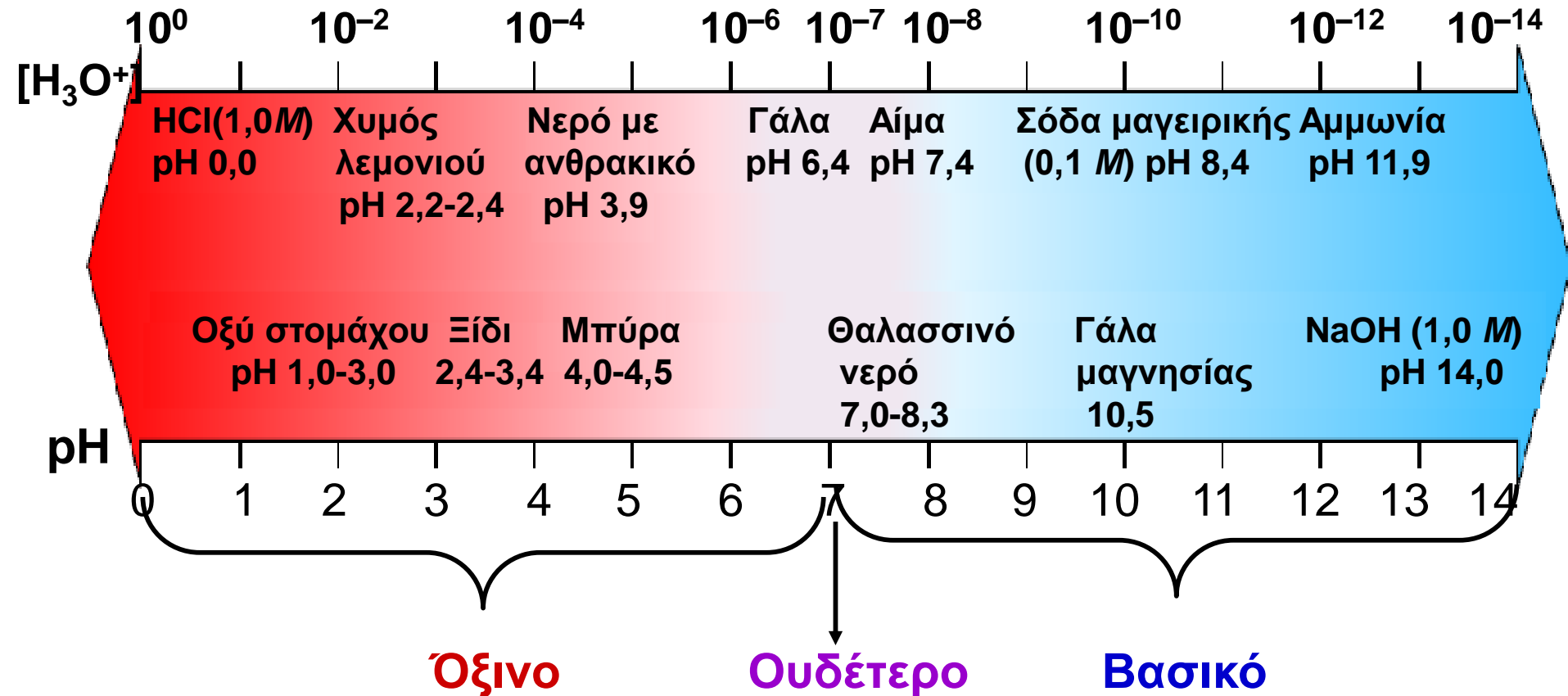
$$\text{pH} = 7,00 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{διάλυμα ουδέτερο}$$

$$\text{pH} < 7,00 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{διάλυμα όξινο}$$

$$\text{Ανάλογα ισχύει: } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{Επίσης ισχύει: } \text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \quad (\text{στους } 25^\circ\text{C})$$

Η κλίμακα του pH



Ασκήσεις 15.7 και 15.8

Υπολογισμός του pH από τη συγκέντρωση $[H_3O^+]$ ή $[OH^-]$

15.7 Πόσο είναι το pH ενός δείγματος γαστρικού υγρού (πεπτικό υγρό του στομάχου) του οποίου η συγκέντρωση των ιόντων υδρονίου είναι $0,045 M$;

15.8 Ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου έχει συγκέντρωση ιόντων υδροξειδίου $0,025 M$. Πόσο είναι το pH του διαλύματος;

Άσκηση 15.9

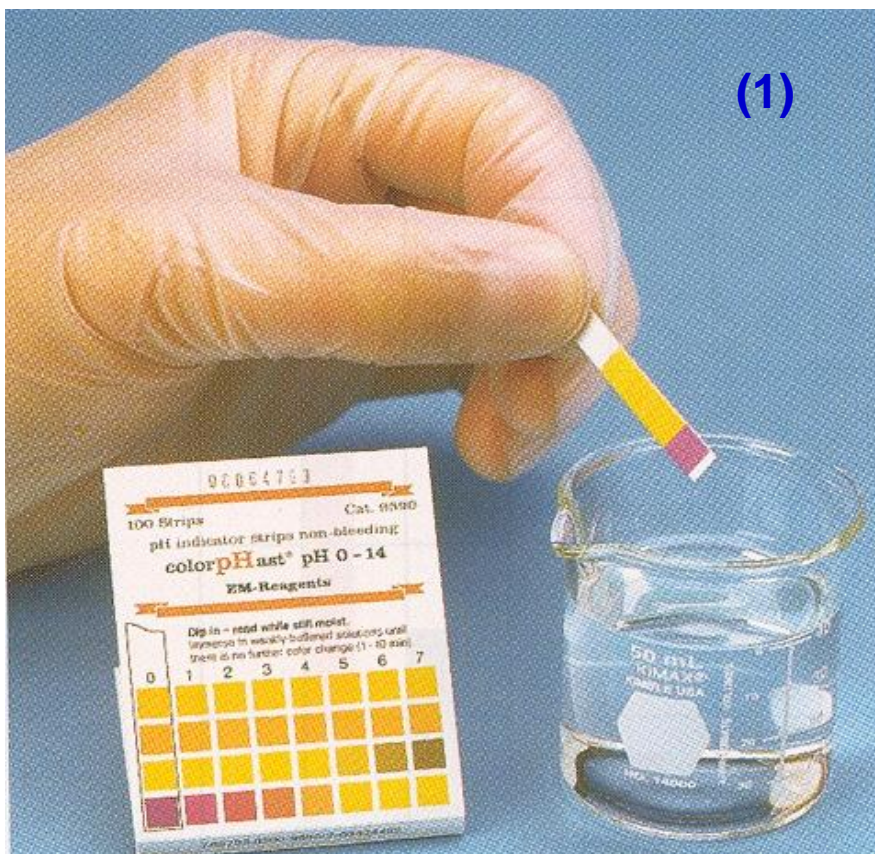
Υπολογισμός της συγκέντρωσης $[H_3O^+]$ από το pH

Ένα αναψυκτικό με ανθρακικό έχει pH 3,16. Πόση είναι η συγκέντρωση ιόντων υδρονίου του αναψυκτικού;

Μέτρηση του pH

Για έναν προσεγγιστικό προσδιορισμό της τιμής του pH, μπορεί να χρησιμοποιηθεί (1) πεχαμετρική ταινία ή (2) ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών.

Η πεχαμετρική ταινία βυθίζεται στο εξεταζόμενο διάλυμα, οπότε αυτή χρωματίζεται χαρακτηριστικά, ανάλογα προς το pH του διαλύματος.



pH Test Paper



Ποιο είναι;

Το pH-μετρο



Ψηφιακό πεχάμετρο

Ανάλογα με το pH του διαλύματος, δημιουργείται μεταξύ των ηλεκτροδίων ορισμένη τάση (V), η οποία «μεταφράζεται» από το όργανο απευθείας σε pH.

Ο πειραματιστής τοποθετεί το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα και διαβάζει το pH στην οθόνη του οργάνου. Τα pH-μετρα είναι όργανα ακριβά και ευαίσθητα και γι' αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση τους.

Μετά από κάθε χρήση, το ηλεκτρόδιο υάλου εκπλύνεται προσεκτικά με απιοντισμένο νερό. Κατά την παραμονή του φυλάσσεται μέσα σε ειδικό διάλυμα, όπως προβλέπει ο κατασκευαστής του οργάνου.

Φορητά πεχάμετρα



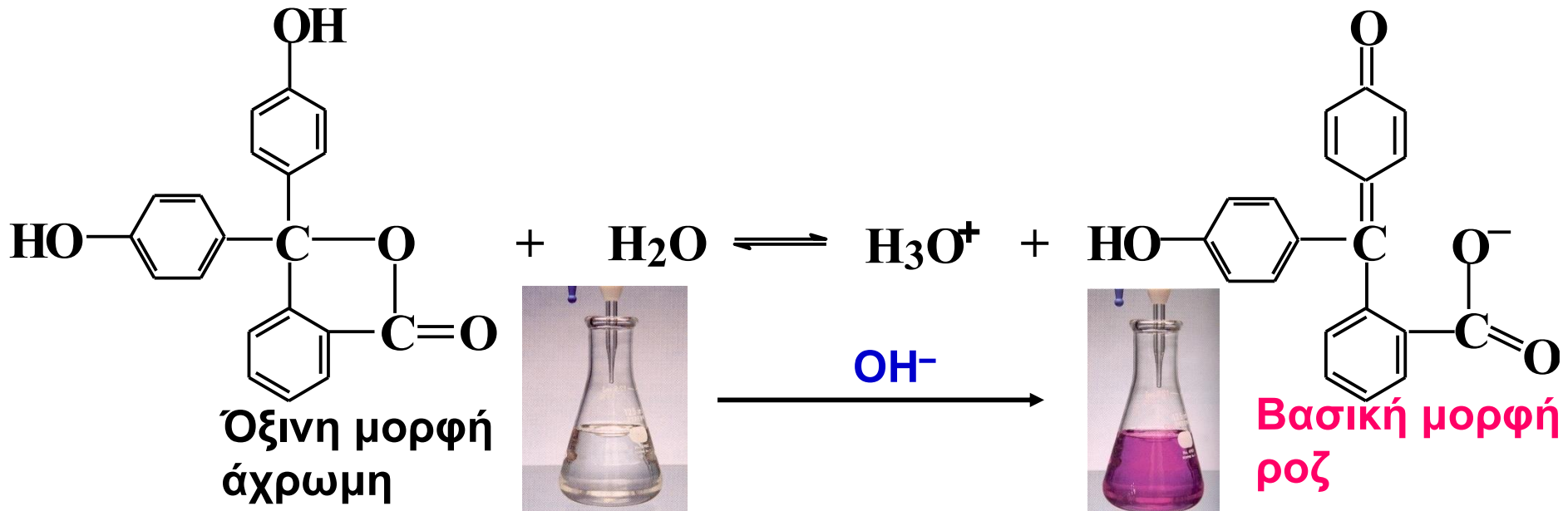
Πεχάμετρο εδάφους



Πεχάμετρο τροφίμων

Δείκτες οξέων – βάσεων

❖ Δείκτες: ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος, π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη:



Όταν σε όξινο διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης προστίθεται μια βάση, τα ιόντα OH^- της βάσης αντιδρούν με H_3O^+ του διαλύματος.

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (για αναπλήρωση των ιόντων H_3O^+).

Έτσι, η άχρωμη όξινη του δείκτη μετατρέπεται στη ροζ βασική μορφή.

★ Ένα διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης αρχίζει να γίνεται ροζ σε pH γύρω στο 8,0. Σε pH 9,7 η αλλαγή χρώματος πρακτικά έχει ολοκληρωθεί

Δείκτες οξέων – βάσεων

Δείκτης	pK	Περιοχή pH αλλαγής χρώματος	Χρώμα	
			Όξινο περιβάλλον	Αλκαλικό περιβάλλον
Μπλε θυμόλης	1,6	1,1 – 2,8	κόκκινο	κίτρινο
Πορτοκαλί μεθυλίου	3,5	3,1 – 4,5	κόκκινο	κίτρινο
Ερυθρό μεθυλίου	5,0	4,2 – 6,3	κόκκινο	κίτρινο
Ηλιοτρόπιο	7,0	5,0 – 8,0	κόκκινο	μπλε
Μπλε βρωμοθυμόλης	7,3	6,0 – 7,6	κίτρινο	μπλε
Φαινολοφθαλεΐνη	9,5	8,3 – 10,0	άχρωμο	ροζ

!!! Όπως αποδεικνύεται θεωρητικά, οι περισσότεροι δείκτες έχουν περιοχή pH για χρωματική αλλαγή περίπου 2 μονάδων pH, όπως προβλέπεται από τη σχέση $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$

Άσκηση 15.100

Το υποφωσφορώδες οξύ, και το φωσφορικό οξύ έχουν περίπου την ίδια όξινη ισχύ. Γνωρίζοντας ότι ένα ή περισσότερα άτομα υδρογόνου μπορεί να συνδέονται απευθείας με το άτομο του φωσφόρου, σχεδιάστε τη δομή του υποφωσφορώδους οξέος.

Πόσα γραμμάρια υδροξειδίου του νατρίου θα απαιτούνταν για την πλήρη εξουδετέρωση 1,00 g αυτού του οξέος;

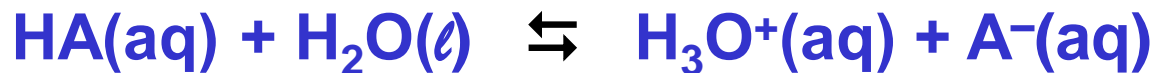
12. ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ ΟΞΕΩΝ-ΒΑΣΕΩΝ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

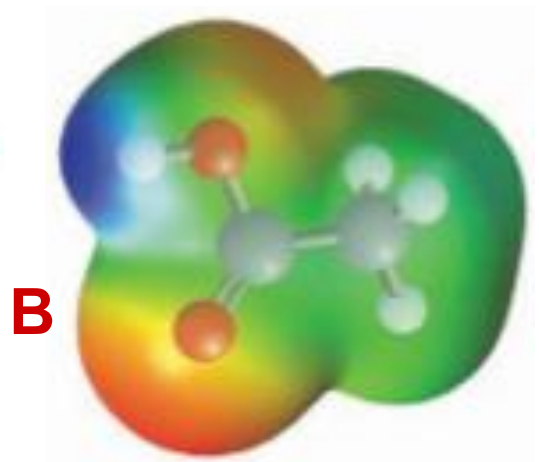
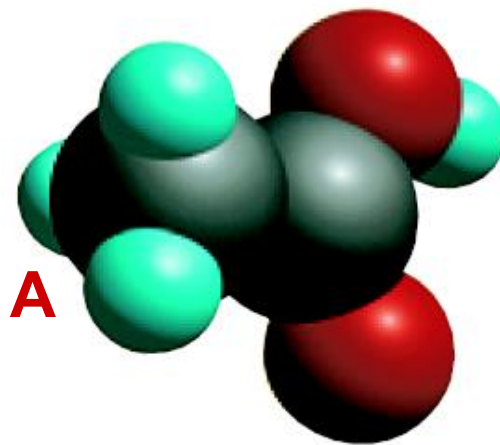
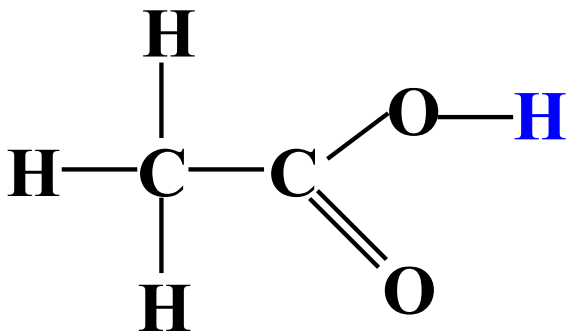
- Ισορροπίες ιοντισμού οξέων
- Πολυπρωτικά οξέα
- Ισορροπίες ιοντισμού βάσεων
- Οξεοβασικές ιδιότητες διαλυμάτων αλάτων
- Επίδραση κοινού ιόντος
- Ρυθμιστικά διαλύματα
- Καμπύλες ογκομέτρησης οξέος-βάσης

Ιοντισμός ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων

★ Ιοντισμός ή διάσταση ασθενούς οξέος HA στο νερό:



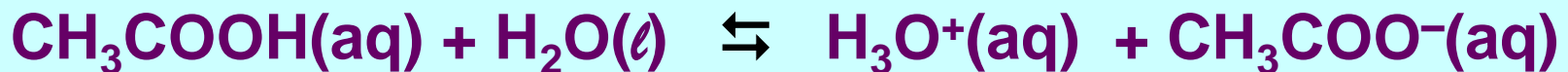
Η δομή του οξικού οξέος, CH_3COOH



Συντακτικός τύπος
του οξικού οξέος

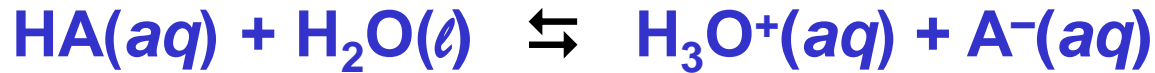
A. Μοριακό μοντέλο οξικού οξέος
B. Χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού αυτού

★ Ιοντισμός οξικού οξέος:



Ιοντισμός ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων

★ Διάσταση ασθενούς οξέος HA στο νερό:



Σταθερά διαστάσεως
ή σταθερά ιοντισμού οξέος, K_a

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

★ Διάσταση ασθενούς βάσεως B στο νερό:



Σταθερά διαστάσεως
ή σταθερά ιοντισμού βάσεως, K_b

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

Βαθμός διαστάσεως
ή βαθμός ιοντισμού, α

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \times 100\%$$

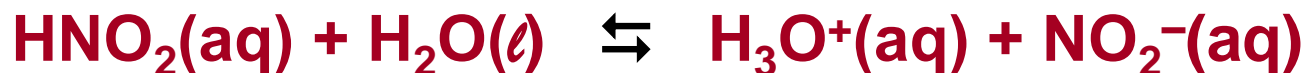
Άσκηση 16.1α

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ιόντων και αδιάστατων μορίων σε διάλυμα ασθενούς οξέος

Υπολογίστε τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών που υπάρχουν σε ένα διάλυμα νιτρώδους οξέος, HNO_2 , $0,036 \text{ M}$. Δίνεται $K_a = 4,5 \times 10^{-4}$

ΛΥΣΗ

Το HNO_2 , ως ασθενές οξύ, διίσταται εν μέρει:



☞ Ζητείται ο υπολογισμός των $[\text{HNO}_2]$, $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ και $[\text{OH}^-]$

Η έκφραση για τη σταθερά K_a είναι:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4,5 \times 10^{-4}$$



Άσκηση 16.1α

Έστω ότι στη θέση ισορροπίας $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$

Συγκεντρώσεις (M)	HNO_2	+	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	NO_2^-
Αρχικές	0,036				0		0
Μεταβολές	-x				+x		+x
Ισορροπία	(0,036-x)				x		x

Αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις στην έκφραση της K_a :

$$K_a = \frac{x^2}{0,036 - x} = 4,5 \times 10^{-4}$$

ΠΡΟΣΟΧΗ: $C \div K_a < 100 \Rightarrow$ η προσέγγιση $0,036 - x \approx 0,036$ δεν ισχύει !!!

\Rightarrow λύνουμε την εξίσωση: $x^2 + 4,5 \times 10^{-4} x - 1,62 \times 10^{-5} = 0$

$\Rightarrow x = 3,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ (η αρνητική τιμή απορρίπτεται)

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_2^-] = 3,8 \times 10^{-3} \text{ M}$

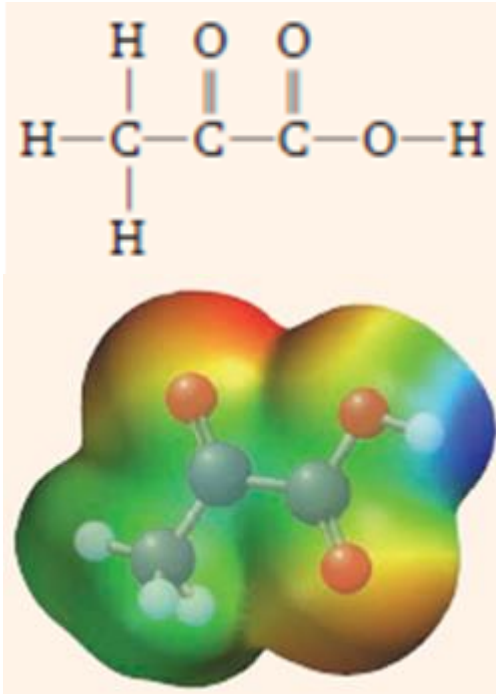
$[\text{HNO}_2] = (0,036 - 0,0038) \text{ M} = 0,0322 \text{ M}$

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,6 \times 10^{-12} \text{ M}$

Άσκηση 16.3

Να υπολογίσετε το pH ενός υδατικού διαλύματος πυροσταφυλικού οξέος, $\text{HC}_3\text{H}_3\text{O}_3$, $0,0030 \text{ M}$ στους 25°C . (Το πυροσταφυλικό οξύ σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης της γλυκόζης μέσα στο κύτταρο)

Υπόδειξη: Δίνεται ο παρακάτω πίνακας:



Συντακτικός τύπος και χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του πυροσταφυλικού οξέος.

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.1
Σταθερές ιοντισμού οξέων
στους 25°C^*

Ουσία	Τύπος	K_a
Ανθρακικό οξύ	H_2CO_3	$4,3 \times 10^{-7}$
	HCO_3^-	$4,8 \times 10^{-11}$
Βενζοϊκό οξύ	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	$6,3 \times 10^{-5}$
Βορικό οξύ	H_3BO_3	$5,9 \times 10^{-10}$
Θειώδες οξύ	H_2SO_3	$1,3 \times 10^{-2}$
	HSO_3^-	$6,3 \times 10^{-8}$
Κυανικό οξύ	HOCN	$3,5 \times 10^{-4}$
Μυρμηκικό οξύ	HCHO_2	$1,7 \times 10^{-4}$
Νιτρώδες οξύ	HNO_2	$4,5 \times 10^{-4}$
Οξαλικό οξύ	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \times 10^{-2}$
	HC_2O_4^-	$5,1 \times 10^{-5}$
Οξικό οξύ	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-5}$
Προπιονικό οξύ	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$1,3 \times 10^{-5}$
Πυροσταφυλικό οξύ	$\text{HC}_3\text{H}_3\text{O}_3$	$1,4 \times 10^{-4}$
Σουλφίδιο του υδρογόνου	H_2S	$8,9 \times 10^{-8}$
	HS^-	$1,2 \times 10^{-13}\ddagger$
Υδρογονοθειικό ιόν	HSO_4^-	$1,1 \times 10^{-2}$
Υδροκυανικό οξύ	HCN	$4,9 \times 10^{-10}$
Υδροφθορικό οξύ	HF	$6,8 \times 10^{-4}$
Υποχλωριώδες οξύ	HClO	$3,5 \times 10^{-8}$
Φωσφορικό οξύ	H_3PO_4	$6,9 \times 10^{-3}$
	H_2PO_4^-	$6,2 \times 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	$4,8 \times 10^{-13}$
Φωσφορώδες οξύ	H_2PHO_3	$1,6 \times 10^{-2}$
	HPHO_3^-	7×10^{-7}

* Οι σταθερές ιοντισμού των πολυπρωτικών οξέων είναι για διαδοχικούς ιοντισμούς. Π.χ., για το H_3PO_4 , η ισορροπία είναι $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Για το H_2PO_4^- , η ισορροπία είναι $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$.

† Η τιμή αυτή είναι αμφίβολη. Υπάρχουν ενδείξεις ότι αυτή είναι της τάξης του 10^{-19} . Βλ. R. J. Myers, *J. Chem. Educ.*, **63**, 687 (1986).

Ιοντισμός πολυπρωτικών οξέων

1. Διάσταση φωσφορικού οξέος:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,1 \times 10^{-3}$$

2. Διάσταση διυδρογονοφωσφορικού ιόντος:



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,3 \times 10^{-8}$$

3. Διάσταση υδρογονοφωσφορικού ιόντος:



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,2 \times 10^{-13}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$$

Άσκηση 16.38

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ιόντων σε διάλυμα διπρωτικού οξέος
Το ανθρακικό οξύ, H_2CO_3 , ανευρίσκεται σε πολλά σωματικά υγρά (από το διαλυμένο CO_2).

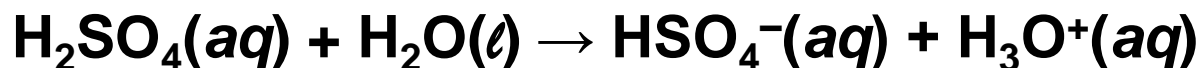
(α) Υπολογίστε τη συγκέντρωση του ιόντος υδρονίου σε διάλυμα H_2CO_3 $5,45 \times 10^{-4} \text{ M}$

(β) Πόση είναι η συγκέντρωση του CO_3^{2-} ;

Υπόδειξη: Λάβετε υπόψη ότι $K_{\alpha 2} \ll K_{\alpha 1}$

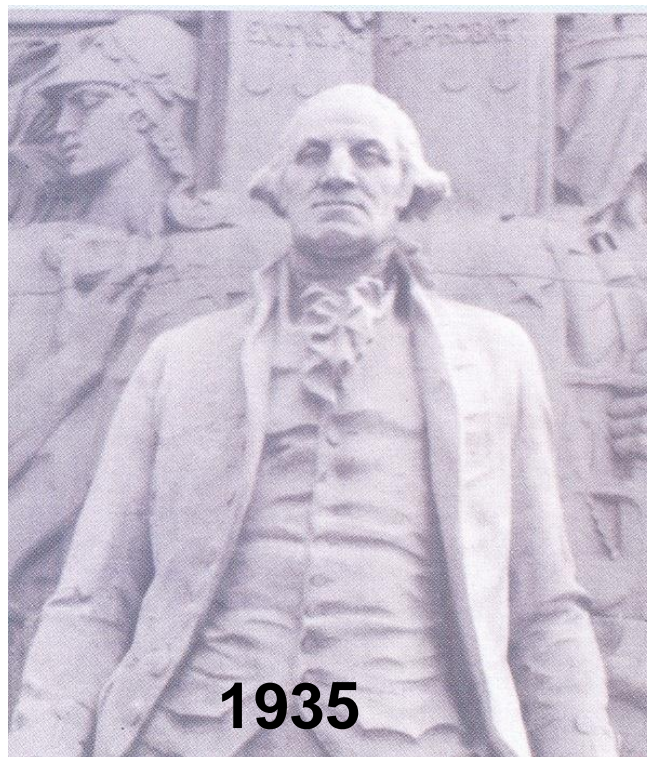
Όξινη βροχή (pH≈4)

Αέρια SO_2 και NO_x από ανθρώπινες δραστηριότητες διαλύονται στο βρόχινο νερό και δημιουργούνται: ~62% H_2SO_4 , ~32% HNO_3 , ~6% HCl

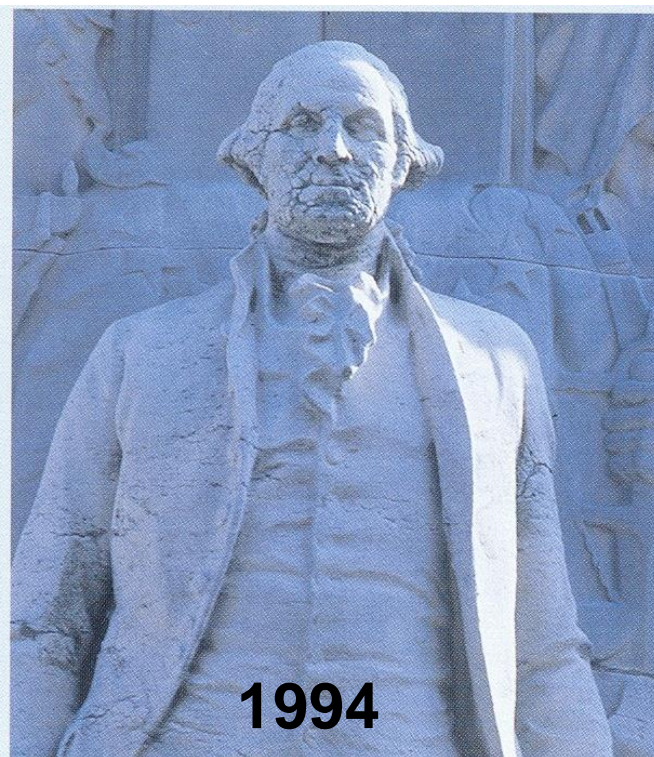


George
Washington

(Washington
Square Park,
N.Y.)



1935



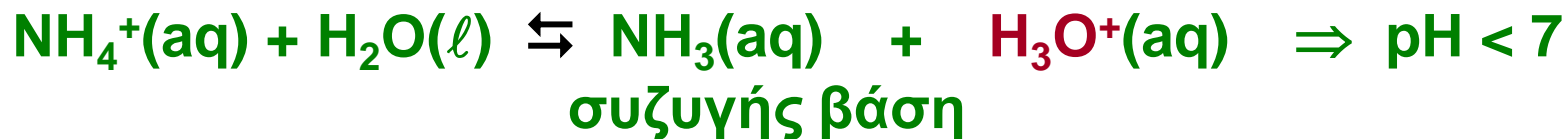
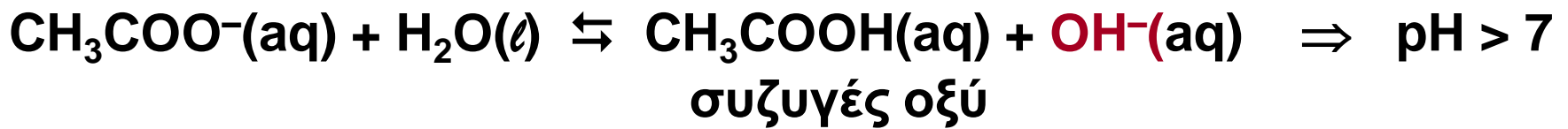
1994



Υδρόλυση

(Οξεοβασικές ιδιότητες διαλυμάτων αλάτων)

➤ Κατά B-L μερικά ιόντα δρουν είτε ως οξέα είτε ως βάσεις:



↳ Υδρόλυση: η αντίδραση ιόντος με H_2O και η παραγωγή του συζυγούς οξέος και ιόντων OH^- ή της συζυγούς βάσεως και ιόντων H_3O^+ .

Υδρολύση

(Οξεοβασικές ιδιότητες διαλυμάτων αλάτων)

★ Πώς προβλέπουμε αν το διάλυμα ενός άλατος είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο;

1. Άλας από ισχυρή βάση και ισχυρό οξύ (π.χ. NaCl):
δεν υδρολύεται ούτε το κατιόν ούτε το ανιόν $\Rightarrow \text{pH} = 7$

2. Άλας από ισχυρή βάση και ασθενές οξύ (π.χ. CH₃COONa):
υδρολύεται το ανιόν και παράγει ιόντα OH⁻ $\Rightarrow \text{pH} > 7$

3. Άλας από ασθενή βάση και ισχυρό οξύ (π.χ. NH₄Cl):
υδρολύεται το κατιόν και παράγει ιόντα H₃O⁺ $\Rightarrow \text{pH} < 7$

4. Άλας από ασθενή βάση και ασθενές οξύ (π.χ. CH₃COONH₄):
υδρολύεται τόσο ανιόν όσο και το κατιόν \Rightarrow

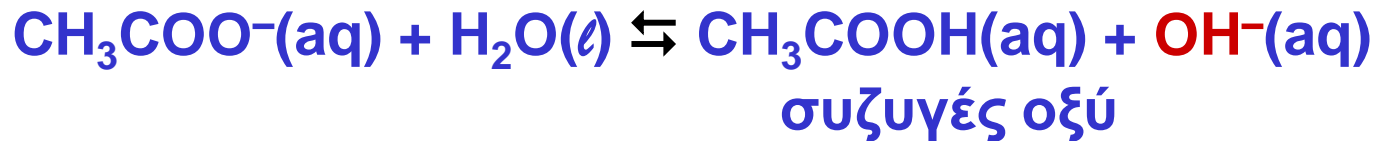
(α) $\text{pH} < 7$, αν $K_a > K_b$

(β) $\text{pH} > 7$, αν $K_a < K_b$

Υδρόλυση

(Οξεοβασικές ιδιότητες διαλυμάτων αλάτων)

★ Πώς υπολογίζουμε το pH ενός διαλύματος άλατος του οποίου υδρολύεται το κατιόν ή το ανιόν, π.χ. CH_3COONa



$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

K_h = σταθερά υδρολύσεως (ουσιαστικά η K_b της βάσης CH_3COO^-),
οπότε: $K_b K_a = K_w$

☞ Από την έκφραση της K_h , και εφόσον γνωρίζουμε την αρχική συγκέντρωση του άλατος, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$, από αυτήν το pOH και τέλος το pH.

Άσκηση 16.4α

Υπολογισμός του pH διαλύματος άλατος

Η φθορίωση του πόσιμου νερού συνίσταται στην προσθήκη σε αυτό μικρών ποσοτήτων φθοριδίων, όπως π.χ. το NaF.

Υπολογίστε το pH διαλύματος φθοριδίου του νατρίου, NaF, συγκεντρώσεως 0,095 M.

Υπόδειξη:

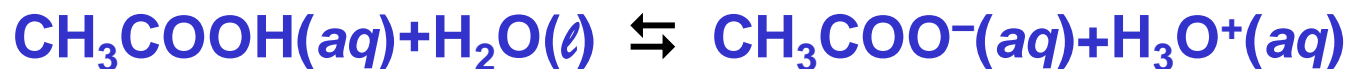
Το NaF ως ισχυρός ηλεκτρολύτης δίσταται πλήρως στο νερό:



Τα ιόντα $\text{F}^-(\text{aq})$ υδρολύονται, επειδή το HF είναι ασθενές οξύ με $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$.

Επίδραση κοινού ιόντος

❖ Επίδραση κοινού ιόντος είναι η μετατόπιση μιας ιοντικής ισορροπίας, η οποία προκαλείται από την προσθήκη μιας ένωσης που παρέχει στο διάλυμα ένα ιόν όμοιο με αυτά που συμμετέχουν στην ισορροπία. Π.χ.

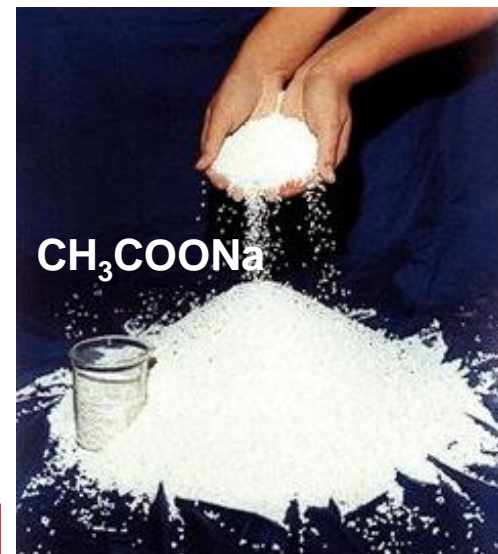


☆ Αν σε αυτό το διάλυμα προσθέτουμε $\text{HCl}(aq)$ (ιόντα H_3O^+) ή CH_3COONa (δηλαδή ιόντα CH_3COO^-), τότε η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς τα αριστερά (αρχή του Le Chatelier):



☆ Ο βαθμός ιοντισμού του οξικού οξέος ελαττώνεται με την προσθήκη ενός ισχυρού οξέος.

!!! Ο περιορισμός του ιοντισμού του οξικού οξέος από $\text{HCl}(aq)$ ή CH_3COONa αποτελεί παράδειγμα επίδρασης κοινού ιόντος.



Ρυθμιστικά διαλύματα

☆ Ρυθμιστικό διάλυμα: διάλυμα που χαρακτηρίζεται από την ικανότητα του να ανθίσταται σε μεταβολές του pH όταν προστίθενται σε αυτό περιορισμένες ποσότητες οξέος ή βάσης.

↳ Σύσταση

Ένα ρ.δ. πρέπει να περιέχει δύο συστατικά: ένα που να μπορεί να **εξουδετερώνει οξέα** και ένα που να μπορεί να **εξουδετερώνει βάσεις**. Όμως σε καμιά περίπτωση δεν θα πρέπει το ένα συστατικό να εξουδετερώνει το άλλο.

❖ Την απαίτηση αυτή για ρυθμιστική δράση δεν ικανοποιεί κανένα μίγμα **ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση**, παρά μόνο μίγματα:

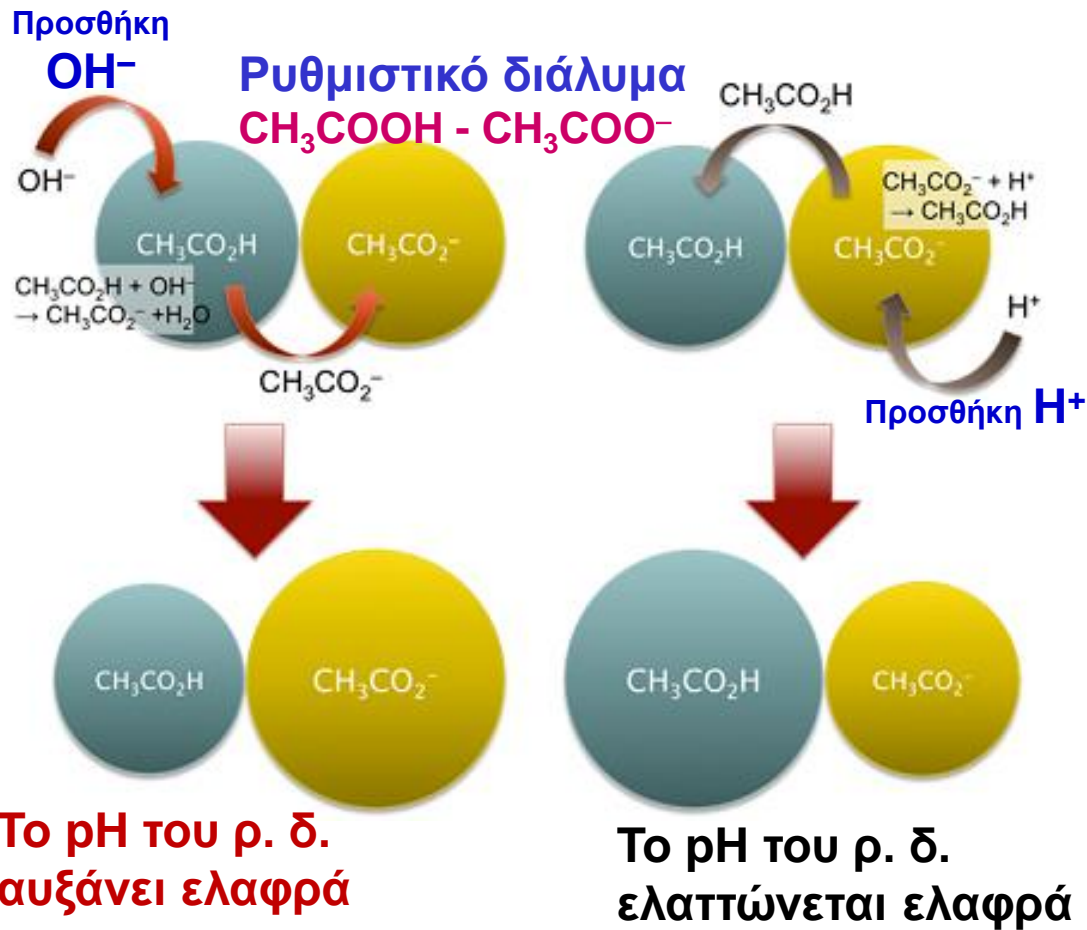
Ασθενούς οξέος με τη συζυγή βάση του ($\text{pH} < 7$)
(όξινο ρ.δ., π.χ. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$) ή

Ασθενούς βάσεως με το συζυγές οξύ της ($\text{pH} > 7$)
(βασικό ρ.δ., π.χ. $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$)



Ρυθμιστικά διαλύματα εμπορίου με ίδιο $\text{HA} - \text{A}^-$ σε διαφορετικές αναλογίες

Δράση ρυθμιστικών διαλυμάτων



☆ Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος αλλάζει ελαφρώς με την προσθήκη μικρής ποσότητας διαλύματος ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσεως.

Ρυθμιστικά διαλύματα

Δράση

Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA – NaA

Ισορροπία διαστάσεως του HA: $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$

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

(α) Προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH(aq) :



[HA] και [A⁻] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα OH⁻ ⇒
ο λόγος [HA]/[A⁻] πρακτικά αμετάβλητος ⇒ pH σχεδόν σταθερό

(β) Προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(aq):



[HA] και [A⁻] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα H₃O⁺ ⇒
ο λόγος [HA]/[A⁻] πρακτικά αμετάβλητος ⇒ pH σχεδόν σταθερό

Το pH ρυθμιστικού διαλύματος

Πώς παρασκευάζουμε ρυθμιστικό διάλυμα ορισμένου pH;
(π.χ. για τη συντήρηση και το μεταβολισμό καλλιεργούμενων βακτηριδίων)

Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA – NaA :



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

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ή} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{άλας}]}{[\text{οξύ}]}$$

Εξίσωση Henderson – Hasselbach

Δύο προσεγγίσεις:

$[\text{HA}] \approx [\text{οξύ}]$ και

$[\text{A}^-] \approx [\text{άλας}]$

Ρυθμιστική ικανότητα διαλύματος

Ρυθμιστική Ικανότητα ή Ρυθμιστική Χωρητικότητα διαλύματος:

Η ικανότητά του να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH διαλύματος

➤ Η Ρ.Χ. είναι περιορισμένη και εξαρτάται από τις **συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος**

Η καλύτερη ρυθμιστική ικανότητα αν: $[HA] = [A^-]$ ή $[Οξύ]=[Άλας]$
Και όσο πυκνότερο είναι ρ.δ. τόσο μεγαλύτερη η Ρ.Χ. του

➤ Βρέθηκε πειραματικά: Πιο αποτελεσματικό ένα ρ.δ. όταν $[HA]/[A^-] = 1/10$ μέχρι $10/1$ που αντιστοιχεί σε οποιαδήποτε τιμή pH μεταξύ:

$$pH = pK_{\alpha} + \log(1/10) \Rightarrow pH = pK_{\alpha} - 1 \quad \text{και}$$

$$pH = pK_{\alpha} + \log(10/1) \Rightarrow pH = pK_{\alpha} + 1$$

Παράδειγμα: Μπορούμε να παρασκευάσουμε διάλυμα

$CH_3COOH-CH_3COONa$ [αφού $K_{\alpha}(CH_3COOH) = 1,7 \times 10^{-5}$ και $-\log K_{\alpha} = 4,77$]

με οποιοδήποτε επιθυμητό pH ανάμεσα σε: **3,77 και 5,77**

Ρυθμιστικά διαλύματα

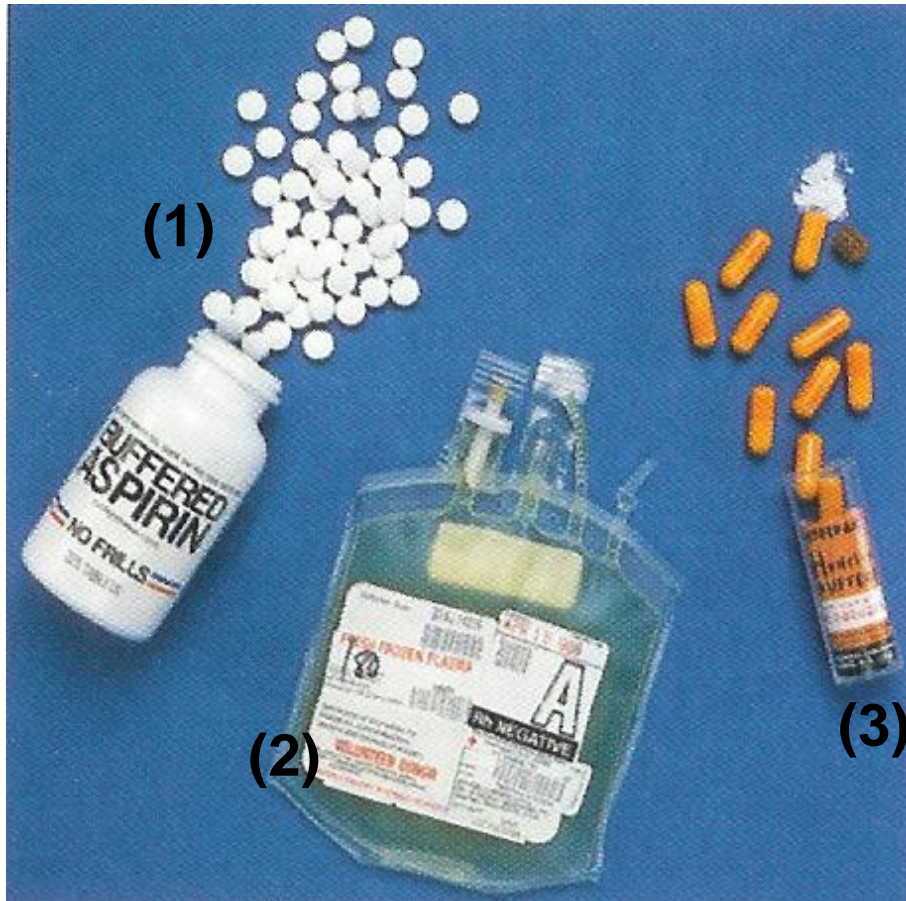
Τρία κοινά παραδείγματα ρυθμιστικών συστημάτων:

(1) Πολλά φάρμακα δρουν ρυθμιστικά για μείωση πεπτικών διαταραχών.

(2) Πολλά σωματικά υγρά περιέχουν δραστικά ρυθμιστικά συστήματα [π.χ. πλάσμα αίματος διατηρείται σε $\text{pH}=7,40\pm 0,05$ με ρυθμιστικά συστήματα ανθρακικών ($\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$), φωσφορικών και πρωτεϊνών.

Στο αίμα $[\text{HCO}_3^-] \cong 20 \times \text{H}_2\text{CO}_3$, διότι χρειάζεται για την απορρόφηση σημαντικής ποσότητας H^+ από απόβλητα καρβοξυλικά οξέα π.χ. γαλακτικό οξύ]

(3) Για την παρασκευή ρ.δ. στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται έτοιμες κάψουλες.



Άσκηση 16.65

Υπολογισμός του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη
45,0 mL NaF 0,15 M σε 35,0 mL HF 0,10 M.
Πόσο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

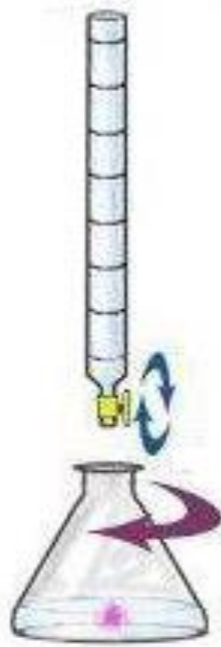
Ογκομέτρηση οξέος-βάσης:

Προσδιορισμός ποσότητας οξέος ή βάσης με μέτρηση ελάχιστου όγκου βάσης ή οξέος γνωστής συγκέντρωσης απαιτούμενου για την πλήρη αντίδραση οξέος-βάσης

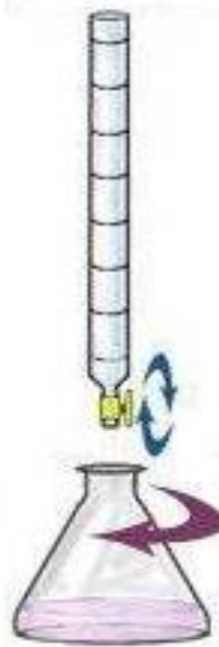
Ογκομέτρηση οξέος από βάση με δείκτη φαινολοφθαλείνης



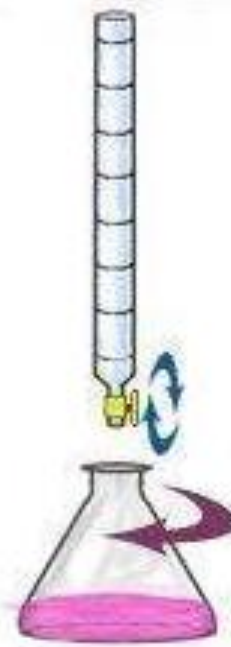
Αρχή



Ενδιάμεσο



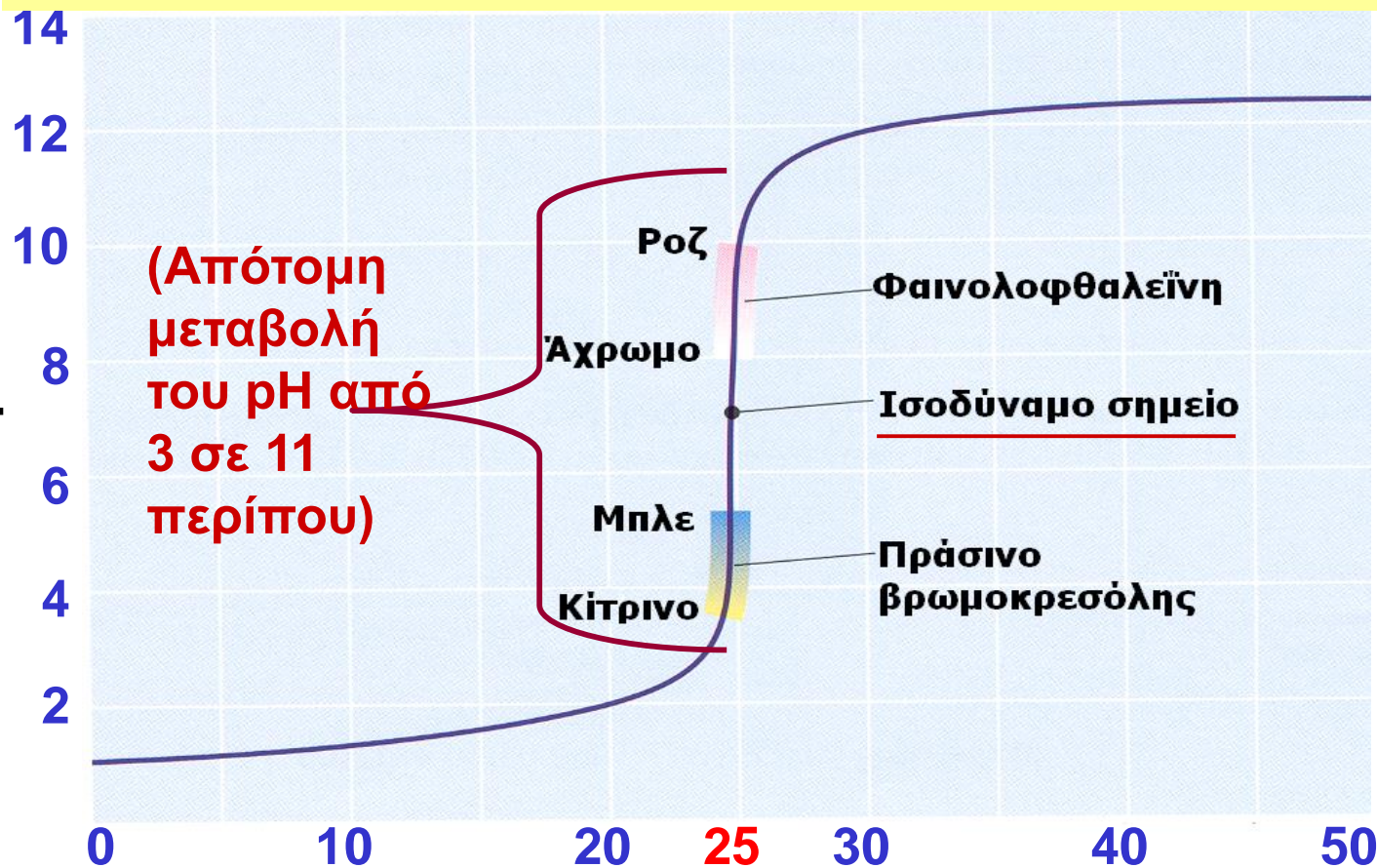
Τελικό
σημείο



Πέραν του τελικού
σημείου

Καμπύλες Ογκομέτρησης οξέος - βάσης

Γραφικές παραστάσεις του pH διαλύματος οξέος έναντι όγκου προστιθέμενης βάσης, χρήσιμες για την επιλογή κατάλληλου για την ογκομέτρηση δείκτη



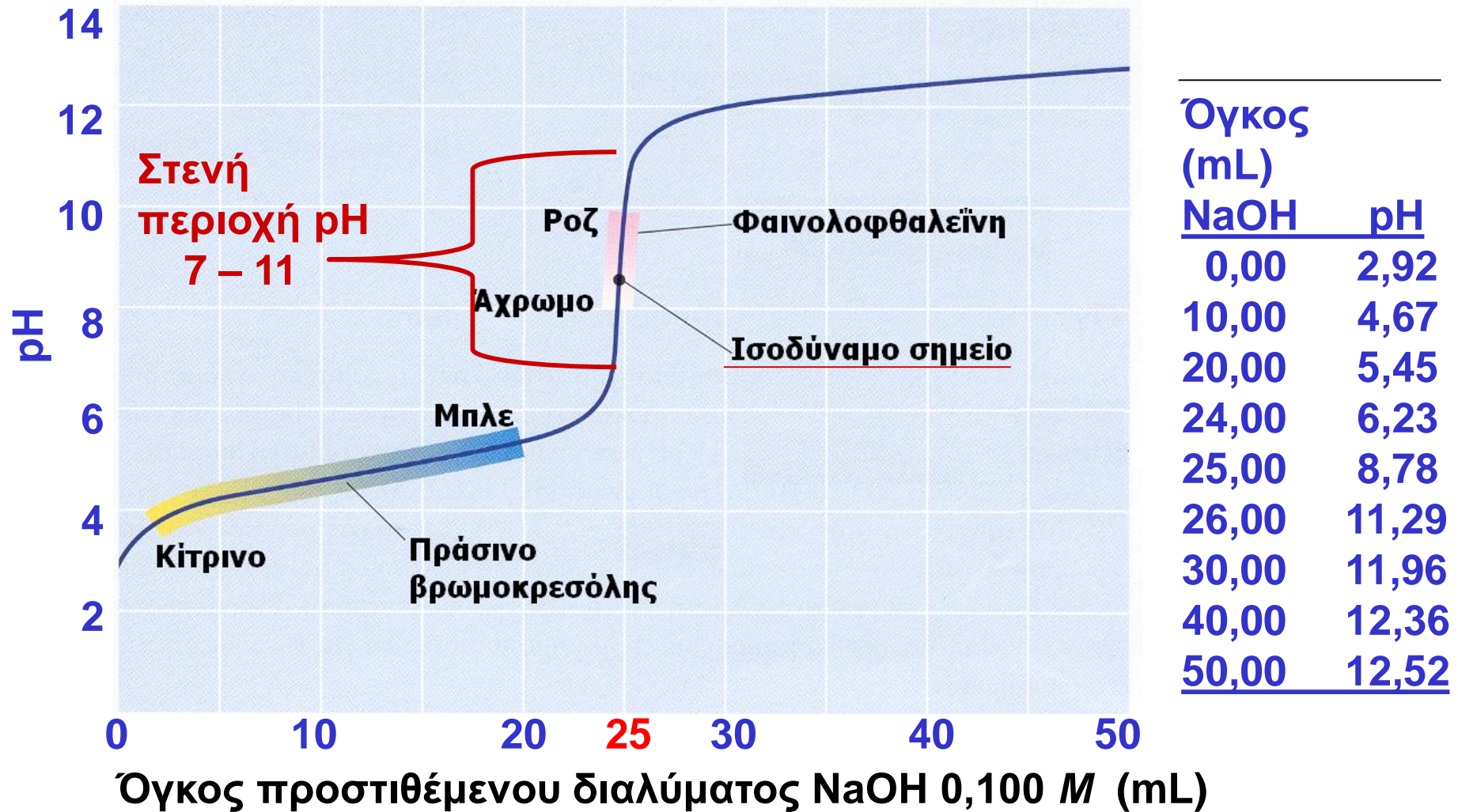
NaOH (mL)	pH
0,00	1,00
10,00	1,37
20,00	1,95
24,00	2,69
25,00	7,00
26,00	11,29
30,00	11,96
40,00	12,36
50,00	12,52

Όγκος προστιθέμενου διαλύματος NaOH 0,100 M (mL)

Κατάλληλος κάθε δείκτης που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH 3 - 11.

Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος ΗΑ με ισχυρή βάση

ΗΑ = νικοτινικό οξύ, $K_a = 1,4 \times 10^{-5}$



Φαινολοφθαλεΐνη: κατάλληλος δείκτης (χρωματική αλλαγή σε 8,2-10,0)

Πράσινο βρωμοκρεσόλης: ακατάλληλος δείκτης (χρ. αλλαγή σε 3,8-5,4)

Άσκηση 16.7α

Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

100,0 mL διαλύματος HCOOH 0,015 M ογκομετρούνται με διάλυμα KOH 0,025 M. Πόσα mL διαλύματος KOH απαιτούνται για να φθάσουμε στο ισοδύναμο σημείο; Υπολογίστε το pH:

(α) Μετά την προσθήκη 20,0 mL KOH

(β) Στο μισό της πορείας προς το ισοδύναμο σημείο

(γ) Στο ισοδύναμο σημείο

(δ) Από το σχετικό Πίνακα, επιλέξτε τον κατάλληλο γι' αυτή την ογκομέτρηση δείκτη.

ΛΥΣΗ



Στο Ι.Σ. \Rightarrow mmol HCOOH(aq) = mmol KOH(aq) ή $M_1 V_1 = M_2 V_2$

(M_1 , M_2 οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις (σε mmol/mL) και V_1 , V_2 οι όγκοι των διαλυμάτων (σε mL) του HCOOH(aq) και του KOH(aq), αντίστοιχα).

$$V_2 = \frac{M_1 V_1}{M_2} = \frac{0,015 \times 100,0}{0,025} = 60,0 \quad \Rightarrow \quad V_{\text{KOH}} = 60,0 \text{ mL}$$



Άσκηση 16.7α

(α) Μετά την προσθήκη 20,0 mL KOH(aq) $\Rightarrow V = 120$ mL

20,0 mL KOH περιέχουν $(20,0 \text{ mL})(0,025 \text{ mmol/mL}) = 0,500 \text{ mmol}$ KOH και εξουδετερώνουν 0,500 mmol HCOOH, παράγοντας 0,500 mmol HCOOK.

Τα 100,0 mL HCOOH περιέχουν $(100 \text{ mL})(0,015 \text{ mmol/mL}) = 1,50 \text{ mmol}$ HCOOH. Από αυτά αντιδρούν 0,500 mmol HCOOH, άρα απομένει 1,00 mmol HCOOH

$$\Rightarrow [\text{HCOOH}] = 1,00 \text{ mmol} / 120 \text{ mL} = 0,0083 \text{ M}$$

$$[\text{HCOOK}] = 0,500 \text{ mmol} / 120 \text{ mL} = 0,0042 \text{ M}$$

Διάλυμα ρυθμιστικό: pH από εξίσωση Henderson – Hasselbach

$$K_a (\text{HCOOH}) = 1,8 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{p}K_a = 3,74 \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOOK}]}{[\text{HCOOH}]} = 3,74 + \log \frac{0,0042}{0,0083}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,74 - 0,30 = 3,44$$



Άσκηση 16.7α

(β) Στο μισό της πορείας προς το Ι.Σ.: όγκος διαλύματος $V = 130 \text{ mL}$
 $30,0 \text{ mL KOH}$ περιέχουν $(30,0 \text{ mL})(0,025 \text{ mmol/mL}) = 0,750 \text{ mmol}$
 KOH και εξουδετερώνουν $0,750 \text{ mmol HCOOH}$, παράγοντας $0,750 \text{ mmol HCOOK}$.

$\Rightarrow \text{HCOOH}: 1,50 \text{ mmol} - 0,750 \text{ mmol} = 0,750 \text{ mmol} \Rightarrow$
και $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOOK}] = 0,750 \text{ mmol} / 130 \text{ mL}$

Εξίσωση Henderson – Hasselbach

$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 = 3,44 \Rightarrow \text{pH} = 3,44$

(γ) Στο Ι.Σ. υπάρχει στο διάλυμα μόνο HCOOK το οποίο υδρολύεται:



σταθερά υδρολύσεως: $K_h = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]}$

$$K_h = K_w / K_a = (1,0 \times 10^{-14}) / 1,8 \times 10^{-4} = 5,56 \times 10^{-11}$$



Άσκηση 16.7α

Στο Ι.Σ. έχουμε 1,50 mmol HCOOK σε 160 mL διαλύματος.

$$\Rightarrow [\text{HCOOK}] = 1,50 \text{ mmol} / 160 \text{ mL} = 0,0094 \text{ M}$$

Αν θέσουμε $[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-] = x$, τότε $[\text{HCOO}^-] = 0,0094 - x$.

Με αντικατάσταση των συγκεντρώσεων στην έκφραση της K_h λαμβάνουμε:

$$\frac{x^2}{0,0094 - x} = 5,56 \times 10^{-11}$$

$$\Rightarrow x = 7,23 \times 10^{-7} \text{ (προσεγγιστική τιμή)}$$

$$x = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\log (7,23 \times 10^{-7}) = 6,14 \Rightarrow \text{pH} = 7,86$$

(δ) Κατάλληλος δείκτης κρίνεται το ηλιοτρόπιο που στην περιοχή pH αλλαγής χρώματος 5,0 – 8,0 εμπεριέχεται το pH 7,86 που έχουμε στο ισοδύναμο σημείο.

Άσκηση 16.15

Πόσο είναι το pH στο ισοδύναμο σημείο όταν 25 mL HF 0,10 M ογκομετρούνται με NaOH 0,15 M;

Άσκηση 16.80

Πόσο είναι το pH στο ισοδύναμο σημείο όταν 22 mL υδροξυλαμίνης 0,20 M ογκομετρούνται με HCl 0,15 M;

Υπόδειξη: Δίδεται ο παρακάτω πίνακας:

ΠΙΝΑΚΑΣ 16.2

Σταθερές ιοντισμού βάσεων
στους 25°C

Ουσία	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	$1,1 \times 10^{-8}$