

## ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

### Θεωρίες οξέων-βάσεων

- ❖ Άλας
- ❖ Αμφιπρωτικό χημικό είδος
- ❖ Αντίδραση εξουδετέρωσης
- ❖ Ασθενή οξέα και βάσεις
- ❖ Βάση κατά Lewis
- ❖ Επαμφοτερίζον χημικό είδος
- ❖ Θεωρία Arrhenius
- ❖ Θεωρία Brønsted–Lowry
- ❖ Θεωρία Lewis
- ❖ Ιόν υδρονίου
- ❖ Ισχυρά οξέα και βάσεις
- ❖ Οξύ κατά Lewis
- ❖ Πρωτονιοδέκτης - Πρωτονιοδότης
- ❖ Συζυγές ζεύγος οξέος – βάσης

# Οξέα και βάσεις (τρόποι διάκρισης)

- Τα οξέα έχουν όξινη γεύση, ενώ οι βάσεις είναι πικρές.
- Τα οξέα και οι βάσεις μεταβάλλουν το χρώμα δεικτών (χρωστικές, ασθενή οργανικά οξέα) π.χ.

ηλιοτρόπιο: μπλε + οξύ → κόκκινο φαινολοφθαλεΐνη; ροζ + οξύ → άχρωμο.

Οι βάσεις προκαλούν ακριβώς τις αντίθετες χρωματικές αλλαγές.

- Οξέα και βάσεις εξουδετερώνονται ή αντιστρέφουν τα μεν τη δράση των δε.  
Εξουδετέρωση: οξέα + βάσεις → άλατα + νερό.
- Τα οξέα αντιδρούν με δραστικά μέταλλα, π.χ. μαγνήσιο, ψευδάργυρος , ελευθερώνοντας υδρογόνο.



# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

Οξέα είναι ουσίες που αυξάνουν τη συγκέντρωση των ιόντων  $H^+$  σε ένα υδατικό διάλυμα.

Βάσεις είναι ουσίες που αυξάνουν τη συγκέντρωση των ιόντων  $OH^-$  σε ένα υδατικό διάλυμα.

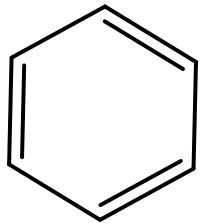
Π.χ., το υδροχλωρικό οξύ αντιδρά με υδατική αμμωνία,  
 $HCl(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$

- Πολλές αντιδράσεις που έχουν χαρακτηριστικά αντιδράσεων οξέων–βάσεων σε υδατικό διάλυμα, γίνονται **ΚΑΙ** σε οργανικούς διαλύτες ή χωρίς διαλύτη.

# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

δεν μπορούν να ερμηνευθούν από τη θεωρία του Arrhenius και

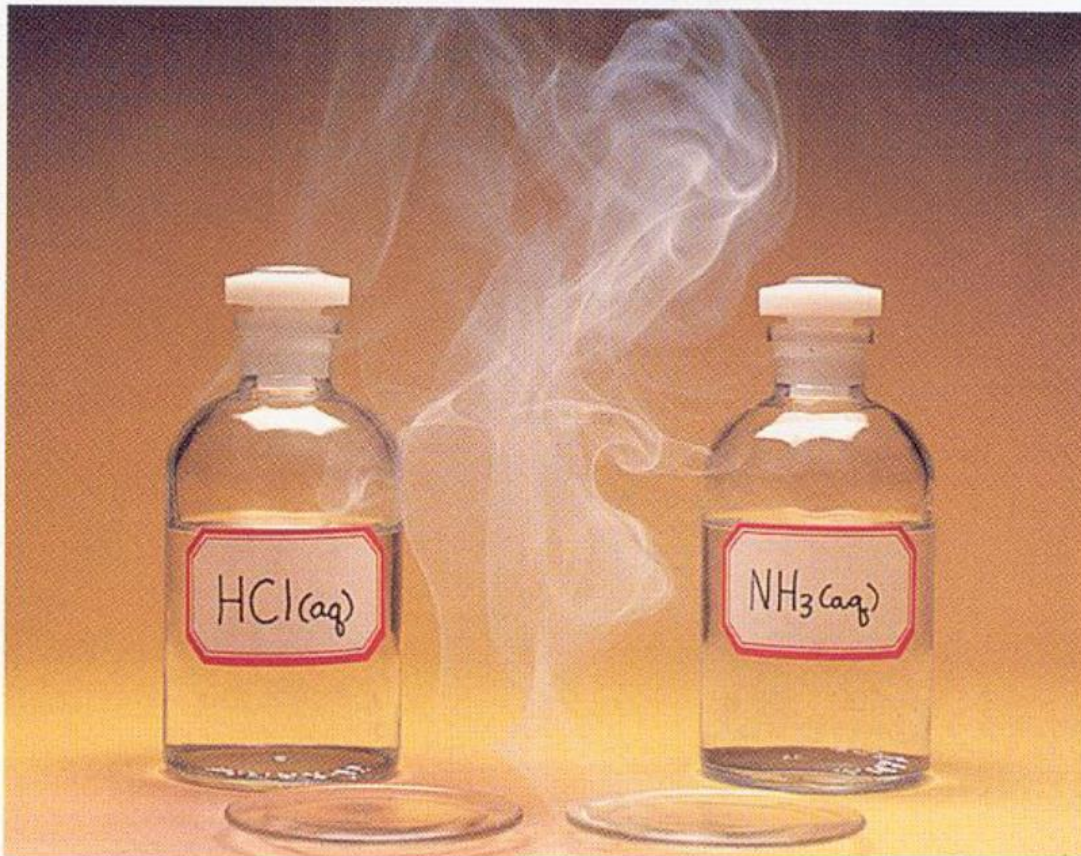
- Πολλές αντιδράσεις που έχουν χαρακτηριστικά αντιδράσεων οξέων–βάσεων σε υδατικό διάλυμα, γίνονται **ΚΑΙ** σε οργανικούς διαλύτες ή χωρίς διαλύτη.



Βενζόλιο: μη-πολικός διαλύτης



*NH<sub>4</sub>Cl ιζημα: ετεροπολική ένωση σε μη-πολικό διαλύτη*



Αέρια HCl και NH<sub>3</sub>  
από τα πυκνά  
διαλύματά τους,  
που βρίσκονται  
στα γυάλινα  
δισκία, διαχέονται  
και αντιδρούν  
σχηματίζοντας  
ένα νέφος από  
χλωρίδιο του  
αμμωνίου.



**δεν μπορούν να ερμηνευθεί από τη θεωρία του Arrhenius**

# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

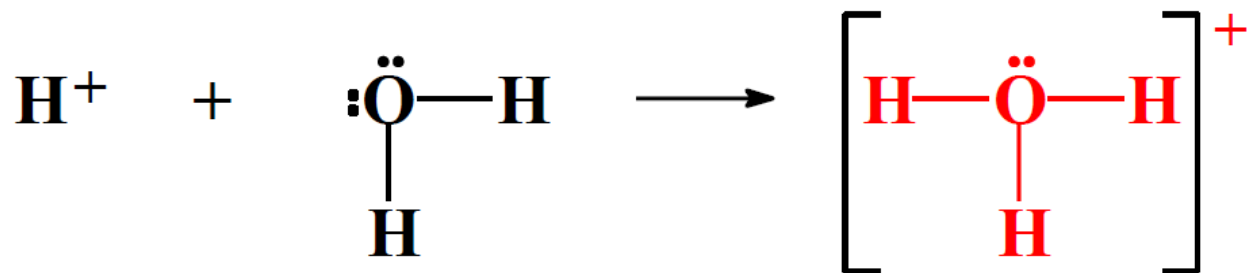
Οξύ κατά Arrhenius είναι η ουσία η οποία, όταν διαλύεται σε νερό, αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων υδρονίου,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ .

ή πιο απλά ιόν υδρογόνου  $\text{H}^+(\text{aq})$  για το ιόν  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

## ΠΡΟΣΟΧΗ

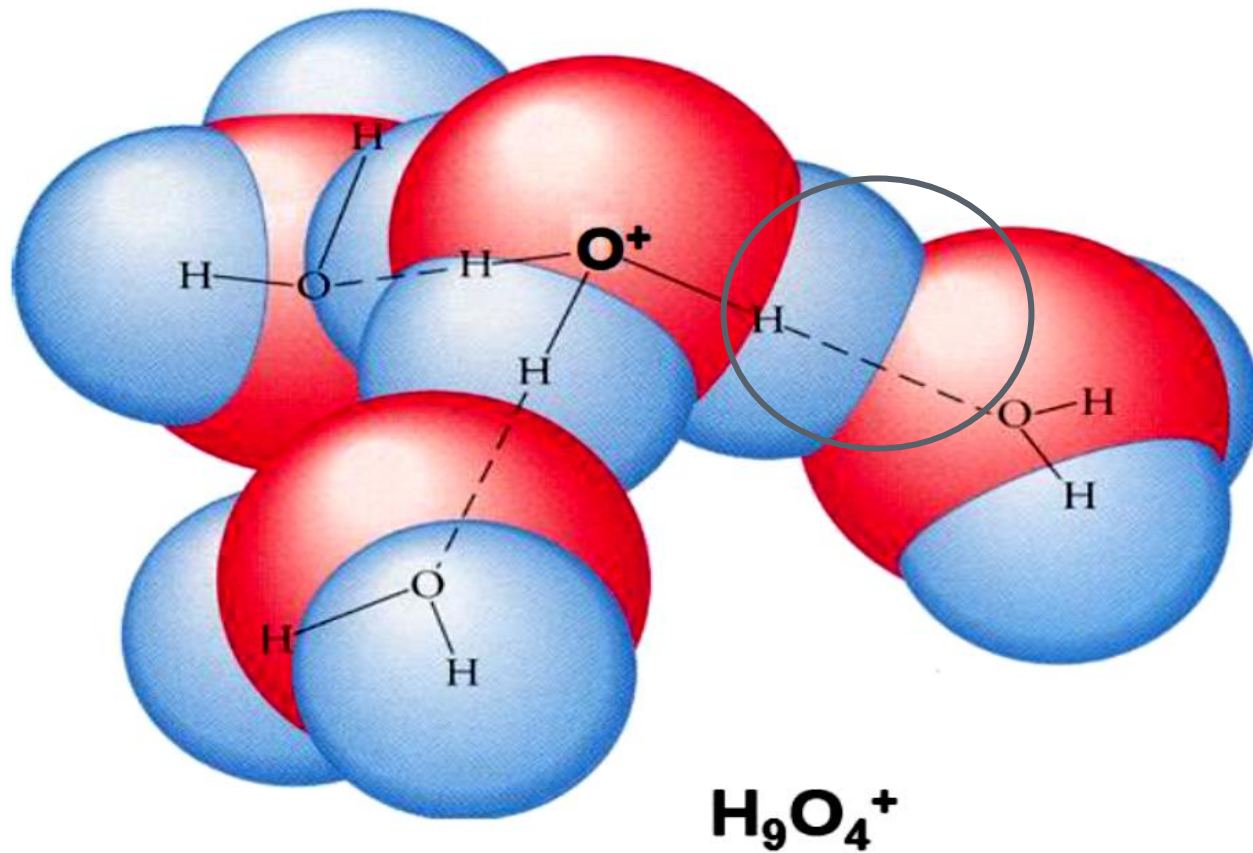
Το ιόν  $\text{H}^+$ (πρωτόνιο) δεν μπορεί να υπάρξει ελεύθερο ακόμα και μέσα στο νερό.

Το θετικό φορτίο έλκεται από ένα μονήρες ζεύγος του O ενός μορίου νερού και σχηματίζεται το ομοιοπολικό ιόν υδρονίου,  $\text{H}_3\text{O}^+$ :





Το ιόν υδρονίου,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , συνδέεται μέσω δεσμών υδρογόνου με ένα μεταβλητό αριθμό μορίων νερού.



Το ιόν υδρονίου παρουσιάζεται εδώ συνδεδεμένο μέσω δεσμών υδρογόνου με *τρία* μόρια νερού.

Το θετικό φορτίο που σημειώνεται στο κεντρικό οξυγόνο είναι κατανεμημένο σε όλο το ιόν.

# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

- Βάση κατά Arrhenius είναι μια ουσία η οποία, όταν διαλύεται σε νερό, αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου,  $\text{OH}^{-}(\text{aq})$ .
- Τα ιόντα υδρονίου και υδροξειδίου σε υδατικά διαλύματα δίνουν την αντίδραση:



- Η προσθήκη οξέων και βάσεων μεταβάλλει τις συγκεντρώσεις αυτών των ιόντων στο νερό.



# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

**ισχυρό οξύ** είναι μια ουσία η οποία ιοντίζεται πλήρως σε υδατικό διάλυμα δίνοντας  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  και ένα ανιόν. Π.χ. το υπερχλωρικό οξύ,  $\text{HClO}_4$



- Άλλα ισχυρά οξέα:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$
- Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα οξέα που συναντούμε είναι ασθενή οξέα.
- Αυτά δεν ιοντίζονται πλήρως σε διάλυμα και συνυπάρχουν κατά μια αντίθετη αντίδραση μαζί με τα αντίστοιχα ιόντα.
- Π.χ., η αντίδραση του οξικού οξέος είναι



# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

- **Ισχυρή βάση** είναι μια ουσία η οποία ιοντίζεται πλήρως σε υδατικό διάλυμα δίνοντας  $\text{OH}^-$  και ένα κατιόν.

- Π.χ. το υδροξείδιο του νατρίου,  $\text{NaOH}$ :

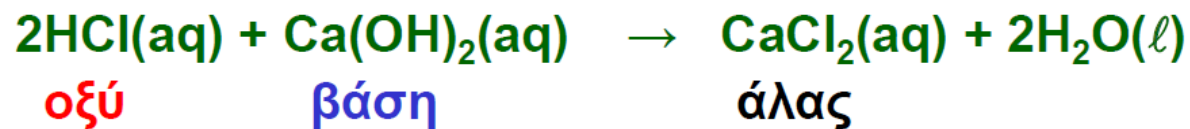


- Άλλες ισχυρές βάσεις:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$
- Οι περισσότερες από τις υπόλοιπες βάσεις που συναντούμε είναι **ασθενείς βάσεις**. Αυτές δεν ιοντίζονται πλήρως σε διάλυμα και συνυπάρχουν κατά μια αντίθετη αντίδραση μαζί με τα αντίστοιχα ιόντα.
- Π.χ., η αντίδραση της αμμωνίας είναι



# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

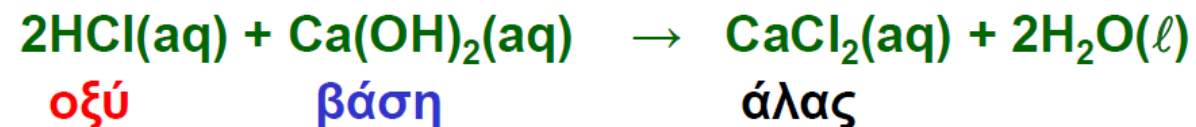
- Αντίδραση εξουδετέρωσης είναι η αντίδραση ενός οξέος και μιας βάσης που καταλήγει σε μια ιοντική ένωση και πιθανώς νερό.
- Όταν μια βάση προστίθεται σε διάλυμα οξέος, λέμε ότι το οξύ εξουδετερώνεται.
- Η ιοντική ένωση που προκύπτει ως προϊόν μιας αντίδρασης εξουδετέρωσης ονομάζεται **άλας**.
- Οι περισσότερες ιοντικές ενώσεις, εκτός από τα υδροξείδια και τα οξειδία, είναι άλατα, τα οποία μπορούν να ληφθούν από αντιδράσεις εξουδετέρωσης, όπως π.χ.



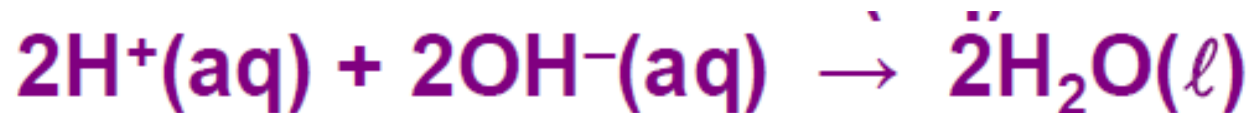
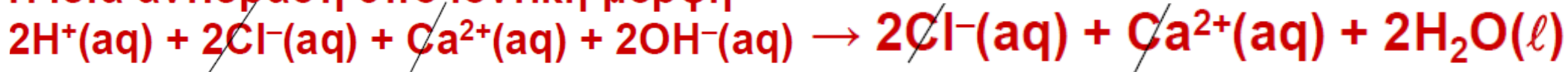
Τα οξέα είναι ιοντικά;  
Οι βάσεις είναι ιοντικές;  
Οξειδία;

# Οξέα και βάσεις κατά Arrhenius

- Το σχηματιζόμενο άλας σε μια αντίδραση εξουδετέρωσης απαρτίζεται από κατιόντα που λαμβάνονται από τη βάση και ανιόντα που λαμβάνονται από το οξύ.
- Βάση:  $\text{Ca(OH)}_2$  που διαθέτει τα κατιόντα  $\text{Ca}^{2+}$
- Οξύ:  $\text{HCl}$  που παρέχει τα ανιόντα  $\text{Cl}^-$ .
- Άλας περιέχει ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Cl}^-$  ( $\text{CaCl}_2$ ).



Η ίδια αντίδραση υπό ιοντική μορφή



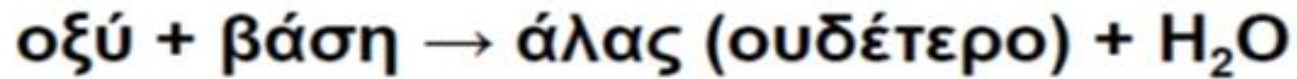
- Αντίδραση εξουδετέρωσης είναι ο συνδυασμός ιόντων υδρογόνου
- (ή υδρονίου) και ιόντων υδροξειδίου προς σχηματισμό μορίων νερού.

## Εξουδετέρωση βάσεως από οξύ

Ποιο από τα παρακάτω είναι το άλας που σχηματίζεται από τη πλήρη εξουδετέρωση υδροξειδίου του βαρίου με νιτρώδες οξύ  
(α)  $\text{BaHNO}_2$ , (β)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , (γ)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , (δ)  $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ , (ε)  $\text{BaI}$

## Απάντηση

Πλήρης εξουδετέρωση:



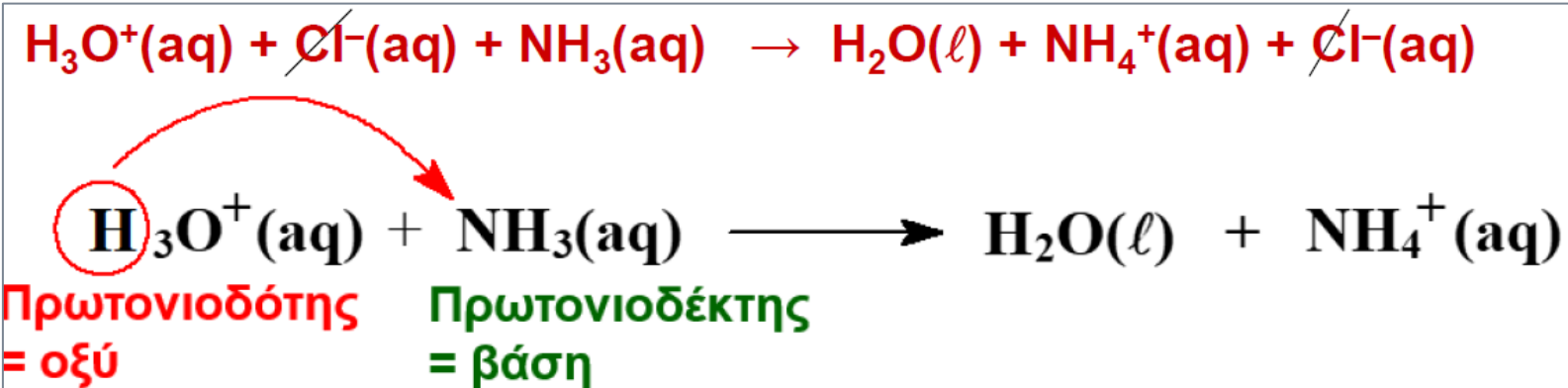
**Σωστό είναι το (δ)**

Τα (α) και (ε) δεν υπάρχουν, το (β) είναι το νιτρικό βάριο και το (γ) είναι το υδροξείδιο του βαρίου.

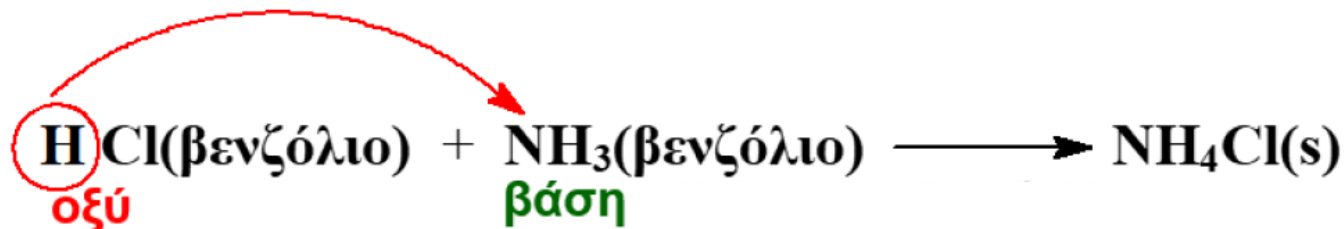
# Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

- **Οξύ** κατά Brønsted-Lowry (B-L): το μόριο ή το ιόν που δίνει πρωτόνιο σε μια αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου.
- **Βάση**: το μόριο ή το ιόν που δέχεται το πρωτόνιο σε μια αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου.

Αντίδραση υδροχλωρικού οξέος με αμμωνία:



Εφαρμογή της θεωρίας B-L σε άλλους διαλύτες



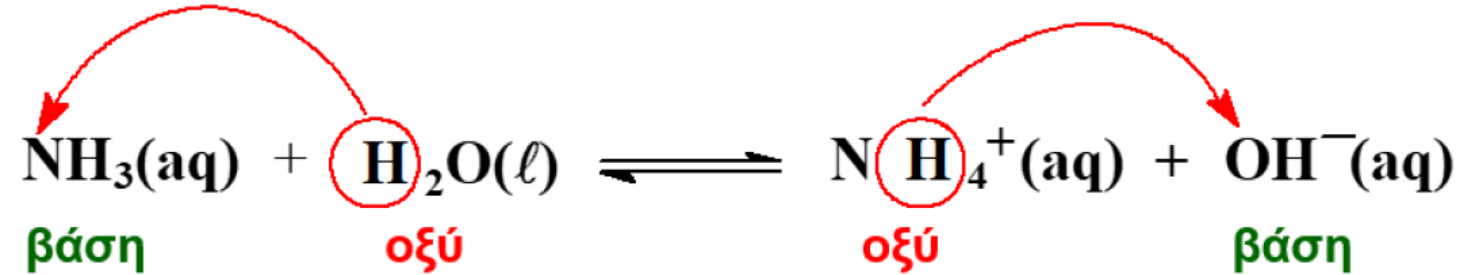


# Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

- Σε κάθε αντιστρεπτή αντίδραση οξέος-βάσης, η προς τα δεξιά και η προς τα αριστερά αντίδραση εμπεριέχει μεταφορά πρωτονίου.

Π.χ.η αντίδραση της  $\text{NH}_3$  με  $\text{H}_2\text{O}$ .

Τα χημικά είδη  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{NH}_3$  αποτελούν ένα συζυγές ζεύγος οξέος-βάσης.



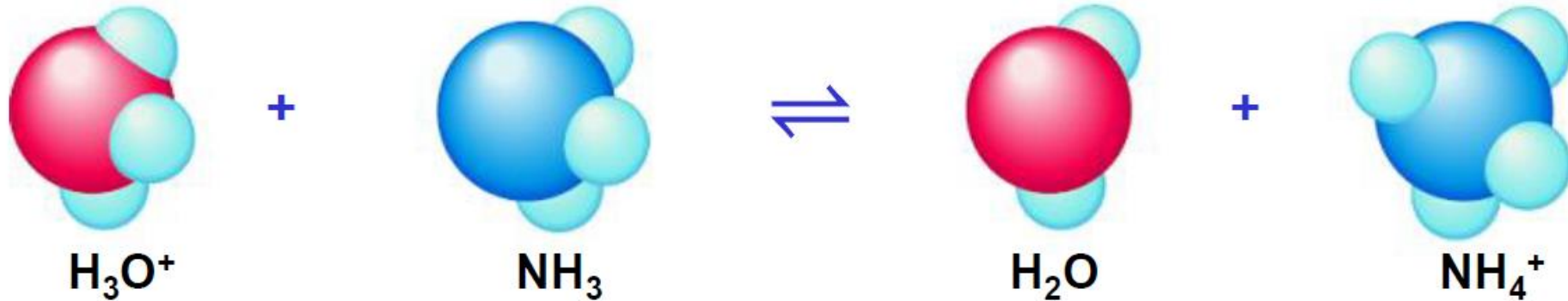
σε μια αντίδραση οξέος-βάσης το συζυγές ζεύγος οξέος-βάσης συνίσταται από δύο χημικά είδη, ένα οξύ και μία βάση, τα οποία διαφέρουν κατά την απώλεια ή το κέρδος ενός πρωτονίου.

Το οξύ σε ένα τέτοιο ζεύγος ονομάζεται **συζυγές οξύ** της βάσης, ενώ η βάση ονομάζεται **συζυγής βάση** του οξέος.



# Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

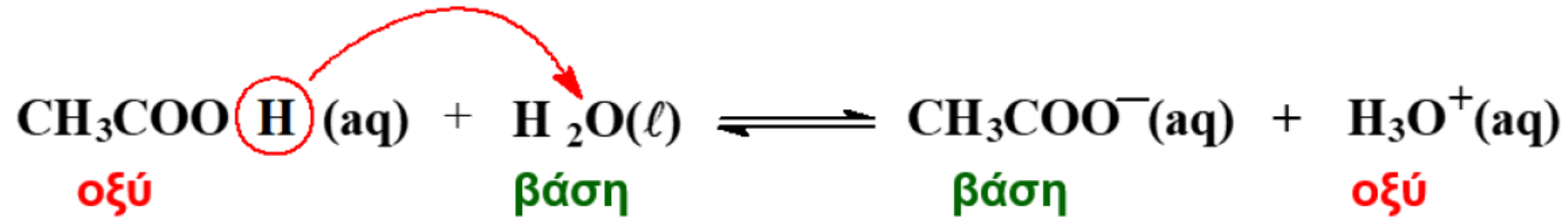
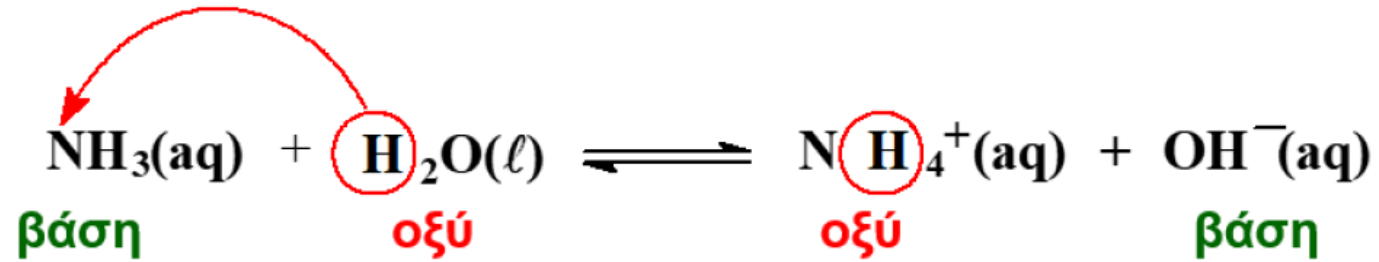
Παρουσίαση της αντίδρασης  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$



Παρατηρούμε τη μεταφορά ενός πρωτονίου,  $\text{H}^+$ , από το ιόν  $\text{H}_3\text{O}^+$  στο μόριο  $\text{NH}_3$ .

Τα ενδεικτικά φορτία των ιόντων είναι συνολικά φορτία, δηλαδή δεν πρέπει να συνδέονται με κάποια συγκεκριμένα σημεία πάνω στα ιόντα.

# Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry



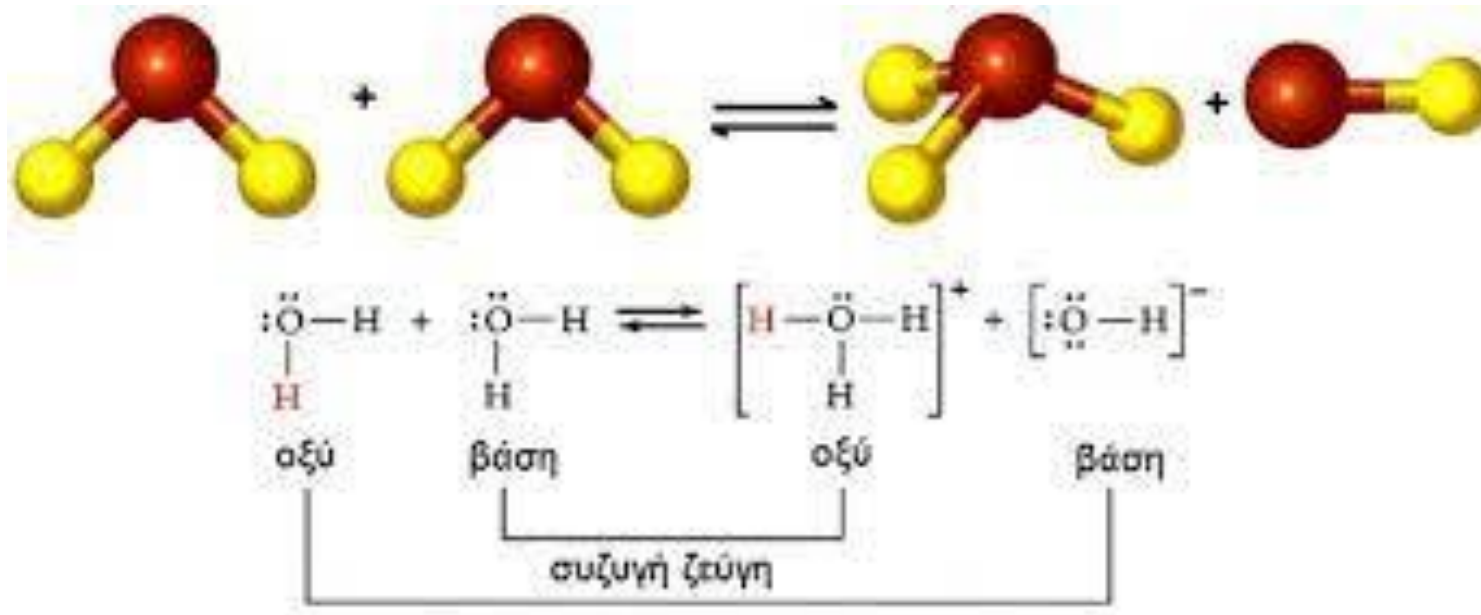
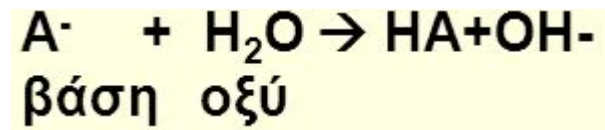
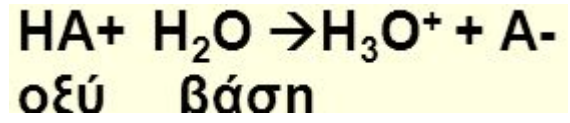
- **Αμφιπρωτικό** χημικό είδος: το χημικό είδος που περιέχει H και μπορεί να δρα είτε ως οξύ είτε ως βάση, ανάλογα με το τι είναι το άλλο αντιδρών.
- **Επαμφοτερίζον** (γενικότερος όρος): το χημικό είδος που μπορεί να δρα είτε ως οξύ είτε ως βάση, ανάλογα με το τι είναι το άλλο αντιδρών, αλλά δεν χρειάζεται να έχει πρωτόνια.

Π.χ., το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , είναι ένα επαμφοτερίζον οξειδίο, επειδή αντιδρά τόσο με οξέα όσο και με βάσεις. Όμως, το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  δεν είναι αμφιπρωτικό αφού δεν έχει πρωτόνια.

**Αμφιπρωτικός χαρακτήρας του νερού;**

Ουσίες, όπως το νερό, που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν, ονομάζονται αμφιπρωτικές ή αμφολύτες

## Αμφιπρωτικός χαρακτήρας του νερού;



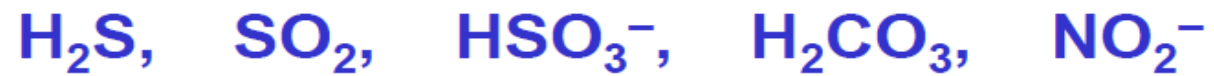
# Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

**Βασικά σημεία που δείχνουν ότι η θεωρία των B-L είναι ευρύτερη από του Arrhenius**

- 1. Βάση είναι το χημικό είδος που δέχεται πρωτόνια.
- Το ιόν  $\text{OH}^-$  είναι μόνο ένα παράδειγμα βάσης.
- 2. Οξέα και βάσεις μπορεί να είναι ιόντα, αλλά και μοριακές ενώσεις.
- 3. Οι οξεοβασικές αντιδράσεις δεν περιορίζονται σε υδατικά διαλύματα.
- 4. Μερικά χημικά είδη μπορούν να δρουν είτε ως οξέα είτε ως βάσεις, ανάλογα με το τι είναι το άλλο αντιδρών.



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



### Απάντηση

$\text{H}_2\text{S}$  και το  $\text{H}_2\text{CO}_3$ : μπορούν μόνο να δώσουν  $\text{H}^+ \Rightarrow$  είναι οξέα.

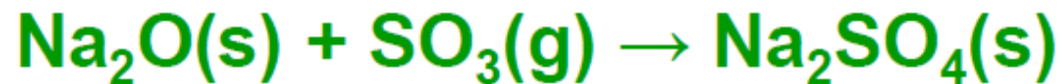
$\text{SO}_2$  δεν μπορεί να δώσει  $\text{H}^+$

$\text{HSO}_3^-$  μπορεί και να δώσει και να δεχθεί ένα  $\text{H}^+$  (αμφιπρωτικό):



$\text{NO}_2^-$  μπορεί μόνο να δεχθεί ένα  $\text{H}^+ \Rightarrow$  είναι βάση.

## αντιδράσεις βασικών και όξινων οξειδίων

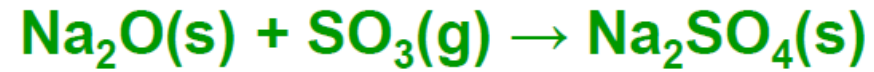


- Μπορεί η παρακάτω αντίδραση να θεωρηθεί ως οξεοβασική κατά B-L;



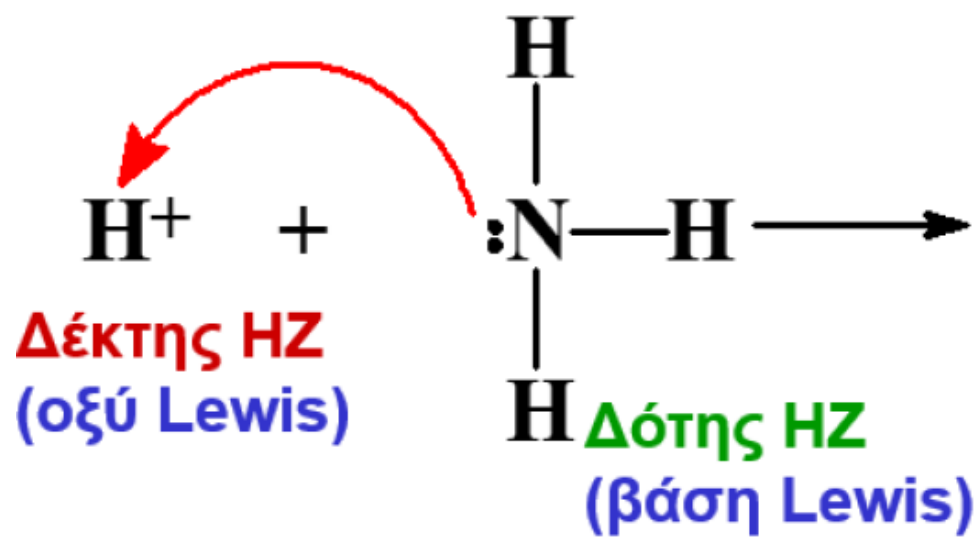
**Σημεία Προσοχής:** αναγνώριση οξειδίων  
αναγνώριση όξινων οξειδίων  
αναγνώριση βασικών οξειδίων  
Εύρεση του οξέος από το οξείδιο  
Εύρεση του οξειδίου από το οξύ

# Οξέα και βάσεις κατά Lewis



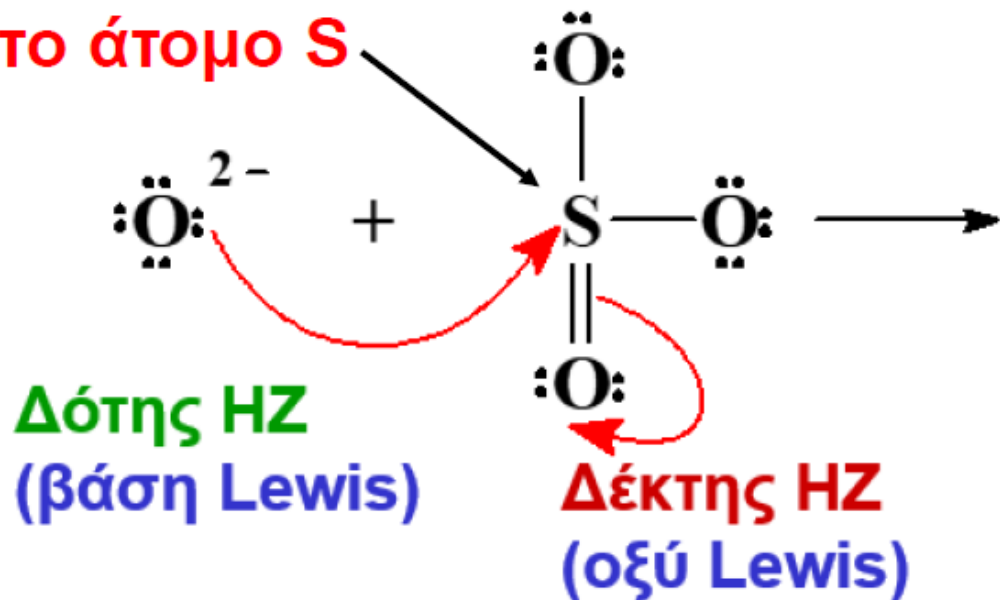
- Οξύ κατά Lewis είναι κάθε ουσία που μπορεί να δεχθεί ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού.
- Βάση κατά Lewis είναι κάθε ουσία που μπορεί να προσφέρει ένα ζεύγος ηλεκτρονίων προς σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού.

Σημεία Προσοχής: ευχέρεια σε δομές Lewis



Η εξουδετέρωση  
 της αμμωνίας  
 από  
 υδροχλωρικό οξύ

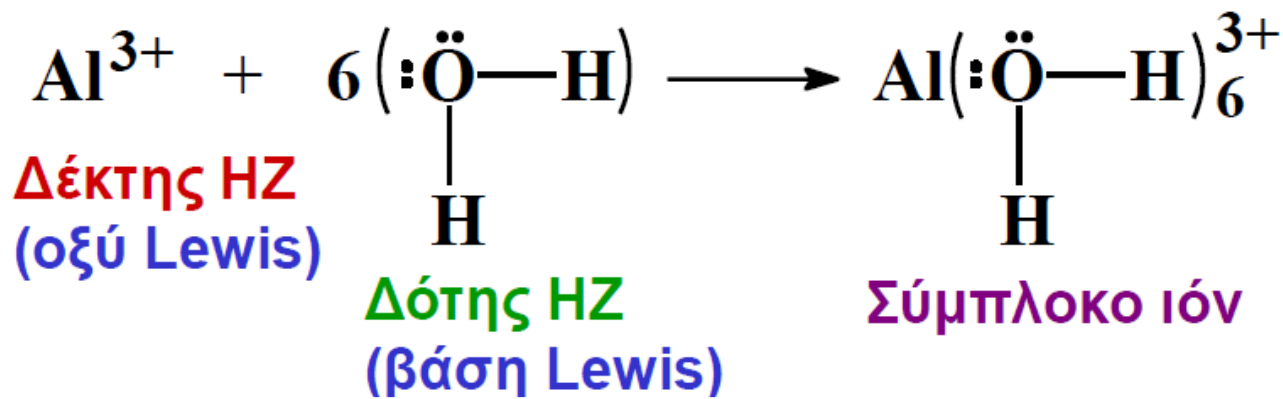
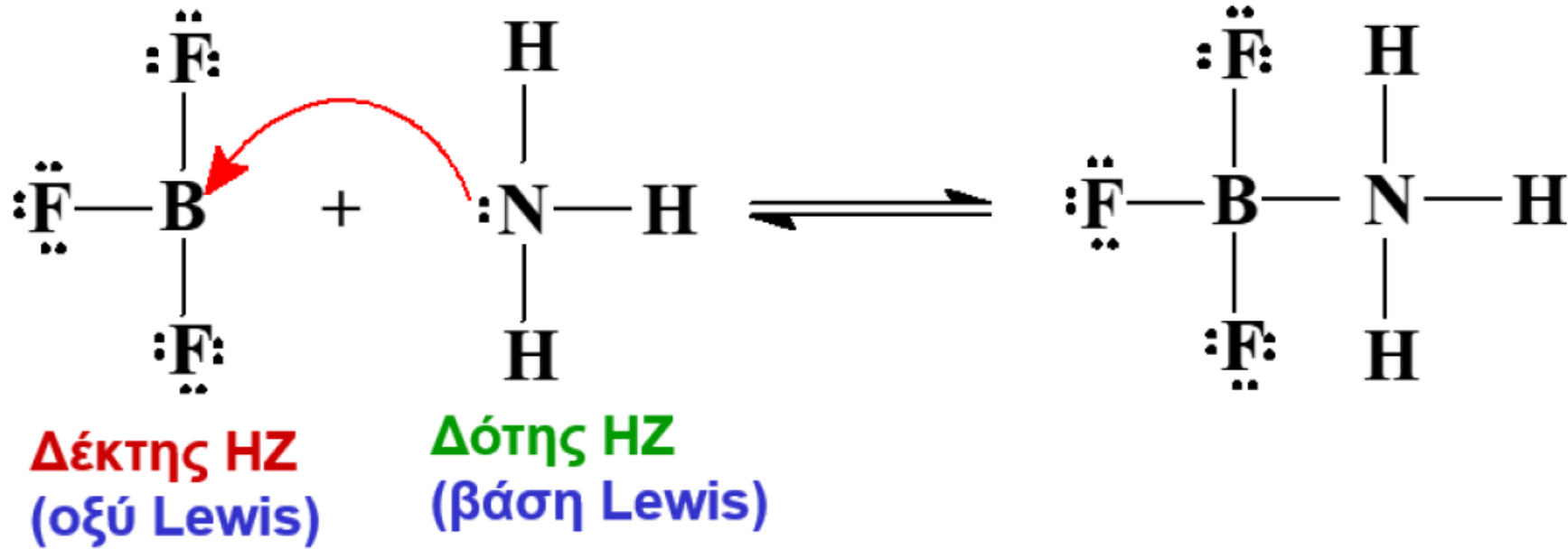
! Δημιουργία  
 όξινου κέντρου (+)  
 στο άτομο S



Η αντίδραση  
 $\text{Na}_2\text{O}$  με  $\text{SO}_3$

Το ιόν  $\text{O}^{2-}$   
 προέρχεται από  
 το  $\text{Na}_2\text{O}$

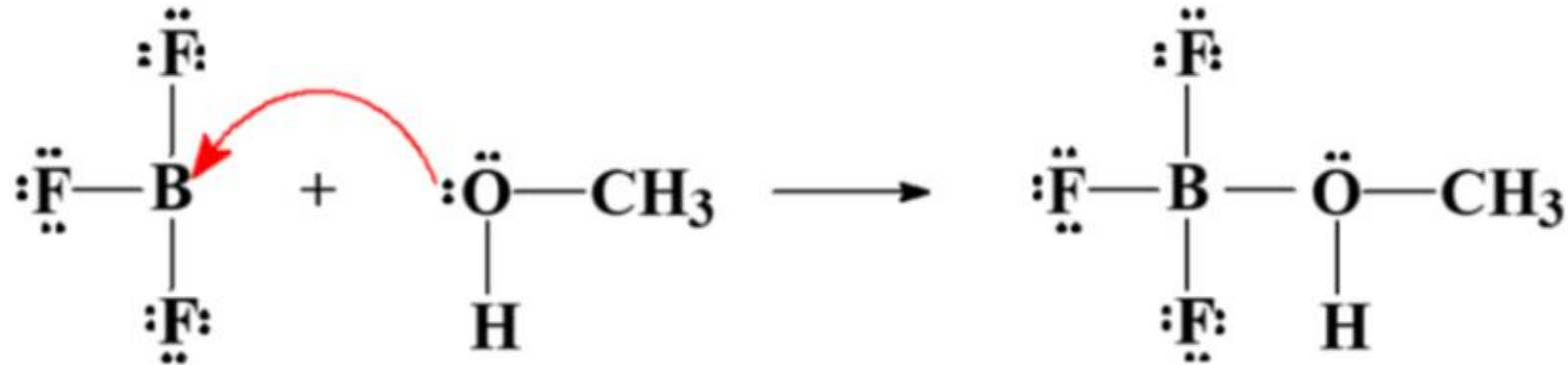
# Οξέα και βάσεις κατά Lewis



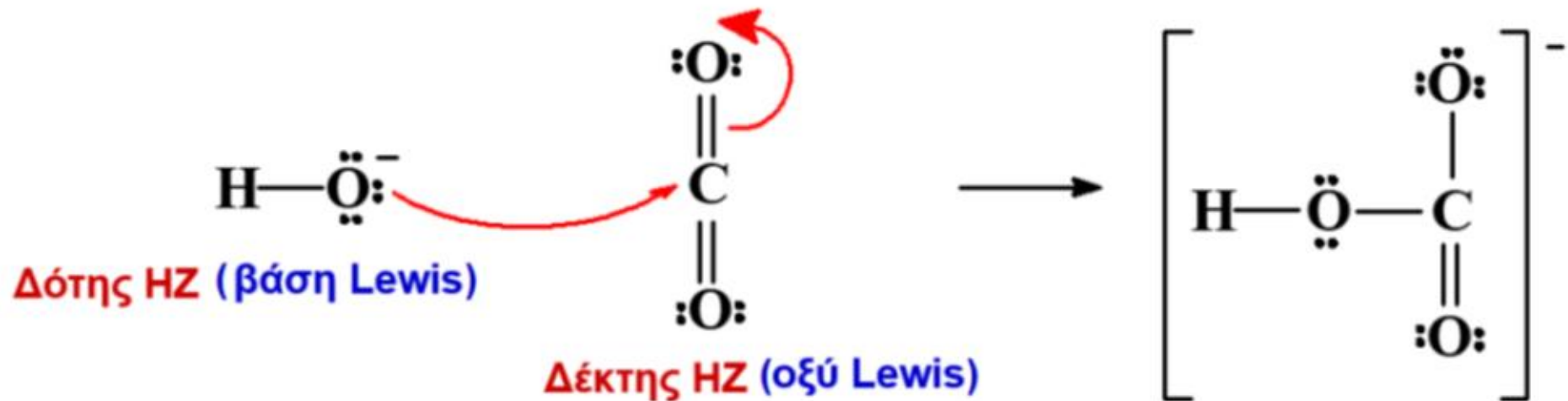
**!!** Και ο σχηματισμός ενός συμπλόκου ιόντος μπορεί να θεωρηθεί ως αντίδραση οξέος – βάσεως κατά Lewis

Προσδιορίστε το οξύ και τη βάση κατά Lewis σε καθεμιά από τις ακόλουθες αντιδράσεις. Γράψτε τις χημικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας δομές Lewis. (α)  $\text{BF}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{F}_3\text{B}-\text{O}(\text{H})\text{CH}_3$  (β)  $\text{O}^{2-} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

**Απάντηση**



**Δέκτης ΗΖ (οξύ Lewis)**    **Δότης ΗΖ (βάση Lewis)**



**Δότης ΗΖ (βάση Lewis)**

**Δέκτης ΗΖ (οξύ Lewis)**

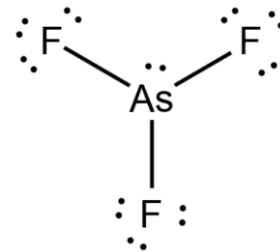


Ποιο από τα παρακάτω είναι άλας που σχηματίζεται από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση;

- (α)  $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ , (β)  $\text{BaS}$ , (γ)  $\text{KF}$ , **(δ)  $\text{CaI}_2$** , (ε)  $\text{NH}_4\text{Br}$

Το χημικό είδος που μπορεί να δράσει και ως οξύ και ως βάση Lewis είναι

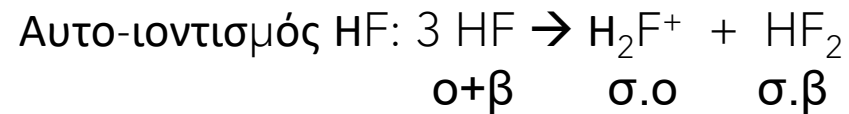
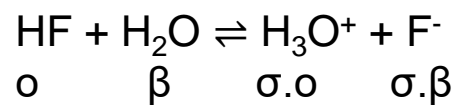
- (α)  $\text{BF}_3$  **(β)  $\text{AsF}_3$**  (γ)  $\text{CO}_2$  (δ)  $\text{H}^-$  (ε)  $\text{Na}^+$



Το συζυγές οξύ του  $\text{HF}$  είναι:

- (α)  $\text{HF}$  **(β)  $\text{H}_2\text{F}^+$**  (γ)  $\text{F}^-$  (δ)  $\text{H}^+$  (ε)  $\text{HF}^-$

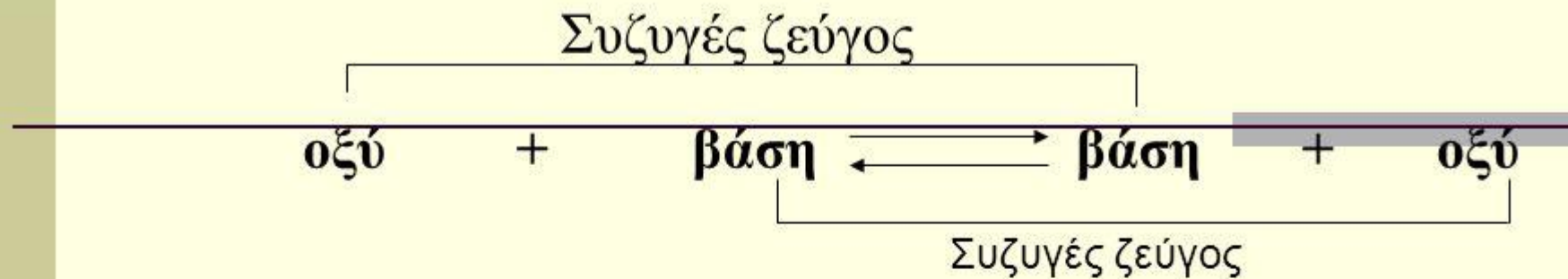
Πρακτικά, για να βρω τη συζυγή βάση ενός οξέος, αφαιρώ από το οξύ ένα πρωτόνιο ( $\text{H}^+$ ), ενώ για να βρω το συζυγές οξύ μιας βάσεως προσθέτω στη βάση ένα πρωτόνιο.



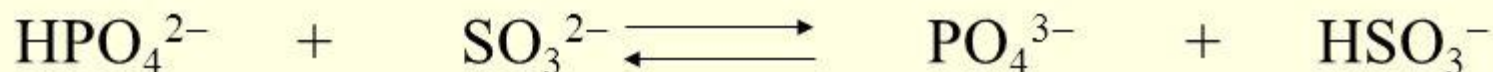
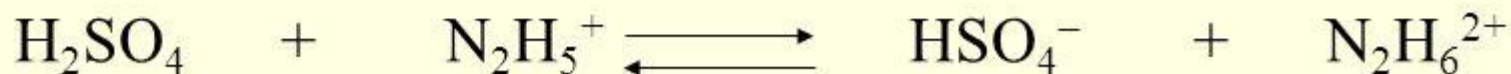
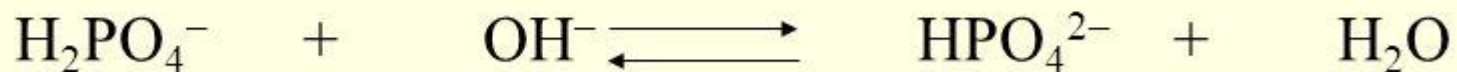
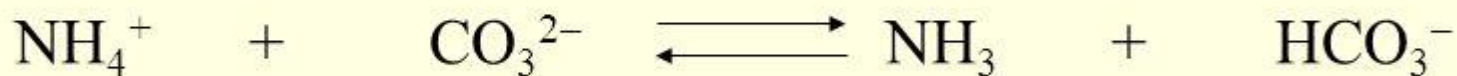
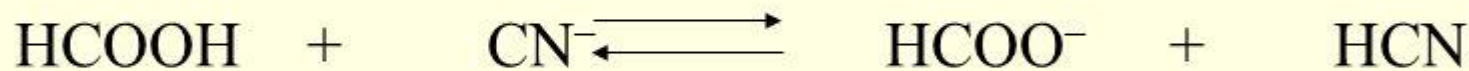
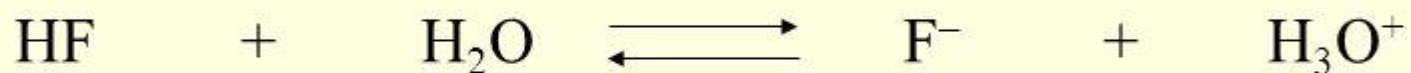
Ποιο από τα παρακάτω μπορεί να δράσει μόνο ως βάση κατά Brønsted–Lowry;

- **(α)  $\text{S}^{2-}$**  (β)  $\text{H}_2\text{S}$  (γ)  $\text{HS}^-$  (δ)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (ε)  $\text{HCO}_3^-$

# συζυγή ζεύγη οξέος -βάσης

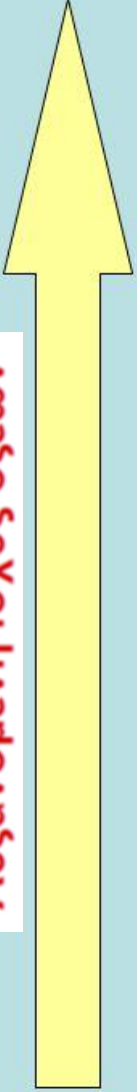


Πρακτικά, για να βρω τη συζυγή βάση ενός οξέος, αφαιρώ από το οξύ ένα πρωτόνιο (H+), ενώ για να βρω το συζυγές οξύ μιας βάσεως προσθέτω στη βάση ένα πρωτόνιο.



ΣΧΕΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ / ΒΑΣΕΩΝ

Αυξανόμενη ισχύς οξέων

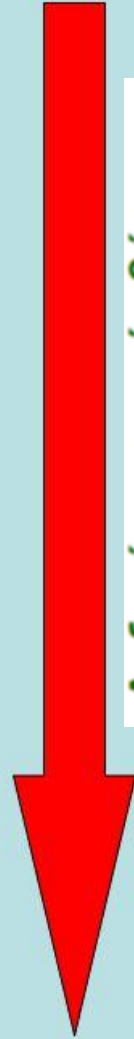


Ισχυρά οξέα

Ασθενή οξέα

Οξύ	Συζυγής βάση
HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HI	I <sup>-</sup>
HBr	Br <sup>-</sup>
HCl	Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</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>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>
HCN	CN <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>

Αυξανόμενη ισχύς βάσεων



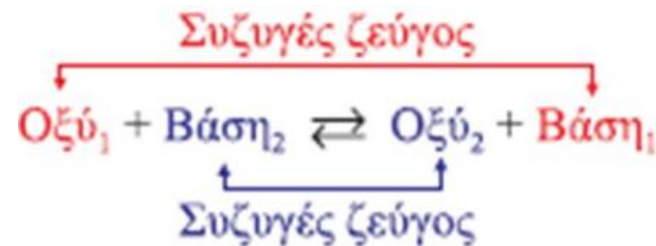
# Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

- Η ισχύς ενός οξέος θα είναι ανάλογη του βαθμού ευκολίας με τον οποίον το οξύ χάνει ένα πρωτόνιο.
- Ομοίως, μια βάση θα είναι τόσο ισχυρότερη, όσο μεγαλύτερη τάση δείχνει να προσλάβει ένα πρωτόνιο.

Ισχυρό -----> ασθενέστερο **μετατοπισμένη πλήρως προς τα δεξιά**



Όσο ισχυρότερο είναι το οξύ, τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση. Και αντίστοιχα, όσο πιο ισχυρή είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ



**Άρα:**  
το HCl είναι ισχυρότερο οξύ από το ιόν υδρονίου, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.  
το H<sub>2</sub>O που δέχεται το πρωτόνιο του οξέος είναι ισχυρότερη βάση από το ιόν Cl<sup>-</sup>.  
το HCl είναι ισχυρό οξύ και έχει μια ασθενή συζυγή βάση

# Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

δύο κανόνες που πρέπει να θυμόμαστε:

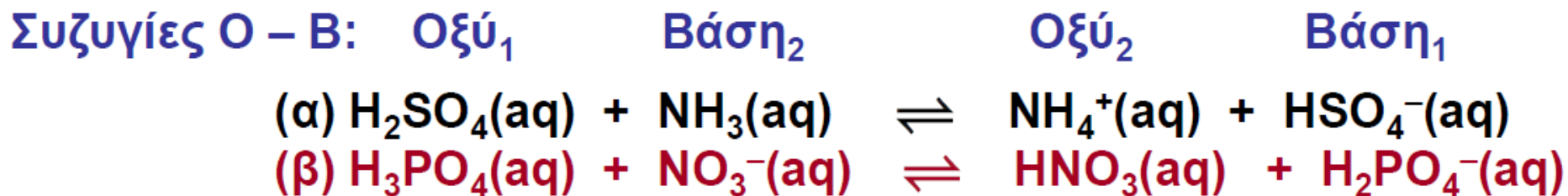
1. Σε κάθε αντίδραση οξέος –βάσεως, η θέση ισορροπίας είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσεως.
2. Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και, όσο ισχυρότερη είναι μια βάση, τόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές της οξύ.

Πρακτικά, για να βρω τη συζυγή βάση ενός οξέος, αφαιρώ από το οξύ ένα πρωτόνιο ( $H^+$ ), ενώ για να βρω το συζυγές οξύ μιας βάσεως προσθέτω στη βάση ένα πρωτόνιο.

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.



### Απάντηση



Η θέση ισορροπίας οξέος – βάσεως ευνοεί τον σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος (και της ασθενέστερης βάσεως)  $\Rightarrow$





# Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων

Τα οξέα HCl και HI, στο νερό φαίνονται το ίδιο ισχυρά για τη σύγκριση καταφεύγουμε σε άλλο διαλύτη που είναι λιγότερο βασικός από το νερό, π.χ. το καθαρό οξικό οξύ.

Αυτοϊοντισμός οξικού οξέος:



οξικό οξύ + ισχυρότερο οξύ τότε το οξικό οξύ δρα ως βάση  $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$



Από σύγκριση των  $K_c$ : Το HI ιοντίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό  $\text{HI} > \text{HCl}$

Παρόμοια, για σύγκριση ισχυρών βάσεων : διαλύτης υγρή αμμωνία

Αυτοϊοντισμός αμμωνίας



# Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

Δύο τύποι οξέων: ομοιοπολικά υδρίδια,  $HnX$ , (π.χ.  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_2S$ )  
οξυγονούχα οξέα ή οξοοξέα (π.χ.  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ )

- Ομοιοπολικά υδρίδια  **$HnX$**
- Παράγοντες που επηρεάζουν την όξινη ισχύ :
- (α) η πολικότητα του δεσμού  $H-X$ , σχετίζεται με την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου  $X$
- (β) η ισχύς του δεσμού  $H-X$ , σχετίζεται με το μέγεθος του ατόμου  $X$ .

# Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

- Ομοιοπολικά υδρίδια **HnX**

- Παράγοντες που επηρεάζουν την όξινη ισχύ :

- (α) η πολικότητα του δεσμού H–X, σχετίζεται με την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου X

Όσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός H–X, δηλαδή όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το X, τόσο πιο εύκολα απομακρύνεται το πρωτόνιο και τόσο πιο ισχυρό είναι το οξύ.

- (β) η ισχύς του δεσμού H–X, σχετίζεται με το μέγεθος του ατόμου X.

Όσο μεγαλύτερο είναι το άτομο X, τόσο ασθενέστερος ο δεσμός H–X.

Ασθενής δεσμός H–X σημαίνει εύκολη απόσπαση του πρωτονίου και άρα το οξύ θα είναι ισχυρό.

**Ο παράγοντας β είναι σημαντικότερος από τον α άρα ο καθοριστικός.**

# Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

- Μέσα σε ομάδα του Π.Π. η όξινη ισχύς των υδριδίων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, γιατί αυξάνεται το **μέγεθος** των ατόμων.
- Μέσα σε περίοδο του Π.Π., και από αριστερά προς τα δεξιά, γιατί αυξάνεται **ηλεκτραρνητικότητα** του ατόμου. (Η ατομική ακτίνα ελαττώνεται βραδέως κατά μήκος περιόδου άρα δεν είναι **καθοριστικός** παράγοντας).

ηλεκτραρνητικότητα

μέγεθος

ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub						
λανθανίδες			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
ακτινίδες			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

ηλεκτραρνητικότητα →

↓ μέγεθος

Πρακτικά: O F  
S Cl

H<sub>2</sub>O αμφόλυτης HF ασθ οξύ  
H<sub>2</sub>S ασθ. οξύ HCl ισχ. οξύ

Ομάδας 7<sup>A</sup>: η όξινη ισχύς ακολουθεί τη σειρά HF < HCl < HBr < HI  
Για τα δυαδικά υδρίδια της 3ης περιόδου, PH<sub>3</sub> < H<sub>2</sub>S < HCl

# Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

- Οξοοξέα:  $(\text{HO})_x\text{MO}_y$  π.χ.  $(\text{HO})_2\text{CO} = \text{H}_2\text{CO}_3$
- Το όξινο άτομο H είναι **πάντοτε** συνδεδεμένο με ένα άτομο O, το οποίο με τη σειρά του συνδέεται με ένα άτομο M.
- Η πολικότητα των δεσμών O–H φαίνεται να είναι **ο κυρίαρχος παράγοντας** που καθορίζει τη σχετική ισχύ των οξοοξέων.
- Ο παράγοντας αυτός εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου M.
- Αν η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου M είναι υψηλή, ο δεσμός O–H είναι σχετικά πολωμένος και η όξινη ισχύς μεγάλη.



# Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

## δύο περιπτώσεις

(α) Οξοοξέα  $(\text{HO})_m\text{ZOn}$ , με ίδιο  $n$  και διαφορετικό  $Z$ .

- η όξινη ισχύς αυξάνεται με την ηλεκτραρνητικότητα του  $Z$ .
- Π.χ.,  $\text{HClO} > \text{HBrO} > \text{HIO}$

# Μοριακή δομή και ισχύς οξέων

## δύο περιπτώσεις

- (β) Οξοοξέα  $(\text{HO})_m\text{ZO}_n$ , με ίδιο Z και διαφορετικό  $n$ .
- Με κάθε πρόσθετο άτομο O, το άτομο Z γίνεται σημαντικά πιο ηλεκτραρνητικό, άρα η όξινη ισχύς αυξάνεται με τον αριθμό  $n$ .
- Π.χ.,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  ή  
 $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}_2$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{ClO}_3$ ,  
 $\text{H}-\text{O}-\text{Cl} < \text{H}-\text{O}-\text{ClO} < \text{H}-\text{O}-\text{ClO}_2 < \text{H}-\text{O}-\text{ClO}_3$
- **!! 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 τον γενικό τύπο.**

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

(α)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,      (β)  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,      (γ)  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  
(δ)  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,      (ε)  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HSeO}_4^-$

(α)  $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$  (P, N ίδια ομάδα,  $P > N$ )

(β)  $\text{HI} > \text{H}_2\text{Te}$  (I, Te ίδια περίοδος,  $X_I > X_{\text{Te}}$ )

(γ)  $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{HSO}_3^-$  (ένα  $\text{H}^+$  απομακρύνεται ευκολότερα από το ουδέτερο μόριο  $\text{H}_2\text{SO}_3$  παρά από το αρνητικά φορτισμένο  $\text{HSO}_3^-$ )

(δ)  $\text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_3$  (οξοοξέα του ίδιου στοιχείου, το  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  έχει περισσότερα άτομα O)

(ε)  $\text{HSO}_4^- > \text{HSeO}_4^-$  (όπως το  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SeO}_4$ , ομόλογα οξοοξέα, ίδια ομάδα,  $X_S > X_{\text{Se}}$ )

4A	5A	6A	7A
$\text{CH}_4$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HF}$
	$\text{PH}_3$		$\text{HCl}$
			$\text{HBr}$
		$\text{H}_2\text{Te}$	$\text{HI}$

# Οξεοβασική συμπεριφορά των οξειδίων

- Επανάληψη σελ. 22

**Βασικό οξείδιο είναι ένα οξείδιο που αντιδρά με οξέα.  
Τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων είναι βασικά.**

**Όξινο οξείδιο είναι ένα οξείδιο που αντιδρά με βάσεις.  
Τα περισσότερα οξείδια των αμετάλλων είναι όξινα οξείδια.**

**Επαμφοτερίζον οξείδιο είναι ένα οξείδιο που έχει και όξινες και βασικές ιδιότητες.**

# Οξεοβασική συμπεριφορά των οξειδίων

- Όξινα οξείδια (κόκκινο), βασικά οξείδια (γαλάζιο), επαμφοτερίζοντα οξείδια (μωβ)

Αυξανόμενος όξινος χαρακτήρας →

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Αυξανόμενος βασικός χαρακτήρας ↓	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{BeO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$		$\text{OF}_2$
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{SeO}_3$	$\text{Br}_2\text{O}_7$
	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{SrO}$	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	$\text{TeO}_3$	$\text{I}_2\text{O}_7$
	$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{BaO}$	$\text{Tl}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_5$	$\text{PoO}_3$	$\text{At}_2\text{O}_7$

# Οξεοβασική συμπεριφορά των οξειδίων

- Βασικά οξείδια ή ανυδρίτες βάσεων (οξείδια των μετάλλων)

Βασικό οξείδιο + νερό → υδροξείδιο μετάλλου (βάση)



- Όξινα οξείδια ή ανυδρίτες οξέων (οξείδια των αμετάλλων)

οξινο οξείδιο + νερό → οξυγονούχο οξύ



*Οξείδια αμετάλλων σε χαμηλές οξειδωτικές βαθμίδες, όπως*

*π.χ. το NO και το CO, δεν εμφανίζουν όξινες ιδιότητες*

- Επαμφοτερίζον οξείδιο (βασικό με οξέα και όξινο με βάσεις)



# Οξεοβασική συμπεριφορά των οξειδίων

Ισχύουν τα εξής:

(1) Όξινο οξείδιο (ή ανυδρίτης οξέος) +  $H_2O \rightarrow$  οξύ

(4) Βασικό οξείδιο (ή ανυδρίτης βάσεως) +  $H_2O \rightarrow$  βάση

(2) Όξινο οξείδιο (ή ανυδρίτης οξέος) + βάση  $\rightarrow$  άλας +  $H_2O$

(3) Όξινο οξείδιο (ή ανυδρίτης οξέος) + βασικό οξείδιο  $\rightarrow$  άλας

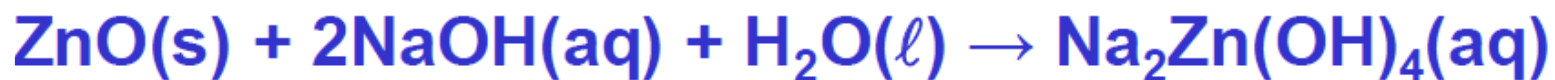
(5) Βασικό οξείδιο (ή ανυδρίτης βάσεως) + οξύ  $\rightarrow$  άλας +  $H_2O$



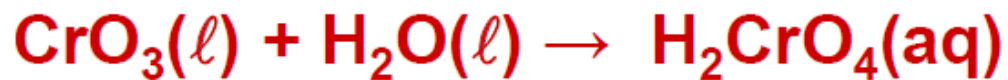
# Οξεοβασική συμπεριφορά των οξειδίων

## Οξείδια μεταβατικών μετάλλων

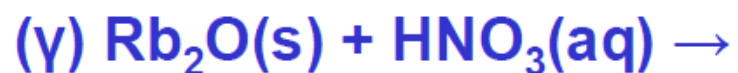
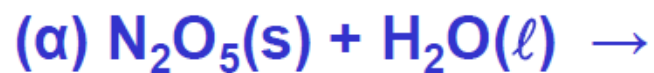
(α) Βασικά ή επαμφοτερίζοντα οξείδια



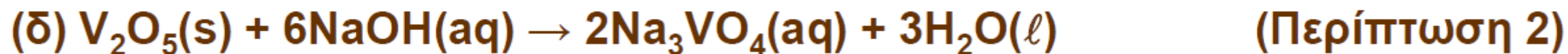
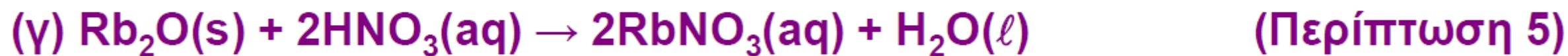
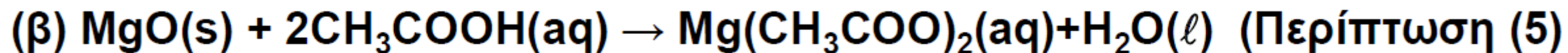
(β) Όξινα οξείδια (υψηλές οξειδωτικές βαθμίδες μετάλλων)



Συμπληρώστε τις παρακάτω αντιδράσεις:



βλ. Σελ. 45  
(Περίπτωση 1)



(Το  $\text{V}_2\text{O}_5$  είναι ο ανυδρίτης του ορθοβαναδικού οξέος  $\text{H}_3\text{VO}_4$ )

# Αυτοϊοντισμός του νερού

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



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

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{ή} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$K_w$  = γινόμενο ιόντων νερού ή σταθερά διαστάσεως νερού  
(Στους 25°C)  $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

# Αυτοϊοντισμός του νερού

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$\Rightarrow -\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log(1,0 \times 10^{-14})$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14,0$$

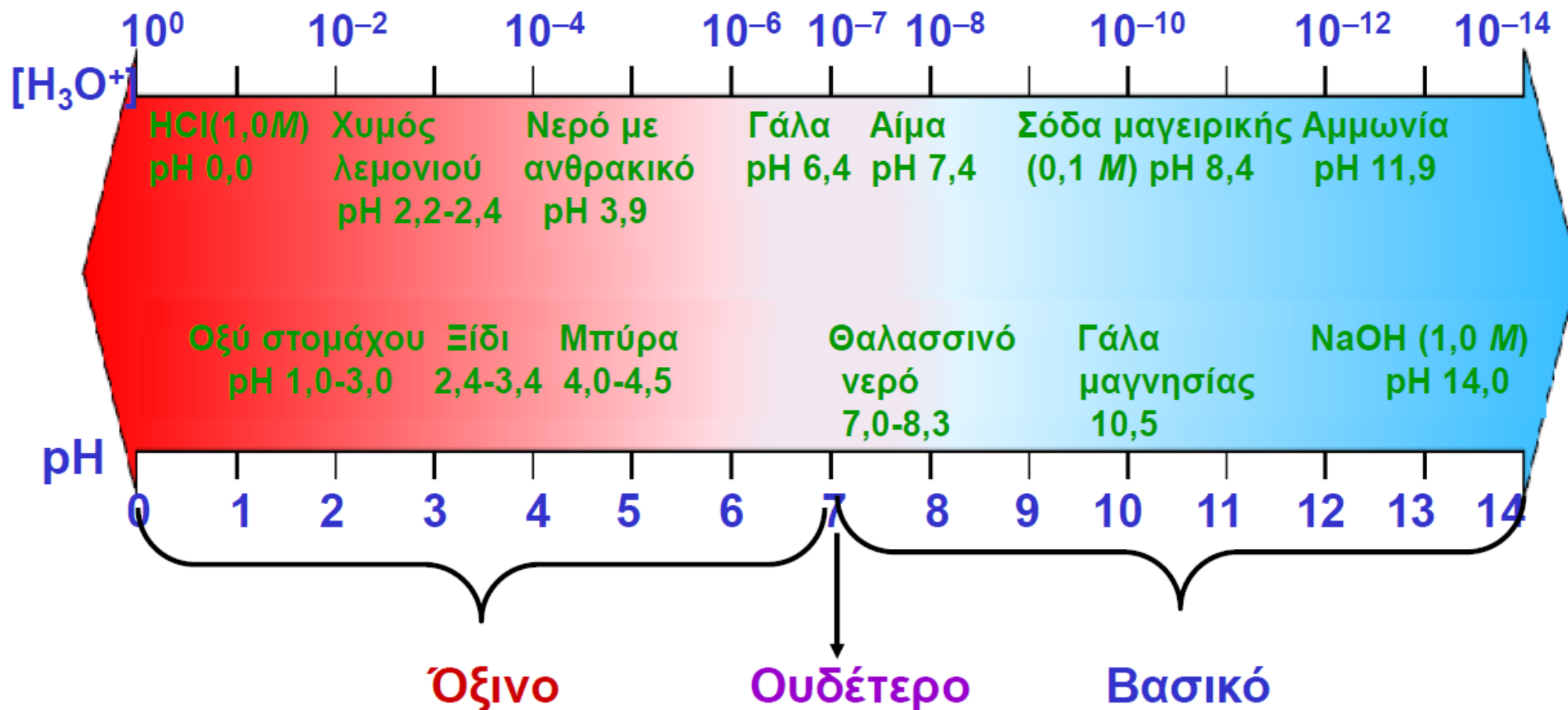
σε καθαρό νερό (25°C) :  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7,00$

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

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

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

# Η κλίμακα του pH



**Εγκυρότητα σε  
υδατικά διαλύματα  
σε 20-25 °C**

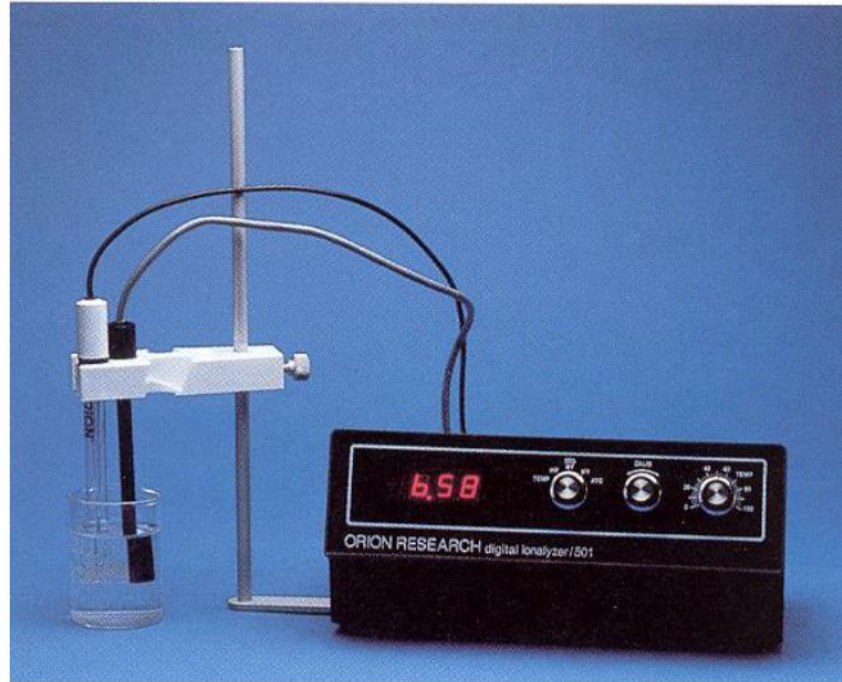
#### Μέτρηση του pH



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

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

## Το πεχάμετρο



Ο πειραματιστής τοποθετεί τα ηλεκτρόδια στο διάλυμα και διαβάζει το pH στην οθόνη του οργάνου.

Τα πεχάμετρα είναι όργανα ακριβά και ευαίσθητα και γι' αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση τους.

Ψηφιακό πεχάμετρο



Υπολογισμός των συγκεντρώσεων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$  διαλύματος ισχυρού οξέος ή βάσεως

Ποιες είναι οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$  ενός διαλύματος υδροξειδίου του στροντίου,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $0,0050 \text{ M}$  στους  $25^\circ\text{C}$ ;

**Απάντηση**

Επειδή το  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  σχηματίζει 2 ιόντα  $\text{OH}^-$  ανά τυπική μονάδα, θα είναι  $[\text{OH}^-] = 2 \times 0,0050 \text{ M} = 0,010 \text{ M}$ .

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση της  $K_w$  για να υπολογίσουμε την  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,010} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$$

Υπολογισμός του pH από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρονίου  
Σε ένα εμφιαλωμένο κρασί, όταν ανοίχθηκε, η συγκέντρωση των  
ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  βρέθηκε ίση με  $4,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Μετά την κατανάλωση  
της μισής ποσότητας, και αφού η φιάλη ξεχάσθηκε ανοικτή για ένα  
μήνα, η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  προσδιορίσθηκε εκ νέου  
και βρέθηκε ίση με  $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Πόση ήταν η μεταβολή του pH στις δύο περιπτώσεις;

### Απάντηση

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

$$\text{pH}_1 = -\log(4,3 \times 10^{-4}) = 4 - \log 4,3 = 4 - 0,63 = 3,67$$

$$\text{pH}_2 = -\log(1,2 \times 10^{-3}) = 3 - \log 1,2 = 3 - 0,08 = 2,92$$

$$\text{Μεταβολή του pH} = 3,67 - 2,92 = 0,75$$

Η πτώση του pH (αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$ )  
οφείλεται στο ξίνισμα του κρασιού (παραγωγή οξικού οξέος από  
τη ζύμωση της αιθυλικής αλκοόλης)

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$ , όταν δίνεται το pH

Το pH ενός χυμού πορτοκαλιού βρέθηκε ίσο με 3,32.  
Πόση είναι η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$ ;

Απάντηση

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

$\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{pH} = -3,32 \Rightarrow$

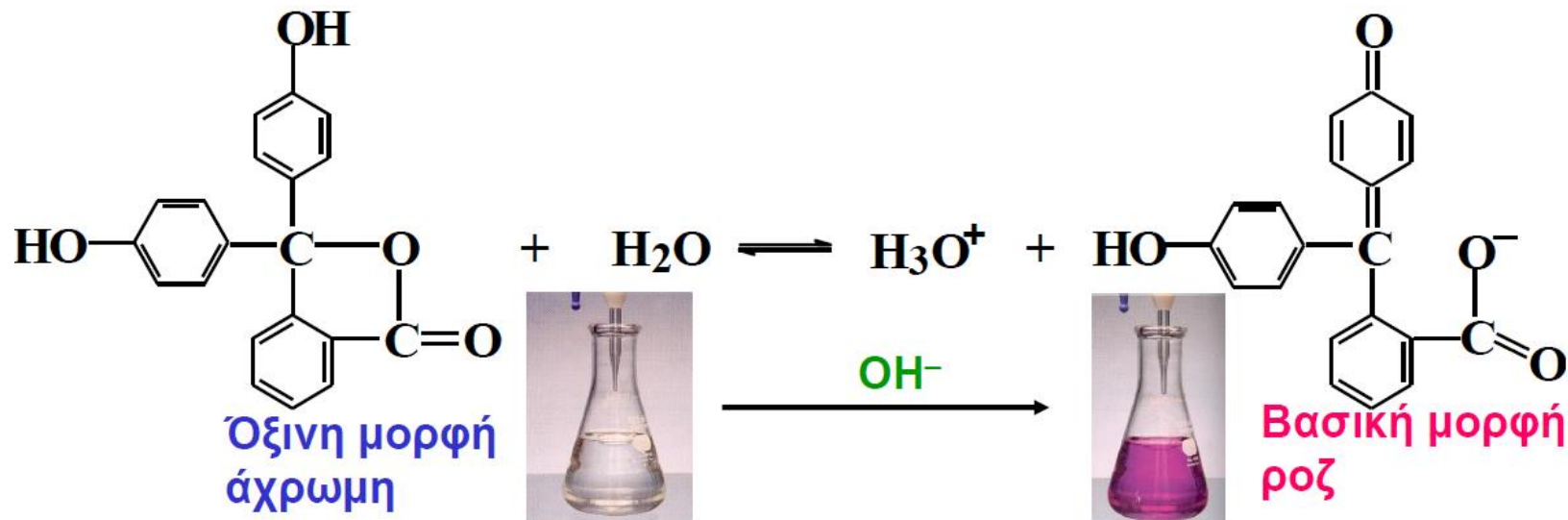
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,32} = 0,00047 \text{ M}$  ή  $4,8 \times 10^{-4} \text{ M}$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,8 \times 10^{-4}} = 2,1 \times 10^{-11} \text{ M}$$

**ΔΕΙΚΤΕΣ  
ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ  
ΟΓΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ**

**Δείκτες: ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος.**



Όταν σε όξινο διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης προστίθεται μια βάση, τα ιόντα OH<sup>-</sup> της βάσης αντιδρούν με H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> του διαλύματος.

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (για αναπλήρωση των ιόντων H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)

Η άχρωμη όξινη μορφή 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	Βασικό περιβάλλον
Μπλε θυμόλης όξινο πεδίο	1,6	1,1 – 2,8	κόκκινο	κίτρινο
Πορτοκαλί μεθυλίου	3,5	3,1 – 4,5	κόκκινο	κίτρινο
Πράσινο βρωμοκρεσόλης	4,9	3,8 – 5,5	κίτρινο	μπλε
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
Μπλε θυμόλης βασικό πεδίο	9,0	8,0 – 9,6	κίτρινο	μπλε
Φαινολοφθαλεΐνη	9,5	8,3 – 10,0	άχρωμο	ρόδινο (ροζ)

πως αποδεικνύεται θεωρητικά, ότι οι περισσότεροι δείκτες έχουν περιοχή pH για χρωματική αλλαγή περίπου 2 μονάδων pH, σχέση  $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$ ;

Βρείτε κατά προσέγγιση το pH ενός διαλύματος στο οποίο ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεσόλης παίρνει χρώμα μπλε και το μπλε της θυμόλης (βασικό πεδίο) παίρνει χρώμα κίτρινο (βλ. προηγούμενο πίνακα δεικτών).

### Απάντηση

Το πράσινο της βρωμοκρεσόλης έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος 3,8 – 5,5. Σε  $\text{pH} \leq 3,8$  ο δείκτης χρωματίζει το διάλυμα κίτρινο, ενώ σε  $\text{pH} \geq 5,5$  δίνει χρώμα μπλε.

Το μπλε της θυμόλης (βασικό πεδίο) έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,0 – 9,6. Σε  $\text{pH} \leq 8,0$  ο δείκτης χρωματίζει το διάλυμα κίτρινο, ενώ σε  $\text{pH} \geq 9,6$  δίνει χρώμα μπλε.

Τελικά έχουμε: για να παίρνει μπλε χρώμα το πράσινο της βρωμοκρεσόλης σημαίνει ότι το διάλυμα έχει  $\text{pH} \geq 5,5$ .

Για να παίρνει κίτρινο χρώμα με την προσθήκη του δείκτη μπλε της θυμόλης, σημαίνει ότι το διάλυμα έχει  $\text{pH} \leq 8,0$ .

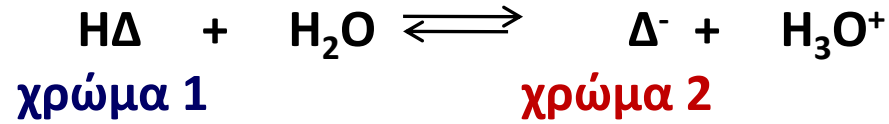
Άρα, το pH του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 5,5 και 8,0.



# Πρωτολυτικοί δείκτες

**Δείκτες:** Ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις των οποίων το χρώμα της αδιάστατης μορφής είναι διαφορετικό από το χρώμα της δισταμένης μορφής.

Καλύπτουν όλη την κλίμακα pH!



Περιοχή pH αλλαγής χρώματος  
 $\text{pK}_a - 1 \leq \text{pH} \leq \text{pK}_a + 1$

Indicator pH Range	Acidic <span style="float: right;">Basic</span>															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
Thymol Blue 1.2-2.8 and 8.0-9.2	Pink		Orange		Yellow						Light Blue		Dark Blue			
Methyl Orange 3.0-4.4	Pink			Orange		Yellow										
Bromphenol Blue 3.0-4.6	Yellow			Dark Purple		Dark Blue										
Congo Red 3.0-5.0	Blue			Purple		Red										
Bromcresol Green 3.8-5.4	Yellow				Green		Light Blue								Dark Blue	
Methyl Red 4.4-6.2	Pink				Red		Yellow									
Bromthymol Blue 6.0-7.6	Yellow						Green		Light Blue						Dark Blue	
Phenol Red 6.8-8.4	Yellow							Orange		Pink					Dark Pink	
Phenolphthalein 8.2-10.0	Colorless										Pink					
Thymolphthalein 9.3-10.5	Colorless										Dark Blue					

Αν  $\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \leq \frac{1}{10}$  παρατηρείται το χρώμα  $\Delta_{\text{οξ}}$

Αν  $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \leq \frac{1}{10}$  παρατηρείται το χρώμα  $\Delta_{\text{βασ}}$

Υπόδειξη για την απόδειξη του τύπου

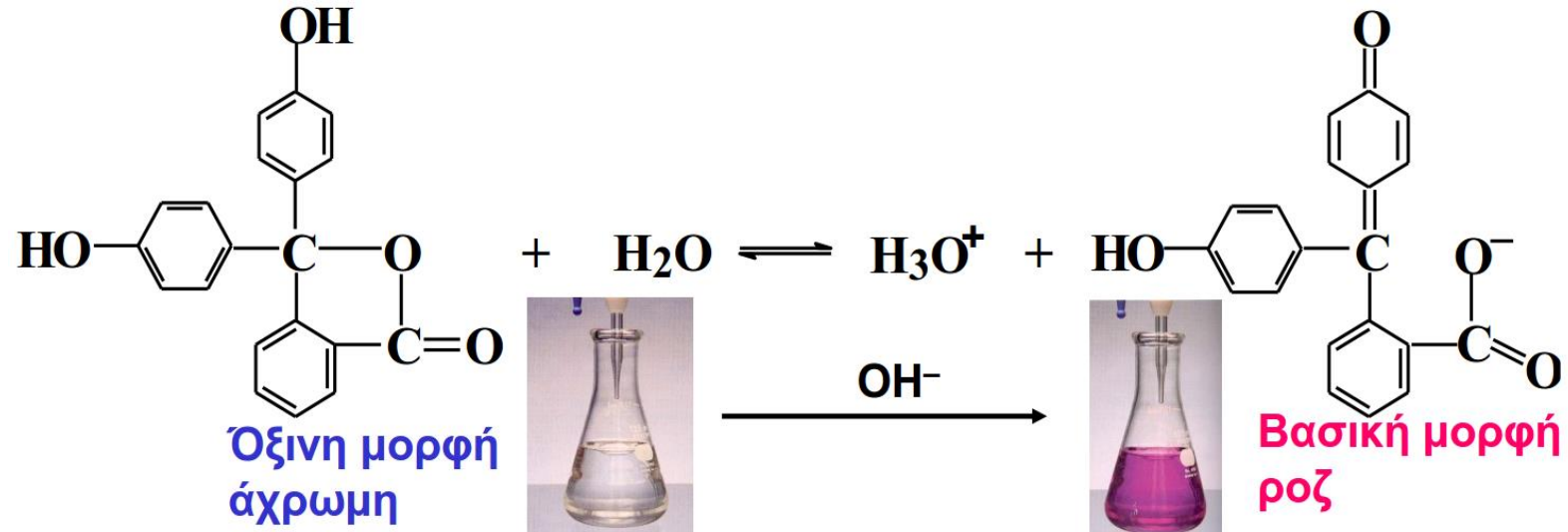
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Leftrightarrow$$

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

$$\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{1}{10} \qquad \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{10}{1}$$

$$K_a \times [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10} \Leftrightarrow -\log\{K_a \times [\text{H}_3\text{O}^+]\} = -\log$$

## Δείκτες οξέων και βάσεων



Όταν σε όξινο διάλυμα φαινολοφθαλείνης προστίθεται μια βάση, τα ιόντα  $\text{OH}^-$  της βάσης αντιδρούν με  $\text{H}_3\text{O}^+$  του διαλύματος.

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (για αναπλήρωση των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) η άχρωμη όξινη μορφή του δείκτη μετατρέπεται στη ροζ βασική μορφή.

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

## Επίδραση κοινού ιόντος και ρυθμιστικά διαλύματα

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

### Σύσταση

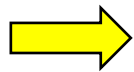
Ένα ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να περιέχει δύο συστατικά: ένα που να μπορεί να εξουδετερώνει οξέα και ένα που να μπορεί να εξουδετερώνει βάσεις. Όμως σε καμιά περίπτωση δεν θα πρέπει το ένα συστατικό να εξουδετερώνει το άλλο.

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 ( $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ )*

*ή ασθενούς βάσεως με το συζυγές οξύ της ( $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ ).*

Συνεπώς



**Ρυθμιστικά Διαλύματα**



- Έχουν την ικανότητα να διατηρούν το pH σχεδόν σταθερό κατά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων ή κατά την αραίωσή τους μέχρι ενός ορισμένου όγκου.

- Αποτελούνται από ένα οξύ κατά Brønsted - Lowry και τη συζυγή του βάση.

Κοινά παραδείγματα:  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ .



Τα αντίστοιχα Ρ.Δ. αποτελούνται από:

$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_b/C_a$$

Ο λόγος  $C_a/C_b$  ρυθμίζει και το τελικό pH δεδομένου ρυθμιστικού διαλύματος.

Εάν  $C_a = C_b$  τότε  $\text{pH} = \text{pK}_a$

και το ρυθμιστικό έχει *τη μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα ή χωρητικότητα*, δηλ. αντέχει περισσότερο σε μεταβολές pH.

Η περιοχή ρυθμιστικής ικανότητας δίνεται από τη σχέση:  $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$

*Συνεπώς το κατάλληλο ρυθμιστικό διάλυμα θα περιέχει ασθενές οξύ με τιμή  $\text{pK}_a$  όσο πιο κοντά στο επιθυμητό pH.*

*Η ρυθμιστική ικανότητα αυξάνει επίσης με αύξηση της συγκεντρώσεως των συστατικών του ρυθμιστικού.*

# Επίδραση κοινού ιόντος και ρυθμιστικά διαλύματα

## Δράση

Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA – NaA

Ισοροπία διαστάσεως του HA:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

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

(α) Προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH:  $\implies$  Εξουδετερώνεται με βάση την αντίδραση:  $\text{OH}^- + \text{HA} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$

[HA] και [A<sup>-</sup>] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα OH<sup>-</sup>  
ο λόγος [HA]/[A<sup>-</sup>] πρακτικά αμετάβλητος  $\implies$  pH σχεδόν σταθερό

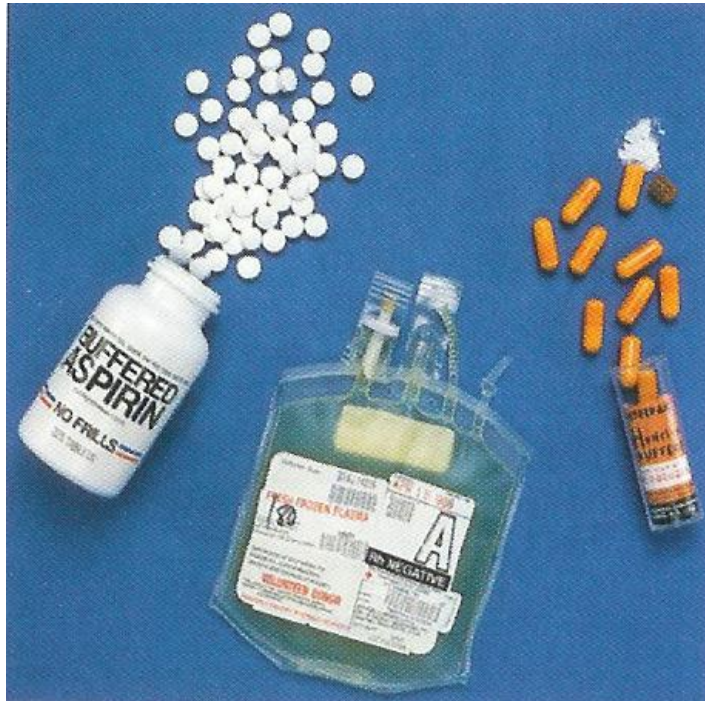
(β) Προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(aq):  $\implies$  Εξουδετερώνεται με βάση την αντίδραση:  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HA}$

[HA] και [A<sup>-</sup>] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  
ο λόγος [HA]/[A<sup>-</sup>] πρακτικά αμετάβλητος  $\implies$  pH σχεδόν σταθερό



# Ρυθμιστικά διαλύματα

## Τρία κοινά παραδείγματα ρυθμιστικών συστημάτων



1. Πολλά φάρμακα δρουν ρυθμιστικά για μείωση πεπτικών διαταραχών.
2. Πολλά σωματικά υγρά (π.χ. πλάσμα αίματος) περιέχουν δραστικά ρυθμιστικά συστήματα.
3. Για την παρασκευή ρ.δ. στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται έτοιμες κάψουλες.



## Ογκομετρήσεις οξέος – βάσεως

- **Ογκομέτρηση**, είναι η διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης μιας ουσίας A με μέτρηση του όγκου διαλύματος μιας ουσίας B γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

Ο προσδιορισμός της ποσότητας της ουσίας A πραγματοποιείται με προσθήκη διαδοχικών ποσοτήτων ουσίας B από έναν βαθμονομημένο σωλήνα που ονομάζεται προχοΐδα, έως ότου η αντίδραση ολοκληρωθεί.

- **Ισοδύναμο σημείο**, είναι το σημείο της ογκομέτρησης όπου έχει αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικά) η ουσία άγνωστης συγκέντρωσης που περιέχεται στην κωνική φιάλη με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.

- **Τελικό σημείο ή πέρας της ογκομέτρησης**, είναι το σημείο όπου παρατηρείται αλλαγή χρώματος του δείκτη στο ογκομετρούμενο διάλυμα και διακόπτεται η ογκομέτρηση.

Η διαφορά μεταξύ ισοδύναμου (ΙΣ) και τελικού σημείου (ΤΣ) ονομάζεται σφάλμα ογκομέτρησης.

Όσο πιο κοντά είναι το τελικό με το ισοδύναμο σημείο τόσο μικρότερο σφάλμα θα έχουμε.

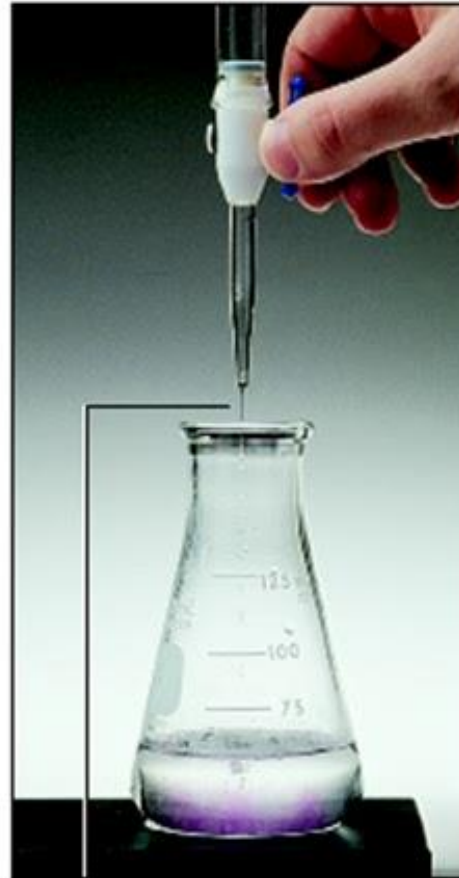
Το **τελικό σημείο** προσδιορίζεται με κατάλληλο πρωτολυτικό δείκτη του οποίου η περιοχή αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το  $pH$  του ισοδύναμο σημείο, ή πεχάμετρο.

Π.χ. αν γνωρίζω με βάση τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται ότι το  $pH$  στο ισοδύναμο σημείο είναι 7 θα επιλέξω ένα δείκτη που η περιοχή αλλαγής χρώματος θα είναι περί το 7. Διαφορετικά θα έχω σημαντικό σφάλμα ογκομέτρησης.

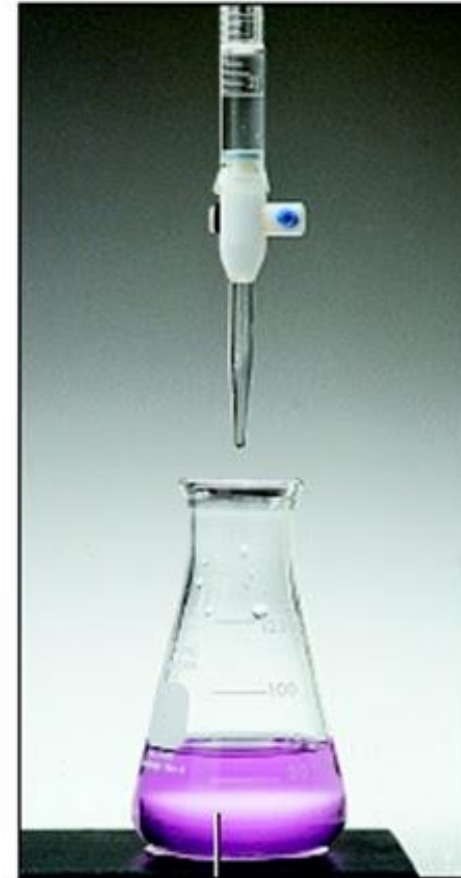
Flask containing aqueous solution of sample being analyzed



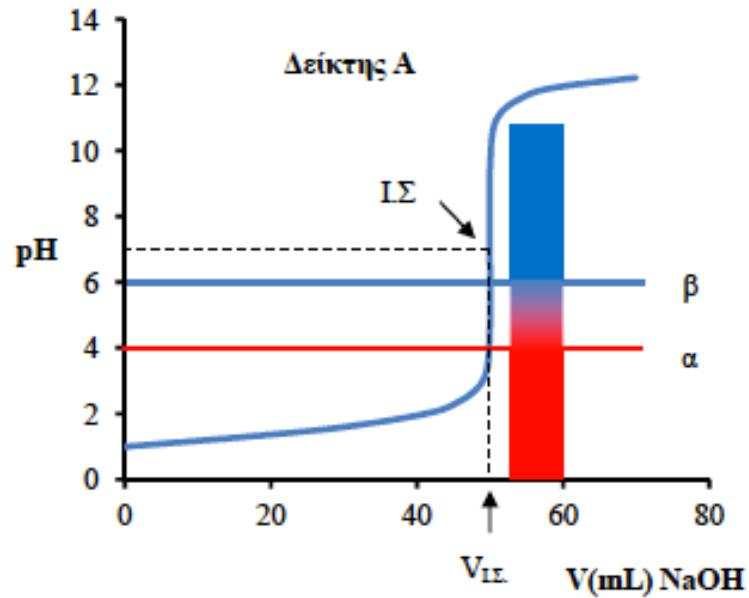
(a)  
50-mL buret containing aqueous NaOH of accurately known concentration



(b)  
A solution of NaOH is added slowly to the sample being analyzed. The sample is mixed.

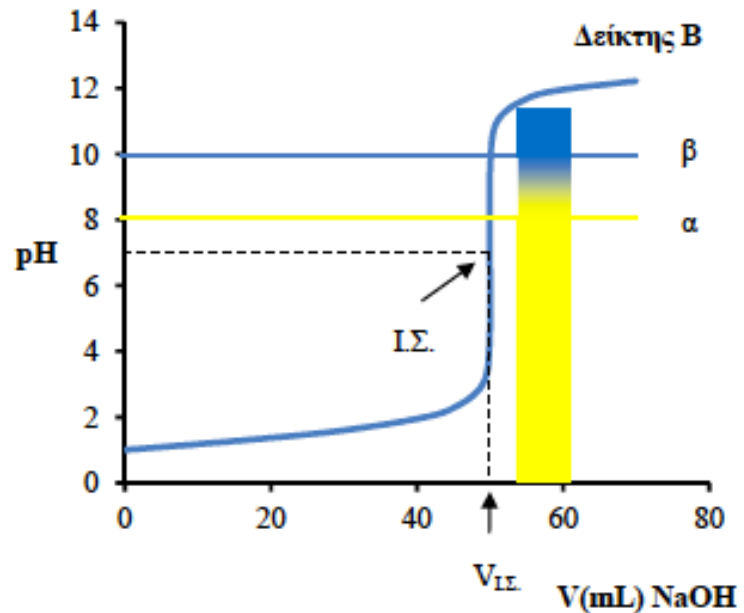


(c)  
When the amount of NaOH added from the buret exactly equals the amount of  $H^+$  supplied by the acid being analyzed, the dye (indicator) changes color.

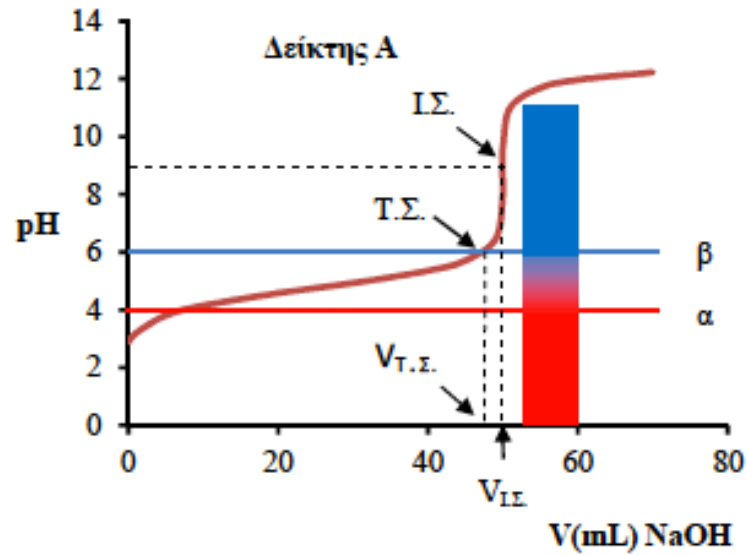


## Ισχυρό οξύ-ισχυρή βάση

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι δύο δείκτες



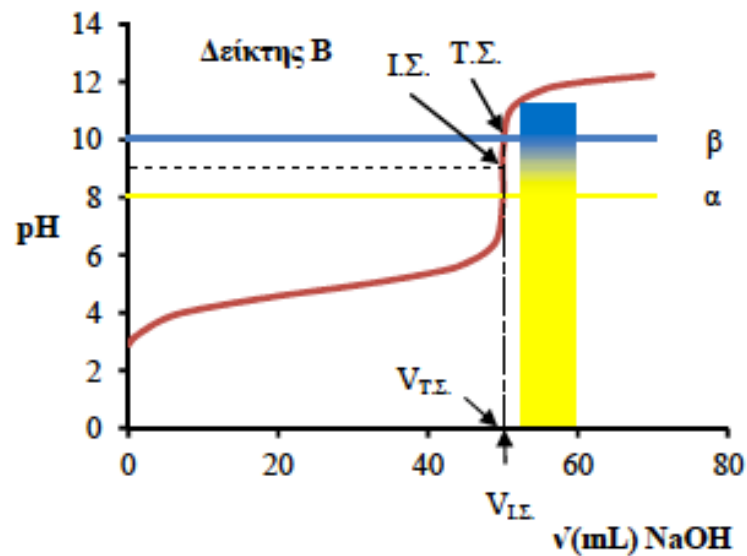
Σχήμα 6.7. Επιλογή δείκτη για τον καθορισμό του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος 0,1000 M HCl με διάλυμα NaOH 0,1000 M.



## Ασθενές οξύ-ισχυρή βάση

Χρησιμοποιείται ο δείκτης Β

Η περιοχή pH στην οποία αλλάζει χρώμα ο δείκτης πρέπει να περιλαμβάνει το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο



Σχήμα 6.8. Επιλογή δείκτη για τον καθορισμό του τελικού σημείου κατά την ογκομέτρηση 50,00 mL διαλύματος 0,1000 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  με διάλυμα NaOH 0,1000 M.

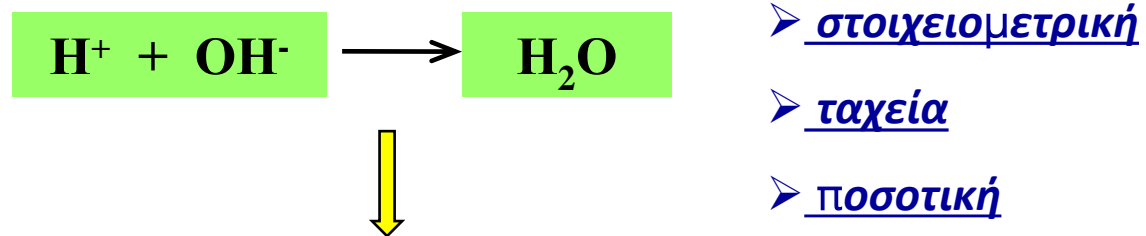


## Ογκομετρήσεις Εξουδετερώσεως (Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία)

Κατά έναν ογκομετρικό προσδιορισμό καθορίζεται η ποσότητα μιας ουσίας Α με προσθήκη διαδοχικών ποσοτήτων ουσίας Β, έως ότου η αντίδραση ολοκληρωθεί.

**ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ:** Η ταχύτητα, η απλότητα, η ανάλυση μικρότερων δειγμάτων και η δυνατότητα αυτοματοποιήσεως (ευρεία χρήση στη βιομηχανία).

γενική αντίδραση εξουδετερώσεως



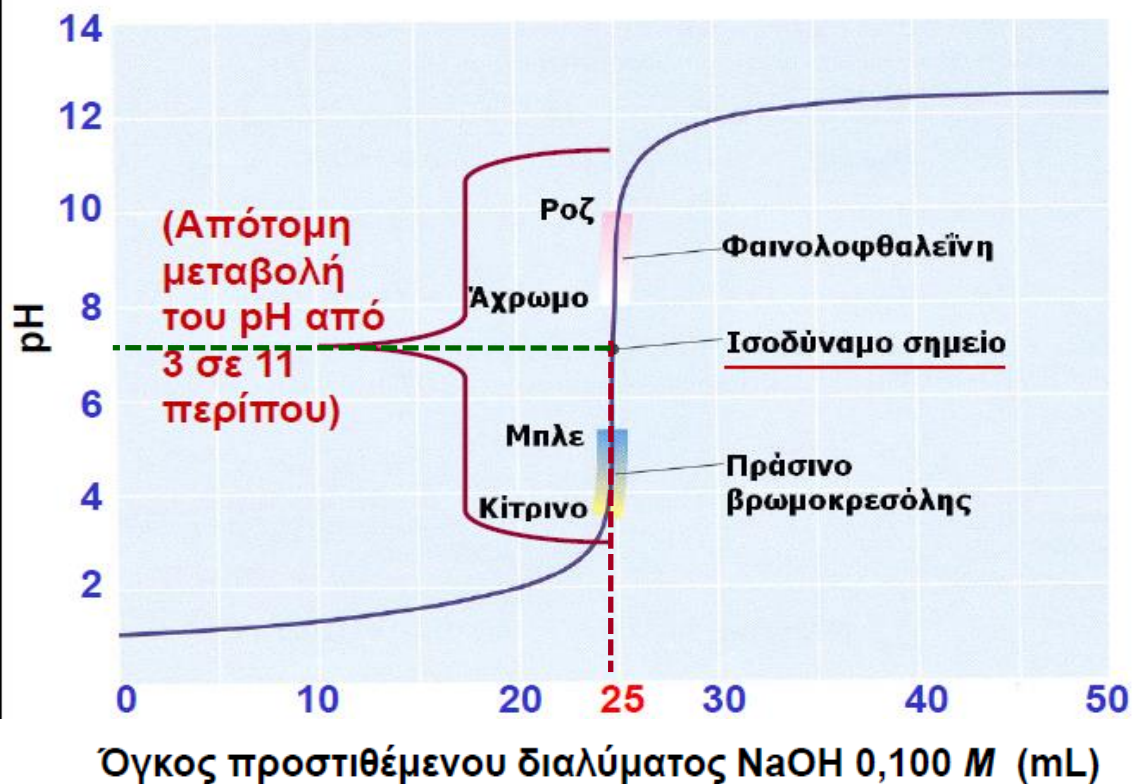
Ο προσδιορισμός μιας βάσης μετρώντας τον όγκο πρότυπου διαλύματος οξέος: **οξυμετρία**

Ο προσδιορισμός ενός οξέος μετρώντας τον όγκο πρότυπου διαλύματος βάσης: **αλκαλιμετρία**

# Καμπύλες ογκομέτρησης

Σε μια ογκομέτρηση εξουδετέρωσης μπορεί να σχεδιασθεί η **καμπύλη ογκομέτρησης** ( $\text{pH} \rightarrow$  όγκος προστιθέμενου **προτύπου διαλύματος**) η οποία προκύπτει είτε θεωρητικά ή πειραματικά με τη βοήθεια  $\text{pH}$ -μέτρου, οπότε και το τελικό σημείο καθορίζεται γραφικά.

## Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση



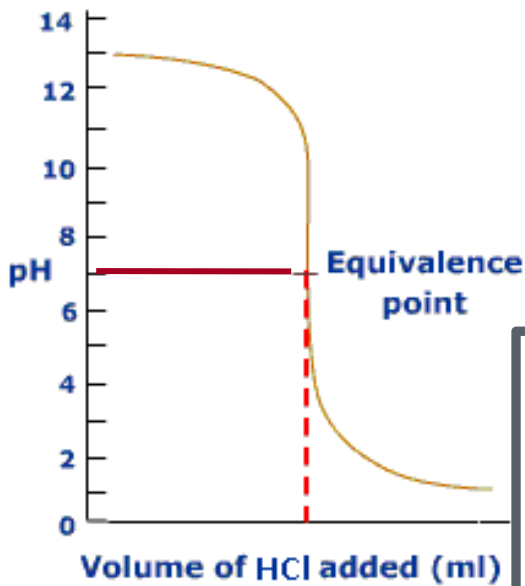
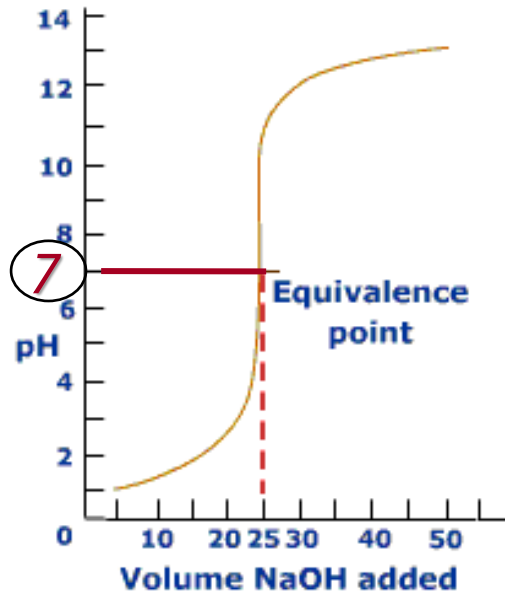
25 mL  $\text{HCl}$  άγνωστης συγκέντρωσης ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα  $\text{NaOH}$  0,100 M.

Στο μέσο του κατακόρυφου ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης βρίσκεται το ΙΣ.

Φέροντας οριζόντια γραμμή από αυτό προς τον άξονα του  $\text{pH}$  βρίσκουμε το  $\text{pH}$  στο ΙΣ.

Φέροντας από αυτό κάθετη γραμμή προς τον άξονα των mL του προτύπου διαλύματος βρίσκουμε τον όγκο προτύπου διαλύματος που απαιτείται για πλήρη εξουδετέρωση (ΙΣ).

# Καμπύλες ογκομέτρησης ισχυρού οξέος-ισχυρής βάσης



Καμπύλες ογκομέτρησης ισχυρού οξέος (HCl) από ισχυρή βάση (NaOH) αριστερά και ισχυρής βάσης (NaOH) από ισχυρό οξύ (HCl) δεξιά.

Ποιο είναι το pH στο ισοδύναμο σημείο (ΙΣ) και γιατί;

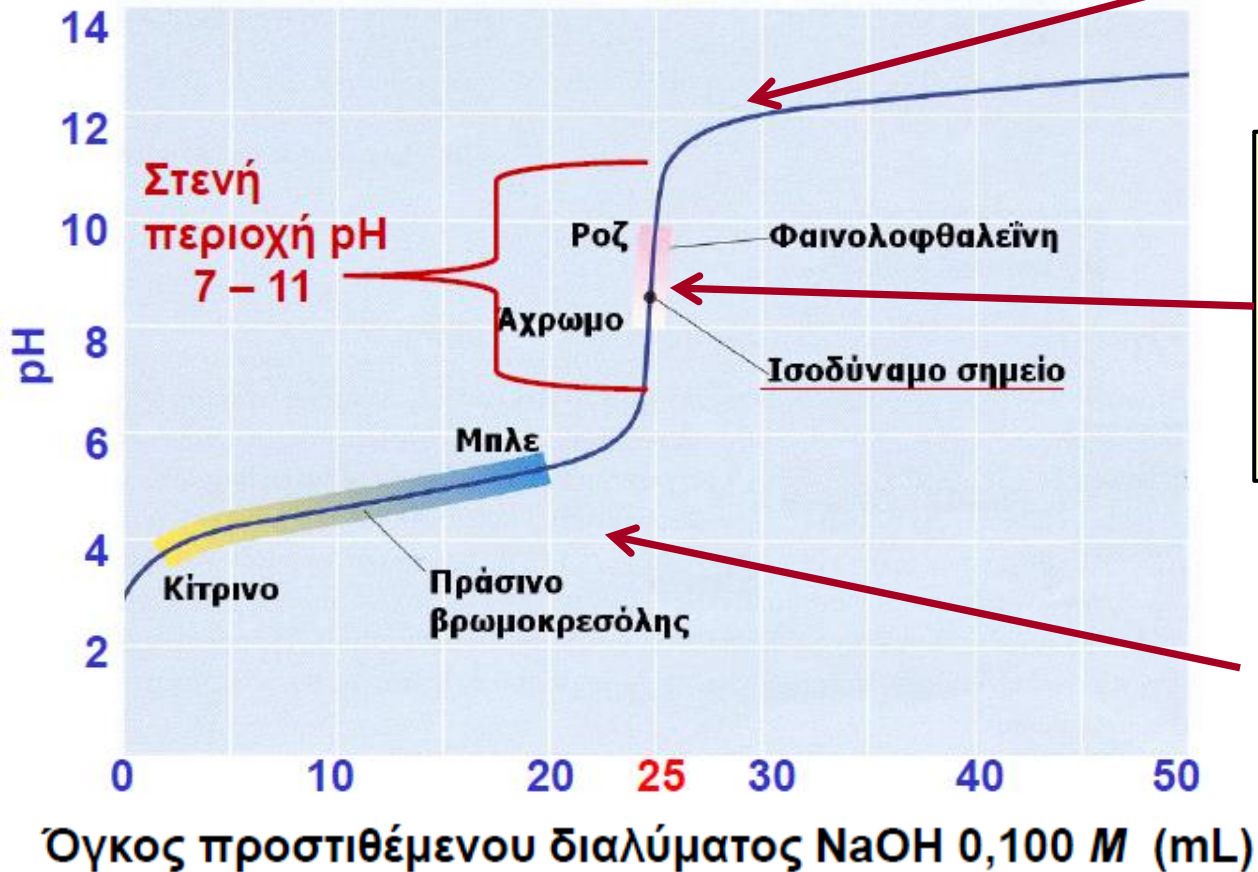
Παρατηρείστε ότι: στη δεξιά καμπύλη που ογκομετρείται οξύ ξεκινάει η γραφική παράσταση από χαμηλό pH και αυξάνεται το pH με την προσθήκη πρότυπου διαλύματος βάσης από την προχοίδα. Το αντίθετο συμβαίνει στην αριστερή καμπύλη.

Στο ΙΣ έχω πλήρη εξουδετέρωση. Επομένως στο διάλυμα της κωνικής έχω μόνο άλας, NaCl το οποίο δίσταται πλήρως στα ιόντα του,  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$ . Προέρχεται από πλήρη εξουδετέρωση ισχυρού οξέος (HCl) από ισχυρή βάση (NaOH).

Επομένως κανένα από τα ιόντα του δεν αντιδρά με το  $\text{H}_2\text{O}$ . Έτσι στο ΙΣ το  $\text{pH} = 7$  και για τις δύο περιπτώσεις.

# Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος HA με ισχυρή βάση

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



**Μετά το ΙΣ** το pH καθορίζεται από την περίσσεια της ισχυρής βάσης NaOH

**Στο ΙΣ** έχω πλήρη εξουδετέρωση. Υπάρχει μόνο το άλας NaA που δίσταται πλήρως σε  $\text{Na}^+$  και  $\text{A}^-$ . Το  $\text{A}^-$  αντιδρά με το  $\text{H}_2\text{O}$  (υδρόλυση):



Επομένως  $\text{pH} > 7$

**Πριν το ΙΣ** σχηματίζεται Ρυθμιστικό διάλυμα HA-A<sup>-</sup>. Λόγω του σχηματισμού του μεταβάλλεται δύσκολα το pH  
→ Το κατακόρυφο τμήμα έχει μικρό εύρος

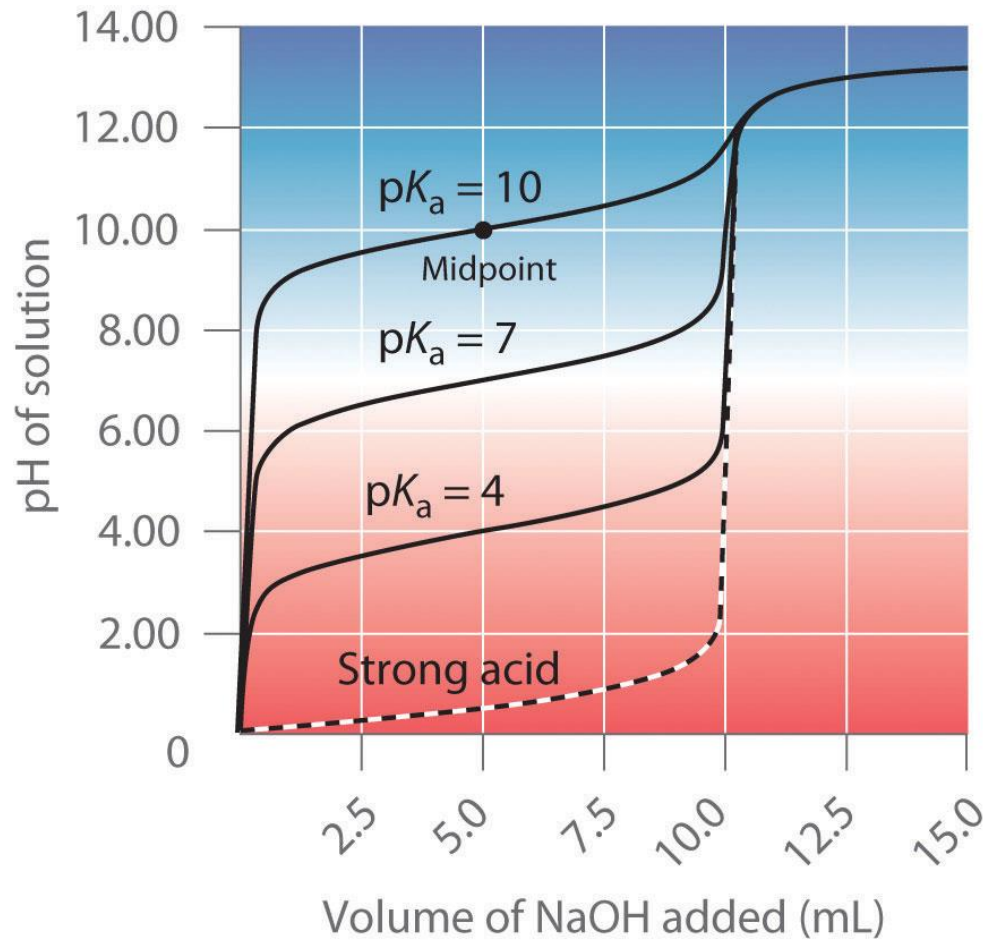
Φαινολοφθαλεΐνη: κατάλληλος δείκτης

Πράσινο βρωμοκρεσόλης: ακατάλληλος δείκτης

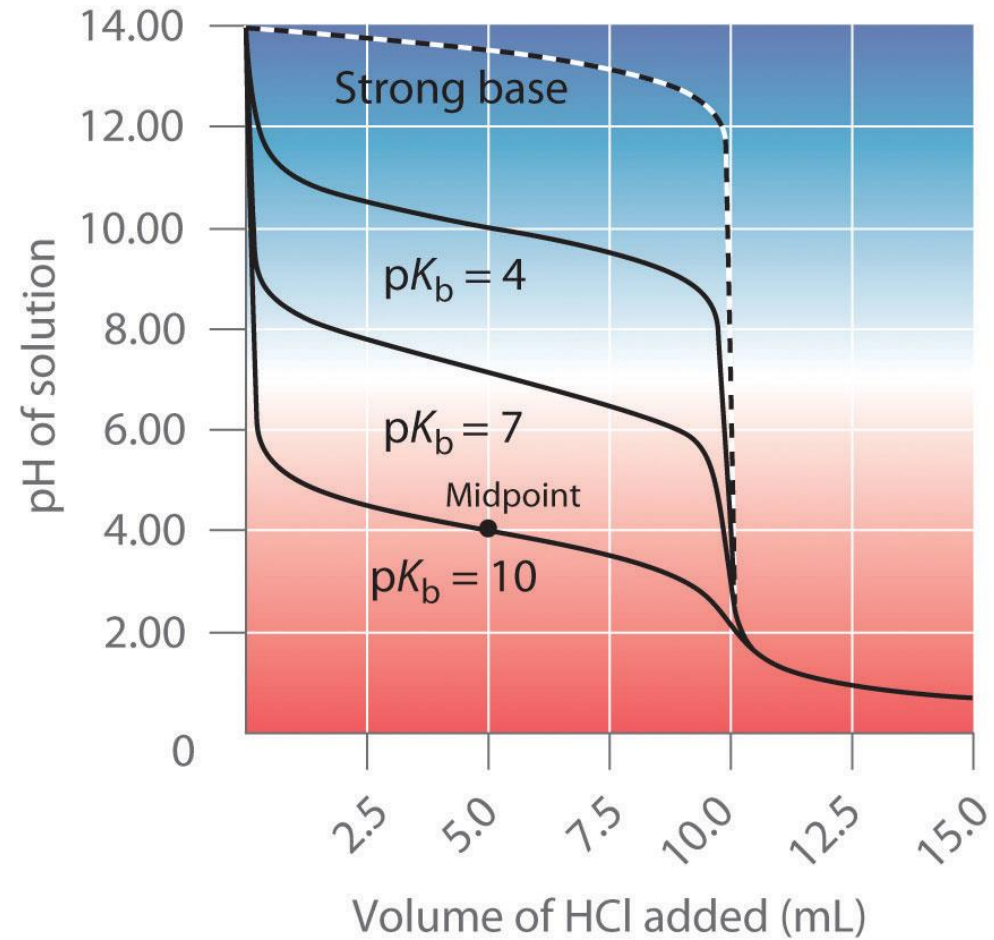


# Καμπύλες ογκομέτρησης

Σύγκριση καμπύλων ογκομέτρησης ισχυρών και ασθενών ηλεκτρολυτών



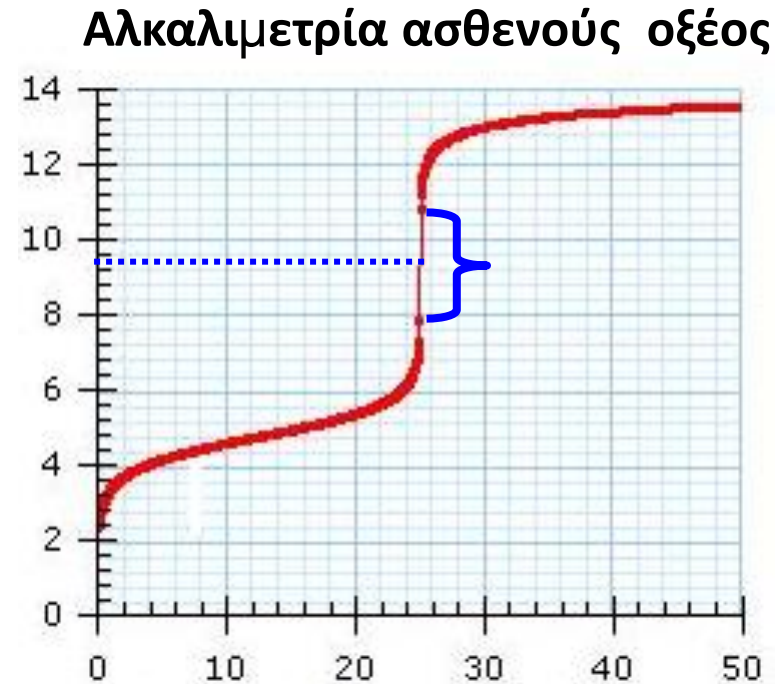
(a) Weak acids titrated with strong base



(b) Weak bases titrated with strong acid

Σχολιασμός αρχικού pH, ισοδύναμου σημείου και μεταβολής pH στο ισοδύναμο σημείο

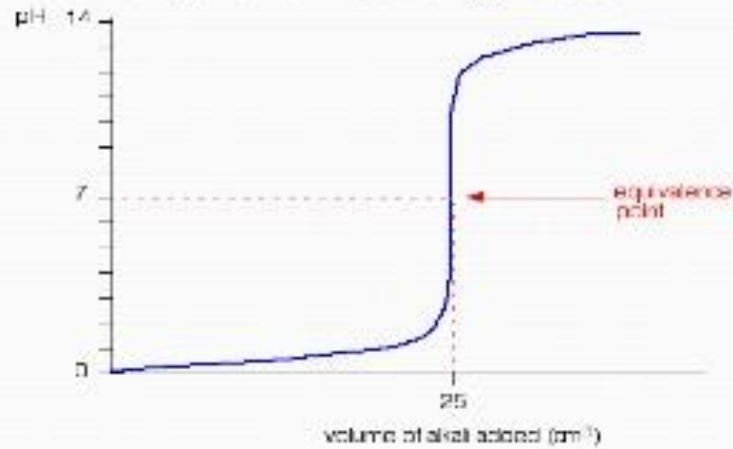
# Παρατηρήσεις



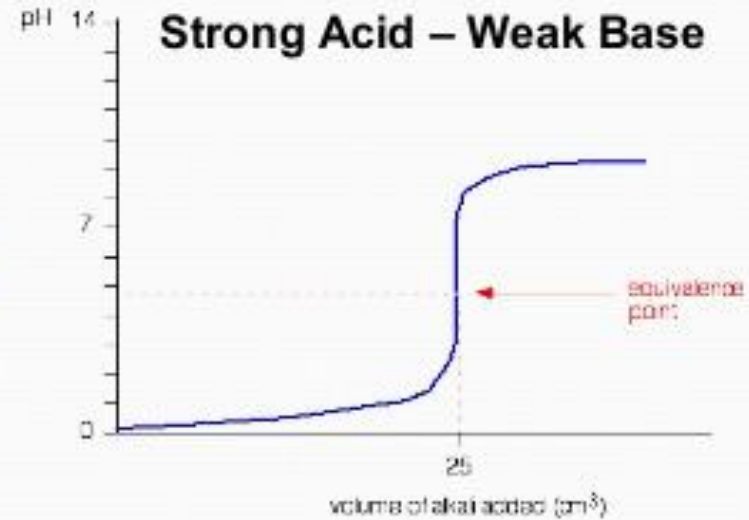
- κατά την ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση το pH στο Ι.Σ. είναι  $>7$ , ενώ κατά την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση το pH στο Ι.Σ. είναι  $=7$
- η καμπύλη ογκομέτρησης στην περίπτωση ασθενούς οξέος είναι λιγότερο απότομη πριν το Ι.Σ- το κατακόρυφο τμήμα έχει μικρότερο εύρος.

# Acid Base Titration Curves

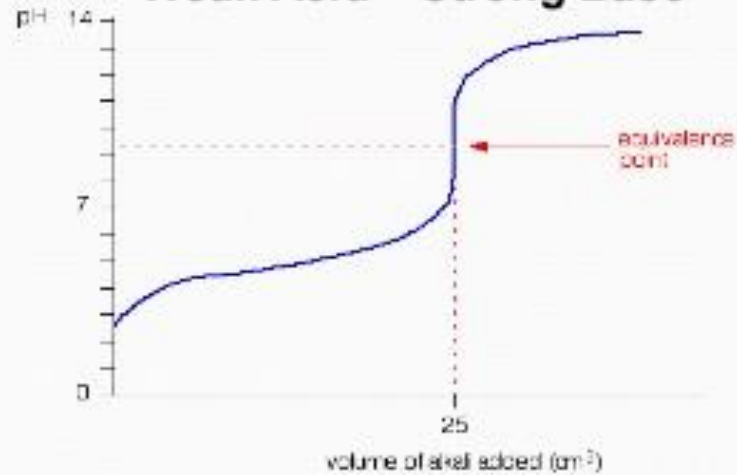
## Strong Acid – Strong Base



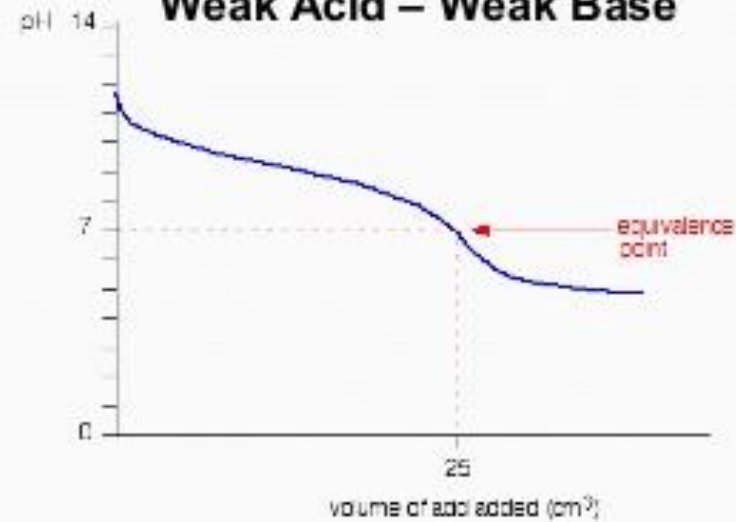
## Strong Acid – Weak Base



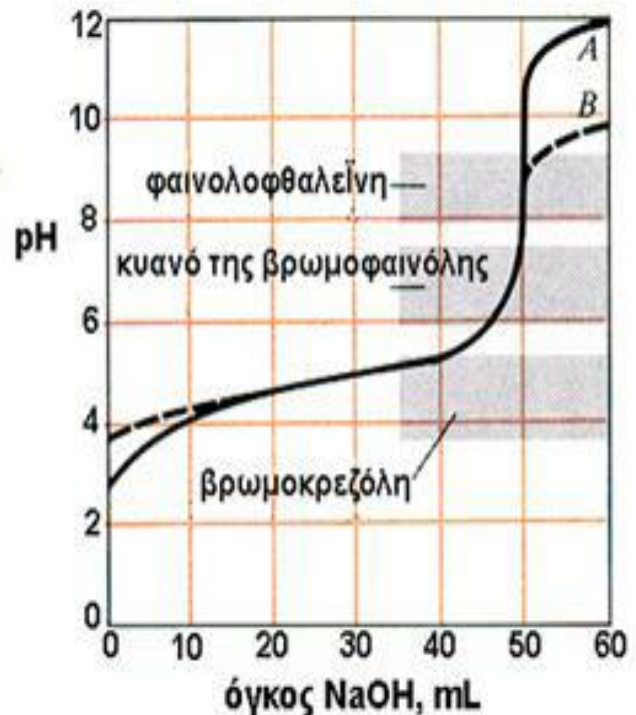
## Weak Acid – Strong Base



## Weak Acid – Weak Base







**Ογκομετρήσεις ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση**  
 50 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,10 M με  $\text{NaOH}$  0,10 M και B.

50 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,001 M με  $\text{NaOH}$  0,001 M.

Επιλογή δείκτη

η βρωμοκρεσόλη είναι εντελώς ακατάλληλη.

Κατάλληλος δείκτης για την A είναι η φαινολοφθαλεΐνη, όχι όμως για την B

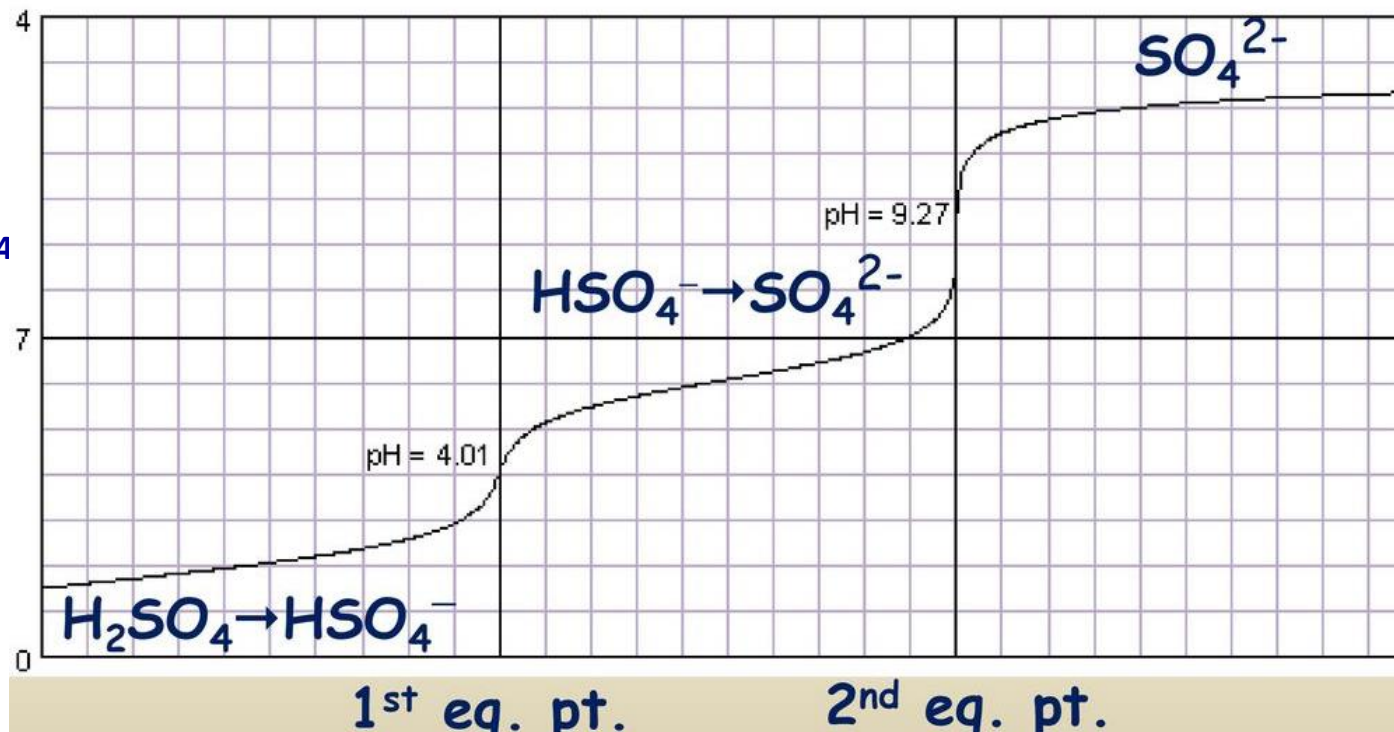
1. Πριν την προσθήκη βάσης το pH καθορίζεται από τον ιοντισμό του  $\text{CH}_3\text{COOH}$
2. Περιοχή πριν το ισοδύναμο σημείο, η προσθήκη του  $\text{NaOH}$  οδηγεί σε ρυθμιστικό διάλυμα. Το pH του διαλύματος από την εξίσωση Henderson Hasselbach.
3. Ισοδύναμο σημείο:  $\text{eq CH}_3\text{COOH} = \text{eq NaOH}$ .  
 Το pH καθορίζεται από την υδρόλυση του άλατος  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .
4. Περιοχή μετά το ισοδύναμο σημείο  
 Το pH στην περίπτωση αυτή καθορίζεται από την περίσσεια του  $\text{NaOH}$ .

## Καμπύλη ογκομέτρησης πολυπρωτικού οξέος

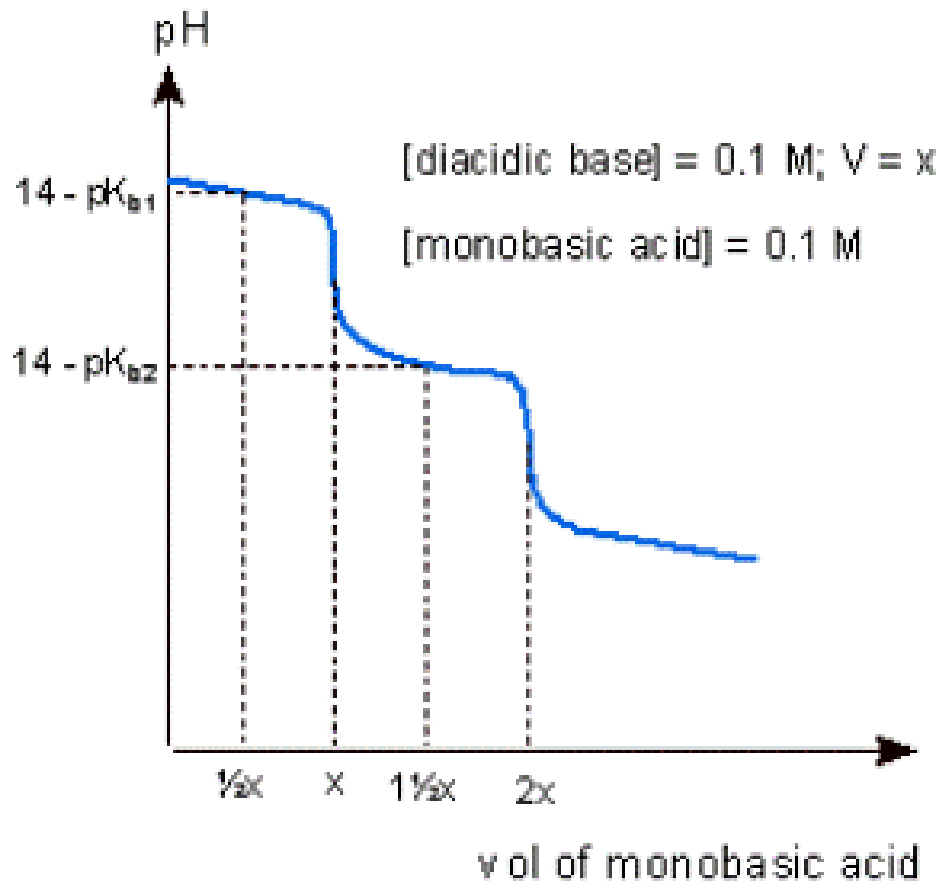
Καμπύλη  
ογκομέτρησης  
διπρωτικού  
οξέος, π.χ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$



2 ισοδύναμα  
σημεία



## Καμπύλη ογκομέτρησης πολυόξινης βάσης



Δισόξινη βάση ( $BH_2$ )  
ογκομετρείται από ισχυρό οξύ  
π.χ. HCl



2 ισοδύναμα  
σημεία