

ΟΞΕΑ – ΒΑΣΕΙΣ – ΑΛΑΤΑ

ΔΙΕΥΚΡΗΝΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Από τους ηλεκτρολύτες, ομοιοπολικές ενώσεις είναι:

- Οι βάσεις των αμετάλλων [NH_3 και αμίνες RNH_2]
- Τα οξέα [ανόργανα (HxA) και οργανικά (RCOOH)]
- Οξέα - Βάσεις κατά Arrhenius:

Σύμφωνα με τον Arrhenius:

- **Οξέα είναι** οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν ιόντα H^+ .
- **Βάσεις οι ενώσεις** που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν ιόντα OH^- .
- **Εξουδετέρωση είναι** κάθε αντίδραση της μορφής: $\text{οξύ} + \text{βάση} \rightarrow \text{αλάτι} + \text{νερό}$.

Παρατήρηση: Το βασικό μειονέκτημα της θεωρίας του Arrhenius είναι ότι αναφέρεται μόνο σε υδατικά

Οξέα - Βάσεις κατά Bronsted – Lowry (B-L):

Η θεωρία B – L είναι γενικότερη από την θεωρία Arrhenius και καλύπτει όλους τους διαλύτες και όχι μόνο το νερό. Επίσης ερμηνεύει όλες τις αντιδράσεις στις οποίες μεταφέρεται κατιόν H^+ .

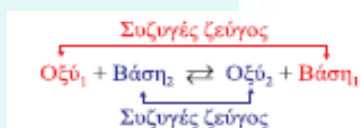
Οι βασικές αρχές της θεωρίας αυτής είναι:

- Οξύ:** είναι κάθε ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή παραπάνω πρωτόνια (H^+).
- Βάση:** είναι κάθε ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή παραπάνω πρωτόνια (H^+).
- Ο **όξινο χαρακτήρας** ενός οξέος **εκδηλώνεται μόνο** με την παρουσία μιας βάσης και ο **βασικός χαρακτήρας** μιας βάσης μόνο παρουσία ενός οξέος.
- Συζυγές ζεύγος αποτελούν ένα οξύ και μία βάση που διαφέρουν κατά ένα πρωτόνιο
Το ζεύγος HA και A^- είναι ένα συζυγές ζεύγος.

Όταν μια βάση δεχτεί H^+ το σώμα που σχηματίζεται είναι το συζυγές της οξύ, σύμφωνα με το γενικό σχήμα.

Η βάση B είναι η συζυγής βάση του HB^+ και αντίστοιχα το οξύ HB^+ είναι το συζυγές οξύ της B. Το ζεύγος HB^+ και B είναι ένα συζυγές ζεύγος.

Κάθε ισορροπία ανάμεσα σε ένα οξύ, μία βάση και τα συζυγή τους σώματα, δηλαδή, κάθε αμφίδρομη αντίδραση της μορφής:

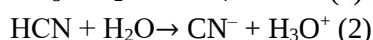
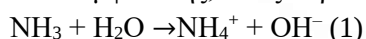


είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση που παράγονται το ασθενότερο οξύ και η ασθενέστερη βάση. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ασθενέστεροι ηλεκτρολύτες έχουν μικρότερη τάση να αντιδράσουν δίνοντας ή παίρνοντας H^+ , άρα είναι σταθερότεροι.

• **Αμφιπρωτικές ουσίες ή αμφολύτες:** Είναι οι ουσίες που άλλοτε δίνουν H^+ και δρουν σαν οξέα και άλλοτε δέχονται H^+ και δρουν σαν βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν.

Παράδειγμα:

Το H_2O είναι αμφολύτης, όπως παρατηρούμε στις παρακάτω αντιδράσεις:



Στην αντίδραση (1) το H_2O δρα ως οξύ και δίνει ένα πρωτόνιο (H^+) στην NH_3 .

Στην αντίδραση (2) το H_2O δρα σαν βάση και δέχεται ένα πρωτόνιο (H^+) από το HCN .

Σύμφωνα με τη θεωρία B – L, εξουδετέρωση είναι κάθε αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου και έχει γενικά τη μορφή: $\text{Οξύ}_1 + \text{Βάση}_2 \rightarrow \text{Οξύ}_2 + \text{Βάση}_1$

Παρατήρηση: Από την μελέτη των ορισμών κατά B - L προκύπτουν μερικά ακόμη χρήσιμα συμπεράσματα:

- Εκτός από ουδέτερα μόρια μπορεί να είναι οξέα ή βάσεις και ιόντα. π.χ. CN^- , NH_4^+ ...
- Συνήθως τα **ανιόντα που δεν περιέχουν υδρογόνο δρουν σαν βάσεις** π.χ. Cl^- , CN^- , S^{2-}
Συνήθως τα **κατιόντα που περιέχουν υδρογόνο δρουν σαν οξέα**. π.χ. NH_4^+ , H_3O^+ ...
Συνήθως τα **ανιόντα που περιέχουν υδρογόνο είναι αμφολύτες**. π.χ. HS^- , HCO_3^- ...
- Ενα σώμα που είναι συνήθως οξύ σε διαλύτη νερό, μπορεί να δράσει και σαν βάση, αν διαλυθεί σε ισχυρότερο οξύ.
π.χ. Το CH_3COOH που συμπεριφέρεται ως οξύ όταν διαλύεται στο νερό, αν διαλυθεί σε H_2SO_4 συμπεριφέρεται ως βάση.

• Χημικές εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού οξέων - βάσεων:

α. Ισχυροί ηλεκτρολύτες: Ισχυροί ονομάζονται οι ηλεκτρολύτες, οι οποίοι **παθαίνουν πλήρη διάσταση ή ιοντισμό**, δηλαδή όλη η αρχική ποσότητα του ηλεκτρολύτη βρίσκεται στο διάλυμα σε **μορφή ιόντων**. Ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι οι **ιοντικές ενώσεις** που παθαίνουν **διάσταση**, δηλαδή:

- Τα **υδροξείδια των μετάλλων** (KOH , NaOH , Ca(OH)_2 , ...)
- Τα **άλατα** που διαλύονται στο νερό (NaCl , KCl , RCOONa , ...)
- Μερικά οξέα που είναι **ομοιοπολικές ενώσεις** αλλά ιοντίζονται πλήρως.

Ισχυρά οξέα είναι τα: HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (1ο στάδιο ιοντισμού).

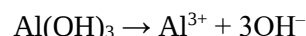
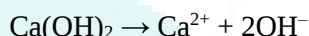
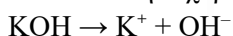
Στην διάσταση των βάσεων και των αλάτων δεν αναγράφεται το νερό στη χημική εξίσωση.

Στη χημική εξίσωση του ιοντισμού των οξέων γράφουμε το νερό στα αντιδρώντα, ενώ στα προϊόντα σχηματίζεται οξόνιο (H_3O^+).

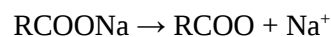
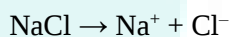
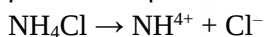
Σε όλες τις περιπτώσεις ιοντισμού ή διάστασης **ισχυρών ηλεκτρολυτών**, οι **αντιδράσεις** είναι **μονόδρομες**

Παράδειγμα:

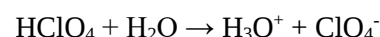
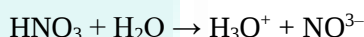
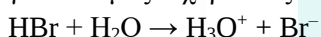
α. Διάσταση ισχυρών βάσεων:



β. Διάσταση αλάτων:



γ. Ιοντισμός ισχυρών οξέων:



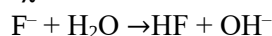
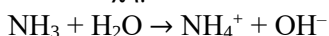
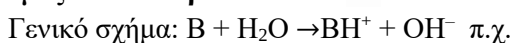
β. Ασθενείς ηλεκτρολύτες: Ασθενείς ονομάζονται οι ηλεκτρολύτες, οι οποίοι **παθαίνουν μερικό ιοντισμό**, δηλαδή **στα διαλύματα τους συνυπάρχουν ιόντα και αδιάστατα μόρια**. Οι ασθενείς ηλεκτρολύτες είναι ομοιοπολικές ενώσεις και τα ιόντα που δίνουν δημιουργούνται, κατά την διάλυσή τους, με την επίδραση του H_2O . Ασθενείς ηλεκτρολύτες είναι:

- Οι βάσεις: NH_3 , RNH_2 (αμίνες)
- Τα οξέα: HCN , HF , HA (γενικός τύπος)
- Όλα τα οργανικά οξέα: RCOOH , π.χ. CH_3COOH

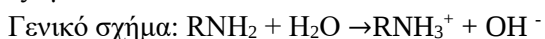
Κάθε ιοντισμός ασθενούς μονοπρωτικού ηλεκτρολύτη, που ιοντίζεται σε ένα στάδιο περιγράφεται από αμφίδρομη χημική αντίδραση του ηλεκτρολύτη με το νερό.

Παράδειγμα:

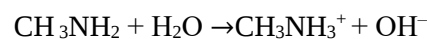
α. Ιοντισμός ασθενών βάσεων:

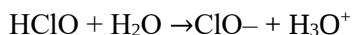
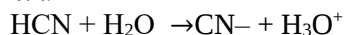
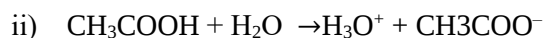
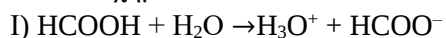


Ιοντισμός αμινών:



π.χ.

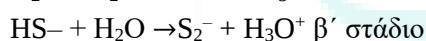
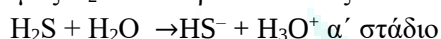
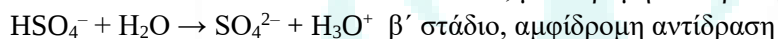
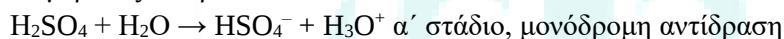


β. Ιοντισμός ασθενών οξέων:Γενικό σχήμα: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ **Ιοντισμός οργανικών οξέων:**Γενικό σχήμα: $\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 

Παρατήρηση: Αν μας δοθεί κάποιο οξύ ή βάση με πολύπλοκο τύπο το συμβολίζουμε με τον αντίστοιχο γενικό τύπο (HA ή B αντίστοιχα).

π.χ. Ο ιοντισμός του οξέος $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ μπορεί να γραφεί: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ με A: $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$

- **Διπρωτικά οξέα:** Χαρακτηρίζονται τα οξέα που ιοντίζονται σε 2 στάδια, έχουν δηλαδή μορφή H_2A .

Παράδειγμα:α. Ιοντισμός H_2S : Το υδρόθειο ιοντίζεται σε 2 στάδια:β. Ιοντισμός H_2SO_4 : Το H_2SO_4 είναι ειδική περίπτωση γιατί ιοντίζεται πλήρως στο α' στάδιο και μερικώς στο β' στάδιο:**Παρατήρηση:**Οξέα τα οποία ιοντίζονται σε 3 στάδια χαρακτηρίζονται ως τριπρωτικά. π.χ. Ο ιοντισμός του H_3PO_4 :

- **Ισχύς ασθενών ηλεκτρολυτών:** Η ισχύς των ηλεκτρολυτών είναι μία γενική έκφραση της ικανότητας των ηλεκτρολυτών να διίστανται ή να ιοντίζονται πλήρως ή μερικώς. Όσο περισσότερα ιόντα δίνει ένας ασθενής ηλεκτρολύτης σε ορισμένο διαλύτη, για ορισμένη συγκέντρωση και θερμοκρασία, τόσο ισχυρότερος θεωρείται. Άρα, **ισχυρότερος είναι ο ηλεκτρολύτης αυτός του οποίου η αντίδραση ιοντισμού είναι περισσότερο μετατοπισμένη δεξιά.**

Μέτρο της ισχύος των ασθενών ηλεκτρολυτών είναι:

- Ο βαθμός ιοντισμού α, για οξέα και βάσεις.

- Η σταθερά ιοντισμού K_a (για τα οξέα) ή K_b (για τις βάσεις).

- Βαθμός ιοντισμού α: Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό). Για ασθενή οξέα ή βάσεις, ο βαθμός ιοντισμού υπολογίζεται

$$\text{από τις σχέσεις: } \alpha \equiv \frac{n_{\text{ιοντίζεται}}}{n_{\text{αρχικά}}} \text{ ή } \alpha \equiv \frac{c_{\text{ιοντίζεται}}}{c_{\text{αρχικά}}}.$$

Στους ασθενείς ηλεκτρολύτες ο βαθμός ιοντισμού παίρνει τιμές από μηδέν μέχρι ένα, δηλαδή: $0 < \alpha < 1$

Παρατήρηση:

Η τιμή του βαθμού ιοντισμού για τους ισχυρούς ηλεκτρολύτες είναι πάντα ίση με ένα ($\alpha = 1$), γιατί ιοντίζεται όλη η ποσότητα του ηλεκτρολύτη.

- **Από τι εξαρτάται ο βαθμός ιοντισμού;** Ο βαθμός ιοντισμού για ασθενείς ηλεκτρολύτες εξαρτάται από:

α. Τη φύση του ηλεκτρολύτη.

β. Τη φύση του διαλύτη: Ορισμένος ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ισχυρός ή ασθενής ανάλογα με τον διαλύτη.

- π.χ: Το CH_3COOH ιοντίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό αν διαλυθεί σε NH_3 , παρά όταν διαλυθεί σε νερό.
- γ. Τη θερμοκρασία T: Επειδή ο **ιοντισμός** είναι **ενδόθερμη** αντίδραση με **αύξηση** της **θερμοκρασίας** η συγκέντρωση των ιόντων **αυξάνεται** γιατί η ιοντική ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά, άρα ο **βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται**.
- δ. την αρχική συγκέντρωση C του ηλεκτρολύτη: Όσο **μεγαλύτερη** είναι η **αρχική** συγκέντρωση του διαλύτη, τόσο **μικρότερος** είναι ο βαθμός ιοντισμού και αντίστροφα.
- ε. Την παρουσία κοινού ιόντος στο διάλυμα: Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη μειώνεται όταν στο διάλυμα υπάρχει και δεύτερος ηλεκτρολύτης που δίνει κάποιο κοινό ιόν με τον πρώτο.
- π.χ. Ο βαθμός ιοντισμού του HCN μειώνεται όταν στο διάλυμα υπάρχει και KCN , γιατί δίνει και αυτό ιόντα CN^- .

Παρατήρηση: Το παραπάνω αποδεικνύεται από το νόμο αραιώσης του Ostwald.

Για να συγκρίνουμε την ισχύ δύο ηλεκτρολυτών, με βάση το βαθμό ιοντισμού, πρέπει οι δύο ηλεκτρολύτες:

- Να βρίσκονται στον **ίδιο διαλύτη**, με την **ίδια αρχική συγκέντρωση**.
- Στις **ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας**.
- Να **μην υπάρχει παρουσία κοινού ιόντος**.

Όταν ισχύουν τα παραπάνω, ισχυρότερος είναι ο ηλεκτρολύτης που έχει μεγαλύτερη τιμή βαθμού ιοντισμού.

Ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι οι βάσεις των δραστικών μετάλλων, τα άλατα που διαλύονται στο νερό και τα οξέα $\text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$ στο πρώτο στάδιο ιοντισμού $> \text{HNO}_3$.

ΠΡΟΣΟΧΗ

i) Από ποιούς παράγοντες καθορίζεται η ισχύς ενός οξέος;

Είδαμε σε προηγούμενη ενότητα ότι δεν είναι όλα τα οξέα το ίδιο ισχυρά και μέτρο της ισχύος τους είναι η σταθερά ιοντισμού. Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται από το πόσο εύκολα απομακρύνεται το πρωτόνιο από το δεσμό $\text{H}-\text{X}$ του οξέος. Σε πρώτο επίπεδο, η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και συγκεκριμένα: α) από την ηλεκτραρνητικότητα και β) το μέγεθος αυτού. Σε δεύτερο επίπεδο εξαρτάται από την επίδραση ατόμων ή ομάδων που είναι γειτονικές στο δεσμό $\text{H}-\text{X}$.

ii) Πως μεταβάλλεται η ισχύς των οξέων και των βάσεων που σχηματίζουν τα στοιχεία μιας περιόδου;

Για μια δεδομένη περίοδο του περιοδικού πίνακα τον κύριο ρόλο στην ισχύ των ηλεκτρολυτών παίζει η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου που συγκρατεί το υδρογόνο (αφού το μέγεθος των στοιχείων δεν μεταβάλλεται σημαντικά). Έτσι σε μια περίοδο, η ισχύς των οξέων (δηλαδή των υδρογονούχων ομοιοπολικών ενώσεων των στοιχείων αυτής της περιόδου) αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου X που ενώνεται με το H. Αυτό συμβαίνει επειδή όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο X, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού $\text{H}-\text{X}$, διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+ .

Για παράδειγμα, αν θεωρήσουμε τη δεύτερη περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά: $\text{H}-\text{CH}_3 < \text{H}-\text{NH}_2 < \text{H}-\text{OH} < \text{H}-\text{F}$.

Με ανάλογο σκεπτικό ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων μιας περιόδου θα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά.

iii) Πως μεταβάλλεται η ισχύς των οξέων και των βάσεων που σχηματίζουν τα στοιχεία μιας ομάδας;

Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, τον κύριο ρόλο στην ισχύ των ηλεκτρολυτών παίζει η ατομική ακτίνα του ατόμου που συγκρατεί το υδρογόνο. Έτσι, σε μια ομάδα η ισχύς των οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου X που ενώνεται με το H. Αυτό δικαιολογείται επειδή καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του X, ο δεσμός $\text{H}-\text{X}$ εξασθενεί, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+ .

Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί τη σειρά: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

Με ανάλογο σκεπτικό ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων μιας περιόδου θα αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω.

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων των στοιχείων της 15^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

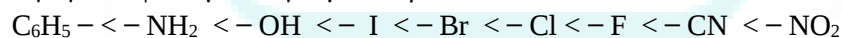
Παρατήρηση: Σωστότερη διατύπωση είναι η εξής: Καθώς με αυτή τη σειρά αυξάνεται η ικανότητα των στοιχείων να δεσμεύσουν ένα H^+ .

iv) Τι είναι το επαγωγικό φαινόμενο;

Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο. Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.

v) Τι είναι το -I επαγωγικό φαινόμενο και πώς επηρεάζει την ισχύ των οξέων;

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια (είναι πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα π.χ. αλογόνα, ή είναι ομάδες που περιέχουν πολύ ηλεκτραρνητικά άτομα π.χ. $-\text{NO}_2$) προκαλούν το -I επαγωγικό φαινόμενο. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



Η παρουσία ατόμου ή ομάδας με -I επαγωγικό φαινόμενο κοντά στο δεσμό $\text{H}-\text{X}$ τον πολώνει εντονότερα, με αποτέλεσμα να αποσπάται ευκολότερα το H^+ , δηλαδή αυξάνει την ισχύ του οξέος.

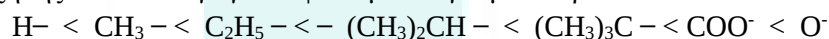
***** Όσο ισχυρότερο -I έχει ένας υποκαταστάτης, τόσο περισσότερο αυξάνεται η ισχύ των οξέων*****

Για παράδειγμα ας συγκρίνουμε τα οξέα HClO (με συντακτικό τύπο $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$) και HIO (με συντακτικό τύπο $\text{H}-\text{O}-\text{I}$), στα οποία το υδρογόνο ενώνεται με το ίδιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το οξυγόνο. Όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί, στο μόριο του HClO , το άτομο του χλωρίου, ως πιο ηλεκτραρνητικό, θα έλκει τα ηλεκτρόνια περισσότερο απ' ό,τι το άτομο του ιωδίου στο μόριο του HIO . Αυτό θα έχει ως συνέπεια

να ενισχύεται η πόλωση του δεσμού $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{O}}$, άρα να εξασθενεί περαιτέρω ο δεσμός υδρογόνου-οξυγόνου και το άτομο του υδρογόνου να αποσπάται ευκολότερα ως H^+ . Γι' αυτό, το HClO είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO .

vi) Τι είναι +I επαγωγικό φαινόμενο και πώς επηρεάζει την ισχύ των βάσεων;

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια, όπως μέταλλα, αλκύλια, $-\text{COO}^-$, $-\text{O}^-$, προκαλούν το +I επαγωγικό φαινόμενο. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



Το +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει πρωτόνια (H^+), οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.

***** Όσο ισχυρότερο +I έχει ένας υποκαταστάτης, τόσο περισσότερο αυξάνεται η βασικότητα των ενώσεων.*****

Για παράδειγμα ας συγκρίνουμε τις βάσεις μεθυλαμίνη CH_3NH_2 (CH_3-NH_2) και αμμωνία NH_3 ($\text{H}-\text{NH}_2$). Η παρουσία του υποκαταστάτη CH_3- που απωθεί ηλεκτρόνια ισχυρότερα από το $\text{H}-$ θα έχει ως συνέπεια την αύξηση του αρνητικού φορτίου στο άτομο του αζώτου, το οποίο θα έλκει πιο έντονα τα κατιόντα υδρογόνου με αποτέλεσμα την αύξηση της ισχύος της βάσης. Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3 .

Παρατηρήσεις:

1) Εύλογο είναι ότι το -I επαγωγικό φαινόμενο μειώνει την ισχύ των βάσεων. Αντίστοιχα, το +I μειώνει την ισχύ των οξέων. Γενικά όταν η παρουσία ένας υποκαταστάτη ενισχύει την ισχύ των οξέων τότε μειώνει την ισχύ των βάσεων και αντιστρόφως.

2) Σε ασκήσεις όπου ζητείται σύγκριση οξέων ή βάσεων που είναι σε ιοντική μορφή, μερικές φορές είναι ευκολότερο να μελετάμε το αντίστοιχο ουδέτερο μόριο συζυγούς οξέος ή βάσεως και να κάνουμε αναγωγή στο συζυγές ιόν.

Ιοντισμός του νερού: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Στην παραπάνω αντίδραση που ονομάζεται και αυτοϊοντισμός του νερού, το ένα μόριο του νερού δρα ως οξύ και το άλλο ως βάση.

Η σταθερά ισορροπίας για τον ιοντισμό του νερού είναι: $K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$

Η σταθερά K_w που ονομάζεται σταθερά ιοντισμού ή γινόμενο ιόντων του νερού και δίνεται από τη σχέση:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Η σταθερά K_w έχει μονάδες M^2 , οι οποίες όμως παραλείπονται χάριν ευκολίας.

• Σχέση K_w - K_c :

Για τη χημική ισορροπία $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ η σταθερά χημικής ισορροπίας K_c δίνεται από τη σχέση: $K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5\text{M}$

Αυτό το σταθερό γινόμενο είναι η σταθερά K_w , δηλαδή: $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

Η τιμή της K_w εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, επειδή η αντίδραση **ιοντισμού του νερού** είναι **ενδόθερμη**, **αύξηση της θερμοκρασίας** μετατοπίζει την ισορροπία προς τα **δεξιά**, με αποτέλεσμα η τιμή της K_w να αυξάνεται και αντίστροφα. Στους 25°C ισχύει: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Παρατήρηση: Η σχέση $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ ισχύει σε όλα τα υδατικά διαλύματα και όχι μόνο στο καθαρό νερό.

• Σχέση μεταξύ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ και $[\text{OH}^-]$:

Σε ουδέτερα διαλύματα και στο καθαρό νερό, στους 25°C : Ισχύει $K_w = 10^{-14}$, δηλαδή: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Όμως στο καθαρό νερό $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, συνεπώς: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

Παρατήρηση: Γενικότερα, σε **ουδέτερα διαλύματα** και στο **καθαρό νερό**, **ανεξάρτητα** θερμοκρασίας:

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

Παρατήρηση: Γενικότερα, σε όλα τα **όξινα** διαλύματα, **ανεξάρτητα** θερμοκρασίας: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Γενικότερα, σε όλα τα **βασικά** διαλύματα, **ανεξάρτητα** θερμοκρασίας: $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

Γενικότερα ισχύει: $\text{pX} = -\log X$

$$\text{π.χ. } \text{pK}_w = -\log K_w \quad \text{ή} \quad \text{pK}_a = -\log K_a \quad \text{ή} \quad \text{pK}_b = -\log K_b$$

Όταν η θερμοκρασία είναι διαφορετική από 25°C , τότε ισχύει:

- Σε ουδέτερα διαλύματα $\text{pH} = \text{pK}_w/2$
- Σε όξινα διαλύματα $\text{pH} < \text{pK}_w/2$
- Σε βασικά διαλύματα $\text{pH} > \text{pK}_w/2$

Παράδειγμα: Υδατικό διάλυμα έχει $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6} \text{ M}$. Αν στη θερμοκρασία του διαλύματος $K_w = 10^{-13}$,

α. Να υπολογίσετε τα pH , pOH του διαλύματος.

β. Να εξετάσετε αν το διάλυμα είναι όξινο ή βασικό.

γ. Το διάλυμα βρίσκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη ή μικρότερη των 25°C ;

Λύση

$$\text{α. } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-6} = 6 \quad \text{επίσης } \text{pK}_w = -\log K_w = -\log 10^{-13} = 13$$

$$\text{Ισχύει: } \text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \quad \text{Άρα: } 6 + \text{pOH} = 13 \Leftrightarrow \text{pOH} = 13 - 6 = 7$$

$$\text{β. } \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-7} \text{ M}$$

Παρατηρούμε ότι $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, άρα το διάλυμα είναι όξινο.

γ. Παρατηρούμε ότι η τιμή της K_w είναι μεγαλύτερη στη συγκεκριμένη θερμοκρασία από τη τιμή της K_w στους 25°C ($10^{-13} > 10^{-14}$).

Επειδή η K_w αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, συμπεραίνουμε ότι το διάλυμα βρίσκεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 25°C .

Γενικά, προσθήκη οξέος χωρίς μεταβολή του όγκου σε όξινο διάλυμα ελαττώνει το pH, ενώ προσθήκη βάσης χωρίς μεταβολή του όγκου σε βασικό διάλυμα το αυξάνει.

Ο ιοντισμός του οξέος HA περιγράφεται από τη χημική εξίσωση: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Όμως η $[\text{H}_2\text{O}]$ σε αραιό υδατικό διάλυμα είναι σταθερή και $K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$ ίση με 55,5 M. Συνεπώς, το γινόμενο των K_c και $[\text{H}_2\text{O}]$ είναι σταθερό. Όμως $K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$.

Η τιμή του παραπάνω κλάσματος ονομάζεται σταθερά ιοντισμού του ασθενούς οξέος HA και συμβολίζεται K_a .

$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ Η K_a έχει μονάδες mol/L, οι οποίες όμως παραλείπονται χαριν ευκολίας.

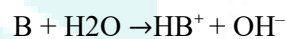
Η τιμή της K_a για ορισμένο οξύ σε υδατικό διάλυμα, **εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία**.

Πιο συγκεκριμένα, επειδή οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι **ενδόθερμες**, αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά, με αποτέλεσμα η τιμή της K_a να αυξάνεται και αντίστροφα. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_a , τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ. πρέπει τα διαλύματά τους να βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία.

Συνεπώς, όταν θέλουμε να συγκρίνουμε την ισχύ δύο ασθενών οξέων, **ισχυρότερο** είναι αυτό που έχει **μεγαλύτερη τιμή K_a σε ορισμένη θερμοκρασία**

• Σταθερά ιοντισμού K_b ασθενούς βάσης:

Ο ιοντισμός ασθενούς μονόξινης βάσης περιγράφεται από τη χημική εξίσωση: $K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$



Παρατήρηση: Για τα υδατικά διαλύματα **ισχυρών** οξέων και βάσεων ισχύουν τα παρακάτω:

- Η αντίδραση διάστασης ή ιοντισμού είναι **μονόδρομη**.
- Η τιμή του βαθμού ιοντισμού είναι $\alpha=1$ και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, της αρχικής συγκέντρωσης ή της ύπαρξης κοινού ιόντος.
- Δεν αποκαθίσταται η χημική ισορροπία, άρα δεν ορίζονται οι σταθερές K_a , K_b .

• Απόδειξη του νόμου αραιώσης του Ostwald:

Αντίδραση:	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$		
Αρχικά:	cM		
Ιοντίζονται • Παράγονται:	-αcM	+αcM	+αcM
Κατάσταση ισορροπίας:	c·(1-α)M	αcM	αcM

Η ποσότητα του οξέος που ιοντίζεται υπολογίζεται με βάση το βαθμό ιοντισμού, δηλαδή:

$$\alpha = \frac{c_{\text{ιοντίζονται}}}{c} \leftrightarrow c_{\text{ιοντίζονται}} = \alpha c$$

Η σταθερά ιοντισμού του οξέος είναι: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$

Η σχέση $K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ αποτελεί τη μαθηματική έκφραση του νόμου της αραιώσης του Ostwald.

Όταν $\alpha \leq 10^{-1}$ ή $K_a/c \leq 10^{-2}$, θεωρούμε ότι $1-\alpha \approx 1$ και προκύπτει η απλοποιημένη μορφή του νόμου: **$K_a = \alpha^2 c$** (απλοποιημένη μορφή του νόμου)

Παρατήρηση: Η σταθερά ιοντισμού K_a ή K_b μπορεί να εκφραστεί και ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης c του οξέος ή της βάσεως και της συγκέντρωσης x , του οξέος ή της βάσης που ιοντίζεται.

Στην περίπτωση αυτή: $K_a = \frac{x^2}{c-x}$ ή $K_b = \frac{x^2}{c-x}$

Με τις γνωστες προσεγγίσεις: $K_a = \frac{x^2}{c}$ ή $K_b = \frac{x^2}{c}$.

Επιλύοντας την απλοποιημένη μορφή $K_a = a^2/c$ ή $K_b = a^2/c$ του νόμου του Ostwald ως προς a , έχουμε:

$$a = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad \text{ή} \quad a = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις φαίνεται ότι ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ή ασθενούς μονόξινης βάσης εξαρτάται από:

α. Τη σταθερά ιοντισμού, άρα και από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή των K_a , K_b αυξάνεται, άρα και η τιμή του a αυξάνεται και αντίστροφα.

β. Από την αρχική συγκέντρωση c του ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της c . Άρα:

- Με **αραίωση** του διαλύματος η αρχική συγκέντρωση μειώνεται και ο **βαθμός ιοντισμού αυξάνεται**.
- Με **συμπύκνωση** του διαλύματος η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται και ο **βαθμός ιοντισμού μειώνεται**.

Επιλύοντας την απλοποιημένη μορφή, $K_a = \frac{x^2}{c}$ ή $K_b = \frac{x^2}{c}$, του νόμου του Ostwald ως προς x , έχουμε:

$$x = \sqrt{K_a c} \quad \text{ή} \quad x = \sqrt{K_b c}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις φαίνεται ότι η συγκέντρωση του ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ή της ασθενούς μονόξινης βάσης που ιοντίζεται εξαρτάται από:

α. Τη σταθερά ιοντισμού, άρα και από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή των K_a , K_b αυξάνεται, άρα και η τιμή της x αυξάνεται και αντίστροφα.

β. Από την αρχική συγκέντρωση c του ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της c . Άρα:

- Με αραίωση του διαλύματος η αρχική συγκέντρωση μειώνεται και η x μειώνεται.

• Πότε δεν ισχύει ο νόμος του Ostwald; Ο νόμος του Ostwald δεν ισχύει στις παρακάτω περιπτώσεις:

- Σε διαλύματα που περιέχουν **ισχυρούς** ηλεκτρολύτες.
- Σε **πολυπρωτικούς** ηλεκτρολύτες.
- Όταν έχουμε επίδραση **κοινού ιόντος**

Η σχέση που συνδέει την K_a οξέος και την K_b της συζυγούς βάσης:

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{ή} \quad K_a \cdot K_b = K_w$$

Όσο ισχυρότερο είναι ένα ασθενές οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και αντίστροφα

Παρατήρηση: α. Ουσίες με τιμή K_a μικρότερη του 10^{-14} δεν αντιδρούν με το νερό.

π.χ. Η μεθανόλη (CH_3OH), που έχει $K_a = 3,2 \cdot 10^{-16}$, στους 25°C , δεν αντιδρά με το νερό.

β. Ιόντα με τιμή K_b μικρότερη του 10^{-14} δεν αντιδρούν με το νερό.

π.χ. Το νιτρικό ανιόν (NO_3^-), που έχει $K_b = 3 \cdot 10^{-16}$, στους 25°C , δεν αντιδρά με το νερό.

Τα ιόντα αυτά είναι συζυγείς βάσεις ισχυρών οξέων.

• **Διαλύματα αλάτων:** Τα **άλατα** στα **υδατικά** τους **διαλύματα** **διίστανται** **πλήρως**, γιατί είναι **ιοντικές ενώσεις**.

Το **pH** των διαλυμάτων αυτών **καθορίζεται** από το **ión** ή τα **iónτα** του **άλατος** που αντιδρούν με το νερό, δηλαδή **υδρολύονται**. Γενικά, ένα **ión** αντιδρά με το νερό όταν είναι συζυγές ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης, ενώ όταν είναι συζυγές ισχυρού ηλεκτρολύτη δεν **ιοντίζεται**. Με βάση τα παραπάνω, τα **άλατα** **χωρίζονται** στις παρακάτω **κατηγορίες**:

α. Άλατα των οποίων **κανένα ίόν** δεν αντιδρά με το **νερό**:

Τέτοια **άλατα** είναι αυτά που προκύπτουν από την εξουδετέρωση ισχυρών οξέων με ισχυρές βάσεις.

Τα υδατικά τους διαλύματα είναι ουδέτερα και έχουν **pH=7** στους 25 °C, γιατί το pH καθορίζεται μόνο από τον ιοντισμό του νερού.

β. Άλατα των οποίων το **ανιόν αντιδρά** με το **νερό**:

Τέτοια **άλατα** είναι τα **κυανιούχα**, **φθοριούχα**, **οργανικά άλατα** των **αλκαλίων** και των **αλκαλικών γαιών** (NaCN, KF, RCOONa) και **προκύπτουν** από την εξουδετέρωση **ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση**.

Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων αυτών είναι **βασικά**, γιατί το pH τους καθορίζεται από την υδρόλυση των ανιόντων, τα οποία είναι **βάσεις κατά B -L**.

Παράδειγμα : Υδατικό διάλυμα CH₃COONa είναι βασικό και έχει pH > 7 στους 25 °C.

γ. Άλατα των οποίων το **κατιόν αντιδρά** με το **νερό**:

Τέτοια **άλατα** είναι τα **άλατα** του **αμμωνίου** με **ισχυρά οξέα** και τα **άλατα** των **αμινών** με **ισχυρά οξέα** (NH₄NO₃, RNH₃Cl). Τα υδατικά διαλύματα των αλάτων αυτών είναι **όξινα**, γιατί το pH τους καθορίζεται από την υδρόλυση των κατιόντων, τα οποία είναι **οξέα κατά B -L**.

Παράδειγμα : Υδατικό διάλυμα NH₄Cl, είναι όξινο και έχει pH < 7 στους 25 °C.

δ. Άλατα των οποίων **και τα δύο ίοντα αντιδρούν** με το **νερό**:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα **άλατα** που σχηματίζονται από την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος με ασθενή βάση (RCOONH₄, NH₄CN, NH₄F).

Στα διαλύματα αυτά, μπορούμε να προβλέψουμε αν το διάλυμα είναι όξινο ή βασικό, συγκρίνοντας τις τιμές των K_a και K_b, όταν οι συγκεντρώσεις των δύο ιόντων του **άλατος** στο διάλυμα είναι ίσες. Στην περίπτωση αυτή ισχύει:

α. Αν K_a > K_b τότε [H₃O⁺] > [OH⁻], δηλαδή το διάλυμα είναι όξινο με pH < 7, στους 25 °C.

β. Αν K_a = K_b τότε [H₃O⁺] = [OH⁻], δηλαδή το διάλυμα είναι ουδέτερο με pH = 7, στους 25 °C.

γ. Αν K_a < K_b τότε [H₃O⁺] < [OH⁻], δηλαδή το διάλυμα είναι βασικό με pH > 7, στους 25 °C.

• **Επίδραση κοινού ιόντος (Ε. Κ. Ι.) :**

Όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη, προστεθεί και άλλος ηλεκτρολύτης (συνήθως ισχυρός) που έχει κάποιο κοινό **ión** με τον ασθενή, έχουμε το φαινόμενο της (Ε. Κ. Ι) και συμβαίνουν τα εξής:

α. Η **ισορροπία ιοντισμού** του ασθενούς ηλεκτρολύτη **μετατοπίζεται αριστερά**, από την αρχή Le Chatellier, επειδή αυξάνεται η συγκέντρωση του κοινού ιόντος στο β' μέλος.

β. Ο βαθμός ιοντισμού **α του ασθενούς ηλεκτρολύτη μειώνεται**, γιατί μειώνεται η συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη που ιοντίζεται, λόγω της μετατόπισης της ισορροπίας αριστερά.

Επίσης ισχύουν:

• Για σταθερή θερμοκρασία: Η σταθερά K_a ή K_b του ασθενούς ηλεκτρολύτη δεν αλλάζει, γιατί εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.

• Η ολική συγκέντρωση του κοινού ιόντος αυξάνεται στο διάλυμα, ενώ η συγκέντρωση του μη κοινού ιόντος, που δίνει ο ασθενής ηλεκτρολύτης, μειώνεται.

• Το pH του διαλύματος του ασθενούς ηλεκτρολύτη μεταβάλλεται ανάλογα με το αν ο δεύτερος ηλεκτρολύτης που προσθέτουμε είναι οξύ ή βάση.

Ισχύουν γενικά:

1. Προσθήκη οξέος συνεπάγεται μείωση pH

2. Προσθήκη βάσης συνεπάγεται αύξηση pH.

Παρατήρηση: Όταν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν ένα κοινό ιόν, η συγκέντρωση του κοινού ιόντος που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες είναι μία. Η **συγκέντρωση** αυτή **υπολογίζεται** αν προσθέσουμε όλες τις συγκεντρώσεις του κοινού ιόντος στο διάλυμα, από όπου και αν αυτές προέρχονται.

Οι κυριότερες περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος παρατηρούνται σε διαλύματα που περιέχουν:

- Ασθενές οξύ - Ισχυρό οξύ
- Ασθενές οξύ - Άλας του ασθενούς οξέος
- Ασθενής βάση - Ισχυρή βάση
- Ασθενής βάση - Άλας ασθενούς βάσης

Παράδειγμα: Σε υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA προσθέτουμε: α. Στερεό αλάτι KA β. Αέριο HCl

Τι θα συμβεί στο βαθμό ιοντισμού του HA και στο pH του διαλύματος αν οι παραπάνω προσθήκες γίνονται χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας;

Λύση

α. Στο υδατικό διάλυμα έχουμε ιοντισμό του οξέος και διάσταση του άλατος:



Έχουμε επίδραση κοινού ιόντος, λόγω των ιόντων A^- που παράγονται από τη διάσταση του KA. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ισορροπία ιοντισμού του HA να μετατοπίζεται προς τα αριστερά, λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του A^- . Συνεπώς:

- Ο βαθμός ιοντισμού του HA ελαττώνεται.
- Η συγκέντρωση των H_3O^+ μειώνεται, με αποτέλεσμα το pH του διαλύματος να αυξάνεται.

Παρατήρηση: α. Η Kc του HA δεν μεταβάλλεται, γιατί η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

β. Η μεταβολή του pH μπορεί να εξηγηθεί και με άλλο τρόπο. Κατά την προσθήκη KA, το pH του διαλύματος αυξάνεται, γιατί έχουμε προσθήκη ποσότητας A^- , που είναι βάση κατά B - L, ενώ κατά την προσθήκη HCl το pH του διαλύματος μειώνεται, γιατί το HCl είναι οξύ κατά B - L.

Παρατήρηση: Παρατηρούμε ότι με την επίδραση κοινού ιόντος:

- α. Η συγκέντρωση των A^- αυξάνεται.
- β. Η ισορροπία ιοντισμού του HA μετατοπίζεται προς τα αριστερά.
- γ. Η συγκέντρωση των H_3O^+ ελαττώνεται.
- δ. Το pH του διαλύματος αυξάνεται.

Παράδειγμα: Σε υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης NH_3 προσθέτουμε: α. Στερεό NH_4Cl β. Στερεό KOH

Τι θα συμβεί στο βαθμό ιοντισμού της NH_3 και στο pH του διαλύματος αν οι παραπάνω προσθήκες γίνονται χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας;

• Ιοντισμός πολυπρωτικών οξέων:

Τα πολυπρωτικά οξέα ιοντίζονται σε περισσότερα από ένα στάδια, τα οποία χαρακτηρίζονται από τις σταθερές ιοντισμού $K_1, K_2, \dots$ Γενικά ισχύει: $K_1 > K_2 > \dots$

Αυτό συμβαίνει γιατί στον πρώτο ιοντισμό τα H^+ απομακρύνονται από ουδέτερο μόριο ενώ στους επόμενους από αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Επίσης στην περίπτωση αυτή έχουμε επίδραση κοινού ιόντος.

Πιο συγκεκριμένα, τα H_3O^+ που παράγονται στον πρώτο ιοντισμό, μετατοπίζουν τις ισορροπίες των υπολοίπων προς τα αριστερά.

• Απόδειξη της σχέσης $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} \quad (1)$

Έστω διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA με συγκέντρωση $c_{\text{οξέος}}$ M και τη συζυγή του βάση A^- με συγκέντρωση $c_{\text{βάσης}}$ M, θα δείξουμε ότι η συγκέντρωση των H_3O^+ δίνεται από τον τύπο: (1) με την προϋπόθεση ότι έχουμε $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{οξέος}}$ και $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{βάσης}}$.

Η αντίδραση ιοντισμού του ΗΑ φαίνεται από τον παρακάτω πίνακα:

Ιοντισμός:	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$		
Αρχικά:	$c_{\text{οξέος}} \text{ M}$		$c_{\text{βάσης}} \text{ M}$
Ιοντίζονται - Παράγονται:	$-x \text{ M}$	$+x \text{ M}$	$+x \text{ M}$
Ισορροπία:	$(c_{\text{οξέος}} - x) \text{ M}$	$x \text{ M}$	$(c_{\text{βάσης}} + x) \text{ M}$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x(c_{\text{βάσης}} + x)}{c_{\text{οξέος}} - x}$$

Επειδή $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{οξέος}}$ και $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{βάσης}}$, θεωρούμε ότι: $c_{\text{οξέος}} - x \approx c_{\text{οξέος}}$ και $c_{\text{βάσης}} + x \approx c_{\text{βάσης}}$.

$$\text{Άρα: } K_a = \frac{x c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}} \leftrightarrow x c_{\text{βάσης}} = K_a \cdot c_{\text{οξέος}} \leftrightarrow x = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} \text{ ή } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$$

Με βάση την παραπάνω σχέση προκύπτει η εξίσωση των Henderson -Hasselbalch, με την οποία υπολογίζεται το pH ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Άσκησης όπου έχουμε επίδραση κοινού ιόντος σε διάλυμα που περιέχει ισχυρό και ασθενή ηλεκτρολύτη:

- Γράφουμε τις αντιδράσεις διάστασης ή ιοντισμού των δύο ηλεκτρολυτών και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων που υπάρχουν στο διάλυμα.

- Για τα σώματα που παράγονται και στις δύο αντιδράσεις, υπολογίζουμε τη συνολική συγκέντρωσή τους, αθροίζοντας τις συγκεντρώσεις τους, από την κάθε αντίδραση.

Όταν έχουμε επίδραση κοινού ιόντος, ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη ελαττώνεται πάρα πολύ. Για αυτό τις περισσότερες φορές θεωρούμε ότι:

α. Η συνολική συγκέντρωση του κοινού ιόντος είναι ίση με αυτή που προκύπτει από τον πλήρη ιοντισμό ή διάσταση του ισχυρού ηλεκτρολύτη.

β. Η συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη στην ισορροπία είναι ίση με την αρχική.

Οι παραπάνω προσεγγίσεις ισχύουν όταν για τον ασθενή ηλεκτρολύτη: $\alpha \leq 0,1$ ή $K_a/c \leq 0,01$.

- Τις ολικές συγκεντρώσεις που υπολογίσαμε, τις αντικαθιστούμε στις εκφράσεις της σταθεράς ιοντισμού και λύνοντας τις εξισώσεις, υπολογίζουμε τα ζητούμενα της άσκησης.

Σε διαλύματα στα οποία έχουμε **επίδραση κοινού ιόντος**, δεν εφαρμόζεται ο νόμος αραίωσης του Ostwald.

Άσκησης όπου έχουμε διαλύματα που περιέχουν δύο ασθενή οξέα ή δύο ασθενείς βάσεις:

Στην περίπτωση αυτή έχουμε αμοιβαία επίδραση κοινού ιόντος.

- Γράφουμε τις αντιδράσεις ιοντισμού των δύο ηλεκτρολυτών και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων που υπάρχουν στο διάλυμα.

- Η συνολική συγκέντρωση των H_3O^+ ή OH^- υπολογίζεται αν αθροίσουμε τις επιμέρους συγκεντρώσεις κάθε ιοντισμού.

- Οι συγκεντρώσεις των οξέων ή των βάσεων στην ισορροπία, θεωρούνται ίσες με τις αρχικές, γιατί λόγω επίδρασης κοινού ιόντος ο βαθμός ιοντισμού των ηλεκτρολυτών ελαττώνεται.

- Τις συγκεντρώσεις που υπολογίσαμε τις τοποθετούμε στις σταθερές ιοντισμού των ηλεκτρολυτών και επιλύοντας το σύστημα που προκύπτει, υπολογίζουμε ότι ζητείται από την άσκηση.

Άσκησης όπου έχουμε ανάμειξη διαλυμάτων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι δεν αντιδρούν μεταξύ τους:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι αναμίξεις διαλυμάτων:

βάση₁ + βάση₂, οξύ₁ + οξύ₂, οξύ + συζυγής του βάση, βάση + συζυγής της οξύ.

- Υπολογίζουμε τα mol κάθε ηλεκτρολύτη στα αρχικά διαλύματα.

- Διαιρώντας τα mol κάθε ηλεκτρολύτη με τον όγκο του διαλύματος που προκύπτει, υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις τους στο τελικό διάλυμα.

- Αφού υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα, εργαζόμαστε σύμφωνα με **τη μέθοδο 1 ή μέθοδο 2**, ανάλογα με το είδος των ηλεκτρολυτών.

Ασκήσεις όπου έχουμε ανάμειξη διαλυμάτων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι αντιδρούν μεταξύ τους ή προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα, η οποία αντιδρά με τη διαλυμένη ουσία:

- Υπολογίζουμε τα mol κάθε ηλεκτρολύτη, πριν την αντίδραση.
- Γράφουμε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.
- Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ελέγχουμε αν κάποιο αντιδρών βρίσκεται σε περίσσεια και στη συνέχεια συμπληρώνουμε τον πίνακα της αντίδρασης.
- Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ουσιών που υπάρχουν μετά το τέλος της αντίδρασης και εργαζόμαστε βάσει προηγούμενων μεθόδων.
- Οι κυριότερες αντιδράσεις μεταξύ ηλεκτρολυτών είναι:
- Αντιδράσεις εξουδετέρωσης: οξύ + βάση → αλάτι + νερό
- Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης: ισχυρό οξύ + αλάτι ασθενούς οξέος → ασθενές οξύ + αλάτι
ισχυρή βάση + αλάτι ασθενούς βάσης → ασθενής βάση + αλάτι

Ρυθμιστικά είναι τα **διαλύματα** που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, κατά την προσθήκη σε αυτά μικρής αλλά όχι αμελητέας ποσότητας ισχυρού οξέος ή βάσης ή όταν υποστούν αραίωση ή συμπύκνωση, σε κάποια όρια. Τα ρυθμιστικά διαλύματα μπορεί να περιέχουν:

- α. ασθενές οξύ και την συζυγή του βάση (HA/A^-) π.χ. HF/F^-
- β. ασθενής βάση και το συζυγές της οξύ (B/BH^+) π.χ. NH_3/NH_4^+

- Υπολογισμός pH - pOH ενός ρυθμιστικού διαλύματος:

Σε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει συζυγές ζεύγος ασθενούς οξέος – συζυγούς ασθενής βάσης, η συγκέντρωση των οξωνίων υπολογίζεται από τη σχέση: $[H_3O^+] = K_a \frac{C_{οξέος}}{C_{βάσης}}$

Λογαριθμίζοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει η εξίσωση Henderson -Hasselbalch, με βάση την οποία υπολογίζουμε το pH του διαλύματος: $pH = pK_a + \log \frac{C_{βάσης}}{C_{οξέος}}$

Σε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει συζυγές ζεύγος ασθενούς βάσης - συζυγούς ασθενούς οξέος, η συγκέντρωση των ανιόντων υδροξειδίου υπολογίζεται από τη σχέση: $[OH^-] = K_b \frac{C_{βάσης}}{C_{οξέος}}$.

Λογαριθμίζοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει η εξίσωση Henderson -Hasselbalch, με βάση την οποία υπολογίζουμε το pOH του διαλύματος: $pOH = pK_b + \log \frac{C_{οξέος}}{C_{βάσης}}$.

Για να εφαρμοστεί η εξίσωση Henderson - Hasselbalch, πρέπει:

α. Για ρυθμιστικά διαλύματα της μορφής HA/A^- , οι συγκεντρώσεις του οξέος και της συζυγούς βάσης, στην κατάσταση ισορροπίας (c_{HA} , c_{A^-}) να είναι περίπου ίσες με τις αρχικές συγκεντρώσεις τους ($[HA]_{αρχικό}$, $[A^-]_{αρχικό}$): $c_{HA} \approx [HA]_{αρχικό}$ και $c_{A^-} \approx [A^-]_{αρχικό}$

β. Για ρυθμιστικά διαλύματα της μορφής B/BH^+ , οι συγκεντρώσεις της βάσης και του συζυγούς οξέος, στην κατάσταση ισορροπίας (c_B , c_{BH^+}) να είναι περίπου ίσες με τις αρχικές συγκεντρώσεις τους ($[B]_{αρχικό}$, $[BH^+]_{αρχικό}$): $c_B \approx [B]_{αρχικό}$ και $c_{BH^+} \approx [BH^+]_{αρχικό}$

Παρατήρηση: Οι παραπάνω προϋποθέσεις ισχύουν όταν η συγκέντρωση του ασθενούς οξέος ή της ασθενής βάσης που ιοντίζονται, είναι αμελητέες σε σχέση με τις αρχικές συγκεντρώσεις.

Αυτό συμβαίνει σχεδόν σε όλα τα ρυθμιστικά διαλύματα, στα οποία έχουμε σχετικά μεγάλες τιμές αρχικών συγκεντρώσεων ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης, γιατί λόγω επίδρασης κοινού ιόντος η συγκέντρωση του οξέος ή της βάσης που ιοντίζεται είναι πολύ μικρή.

- **Είδη ρυθμιστικών διαλυμάτων:**

Στην πράξη, τα ρυθμιστικά διαλύματα μπορεί να περιέχουν:

α. Ένα **ασθενές οξύ** και το **αντίστοιχο άλας**, το οποίο με διάσταση δίνει τη συζυγή βάση του οξέος.

π.χ. Υδατικό διάλυμα που περιέχει RCOOH και RCOOK . Το RCOOK με διάσταση δίνει το RCOO^- , που είναι η συζυγής βάση του RCOOH .

β. Μία **ασθενής βάση** και το **αντίστοιχο άλας**, το οποίο με διάσταση δίνει το συζυγές οξύ της βάσης.

π.χ. Υδατικό διάλυμα που περιέχει NH_3 και NH_4Cl . Το NH_4Cl με διάσταση δίνει το NH_4^+ , που είναι το συζυγές οξύ της NH_3 .

• Τρόποι παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων:

Ρυθμιστικά διαλύματα μπορούν να παρασκευαστούν με τους παρακάτω τρόπους:

α. Με διάλυση των συστατικών τους στο νερό.

π.χ. Αν διαλύσουμε στο νερό κατάλληλες ποσότητες HCOOH και HCOOK , σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το συζυγές ζεύγος $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.

β. Με ανάμιξη υδατικών διαλυμάτων των συστατικών τους.

π.χ. Αν αναμιξουμε κατάλληλες ποσότητες υδατικού διαλύματος NH_3 και NH_4Cl , σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το συζυγές ζεύγος $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

γ. Με μερική εξουδετέρωση.

1. Με μερική εξουδετέρωση **ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση**.

Στην περίπτωση αυτή πρέπει το **ασθενές οξύ** να βρίσκεται σε **περίσσεια**.

π.χ. Αν αντιδράσουν α mol CH_3COOH με β mol NaOH ($\alpha > \beta$),

Παρατηρούμε ότι το διάλυμα περιέχει CH_3COOH και CH_3COONa . Συνεπώς, η μερική εξουδετέρωση περίσσειας CH_3COOH από NaOH , δίνει ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το συζυγές ζεύγος $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

2. Με μερική εξουδετέρωση **ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ**.

Στην περίπτωση αυτή πρέπει η **ασθενής βάση** να βρίσκεται σε **περίσσεια**.

π.χ. Αν αντιδράσουν α mol NH_3 με β mol HCl ($\alpha > \beta$),

Παρατηρούμε ότι το διάλυμα τελικά περιέχει NH_3 και NH_4Cl . Συνεπώς η μερική εξουδετέρωση περίσσειας NH_3 από HCl δίνει ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το συζυγές ζεύγος $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

δ. Με ανάμιξη περίσσειας διαλύματος άλατος ασθενούς οξέος με ισχυρό οξύ.

π.χ. Αν αναμιξουμε α mol CH_3COONa με β mol HCl ($\alpha > \beta$),

ε. Με ανάμιξη περίσσειας διαλύματος άλατος ασθενούς βάσης με ισχυρή βάση.

π.χ. Αν αναμιξουμε α mol NH_4Cl με β mol NaOH ($\alpha > \beta$)

Παρατηρούμε ότι το διάλυμα τελικά περιέχει NH_4Cl και NH_3 . Συνεπώς η αντίδραση περίσσειας NH_4Cl με NaOH δίνει ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το συζυγές ζεύγος $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

Παρατήρηση: Στα παραδείγματα των περιπτώσεων δ και ε, το NaCl δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος, γιατί τα ιόντα Na^+ και Cl^- είναι συζυγή με ισχυρούς ηλεκτρολύτες, συνεπώς δεν αντιδρούν με το νερό.

• **Πως εξηγείται η ρυθμιστική δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων:**

Προσθήκη οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό διάλυμα: Κάθε ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει συζυγές ζεύγος οξέος/βάσης. Η όξινη μορφή αυτού του ζεύγους εξουδετερώνει τις προστιθέμενες βάσεις, ενώ η βασική μορφή τα προστιθέμενα οξέα.

Παράδειγμα: Τι θα συμβεί στη τιμή του pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει NH_3 και NH_4Cl , αν προστεθεί μικρή ποσότητα:

α. Ισχυρού οξέος HCl

β. Ισχυρής βάσης KOH .

Λύση

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το συζυγές ζεύγος $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

α. Το HCl που προσθέτουμε εξουδετερώνεται από την NH_3 : $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

Αν η ποσότητα του HCl που προσθέτουμε, είναι σημαντικά μικρότερη από τη ποσότητα της NH_3 στο διάλυμα, η συγκέντρωση των NH_3 και NH_4^+ δεν μεταβάλλεται σημαντικά, συνεπώς και το πηλίκο $\frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$ ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), δεν θα μεταβληθεί σημαντικά, άρα από την εξίσωση: $\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$ προκύπτει

ότι το pOH άρα και το pH του διαλύματος δεν μεταβάλλονται σημαντικά.

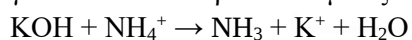
Πρέπει να τονίσουμε ότι το τελικό pH του διαλύματος στην περίπτωση αυτή είναι ελάχιστα μικρότερο από το αρχικό, γιατί έχουμε προσθήκη οξέος. Όμως η μεταβολή είναι πάρα πολύ μικρή, για αυτό θεωρούμε ότι το pH διατηρείται πρακτικά σταθερό.

Παρατήρηση:

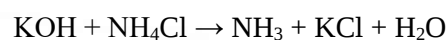
α. Αν τα αρχικά mol HCl δεν είναι σημαντικά λιγότερα από τα mol NH₃, το τελικό διάλυμα δεν είναι ρυθμιστικό. Στην περίπτωση αυτή, το pH του διαλύματος μεταβάλλεται σημαντικά και δεν μπορούμε να το υπολογίσουμε με την εξίσωση Henderson - Hasselbalch.

β. Την αμελητέα μεταβολή του pH μπορούμε να την αιτιολογήσουμε και λέγοντας ότι τα ιόντα H₃O⁺ που προκύπτουν από τον ιοντισμό του HCl, δεσμεύονται πλήρως από την NH₃: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

γ. Το KOH που προσθέτουμε εξουδετερώνεται από το NH₄⁺:



ή



Αν η ποσότητα του KOH που προσθέτουμε, είναι σημαντικά μικρότερη από τη ποσότητα του NH₄⁺ στο διάλυμα, η συγκέντρωση των NH₃ και NH₄⁺ δεν μεταβάλλεται σημαντικά, συνεπώς και το πηλίκο $\frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$ (NH₄⁺)/c_{βάσης} (NH₃), δεν θα μεταβληθεί σημαντικά, άρα από την εξίσωση: $\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$ προκύπτει ότι

το pOH άρα και το pH του διαλύματος δεν μεταβάλλονται σημαντικά.

Πρέπει να τονίσουμε ότι το τελικό pH του διαλύματος στην περίπτωση αυτή είναι ελάχιστα μεγαλύτερο από το αρχικό, γιατί έχουμε προσθήκη βάσης. Όμως η μεταβολή είναι πάρα πολύ μικρή, για αυτό θεωρούμε ότι το pH διατηρείται **πρακτικά σταθερό**.

Παρατήρηση:

α. Αν τα αρχικά mol KOH δεν είναι σημαντικά λιγότερα από τα mol NH₄⁺, το τελικό διάλυμα δεν είναι ρυθμιστικό. Στην περίπτωση αυτή, το pH του διαλύματος μεταβάλλεται σημαντικά και δεν μπορούμε να το υπολογίσουμε με την εξίσωση Henderson - Hasselbalch.

β. Την αμελητέα μεταβολή του pH μπορούμε να την αιτιολογήσουμε και λέγοντας ότι τα ιόντα OH⁻ που προκύπτουν από τη διάσταση του KOH, δεσμεύονται πλήρως από το NH₄⁺: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

• Αραίωση ή συμπύκνωση ρυθμιστικού διαλύματος:

Κατά την αραίωση ή συμπύκνωση ενός ρυθμιστικού διαλύματος σε ορισμένα όρια, οι συγκεντρώσεις του συζυγούς ζεύγους **μεταβάλλονται ανάλογα**, ΔΗΛΑΔΗ π.χ. ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΑ ΔΙΠΛΑΣΙΑΖΟΝΤΑΙ με αποτέλεσμα το πηλίκο τους να παραμένει σταθερό. Συνεπώς, με τη βοήθεια της εξίσωσης Henderson - Hasselbalch, συμπεραίνουμε ότι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος διατηρείται **πρακτικά σταθερό**.

Παρατήρηση: Αν η αραίωση συνεχιστεί σε μεγάλο βαθμό, τότε φτάνουμε στο σημείο να μην ισχύουν οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της εξίσωσης Henderson - Hasselbalch και το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

• Ρυθμιστική ικανότητα:

Δείχνει την αντοχή του ρυθμιστικού διαλύματος στην μεταβολή του pH κατά την προσθήκη σε αυτό οξέος, βάσης ή νερού. Για να έχει το ρυθμιστικό διάλυμα **μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα**, πρέπει να έχει **σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις** και για τα 2 συστατικά του.

• Χρησιμότητα ρυθμιστικών διαλυμάτων:

α. Στα **εργαστήρια** αναλυτικής χημείας: χρησιμοποιούνται για να **ρυθμίζουν** την τιμή του **pH** διαφόρων διαλυμάτων κατά την ποσοτική ανάλυση, για την **βαθμολόγηση πεχαμέτρων**.

β. Στην **βιομηχανία**: πολλές χημικές και **βιοχημικές διεργασίες** που πρέπει να γίνονται σε καθορισμένες τιμές pH γίνονται με χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων (παραγωγή χρωμάτων, λιπασμάτων...)

γ. Στην Ιατρική, **βιολογία** και φαρμακευτική : πολλές αντιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς είναι πολύ ευαίσθητες στις μεταβολές pH, γι' αυτό το pH τους ρυθμίζεται με ρυθμιστικά διαλύματα, π.χ. το πλάσμα του αίματος διατηρεί σταθερό pH $\approx 7,4$ με την βοήθεια ρυθμιστικού διαλύματος $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$.

Δείκτες

Πρωτολυτικοί ή ηλεκτρολυτικοί δείκτες είναι ουσίες των οποίων το **χρώμα αλλάζει** ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται. Οι δείκτες είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα ιόντα που προκύπτουν από τον ιοντισμό τους έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αδιάστατα μόρια.

Έστω ο δείκτης HΔ, με εξίσωση ιοντισμού: $\text{H}\Delta + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \Delta^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Χρώμα 1 Χρώμα 2

Όξινη μορφή Βασική μορφή

Στο συγκεκριμένο δείκτη παρατηρούμε ότι η όξινη μορφή του έχει χρώμα κόκκινο ενώ η βασική του χρώμα μπλέ.

Κατά κανόνα **επικρατεί το χρώμα της μορφής του δείκτη της οποίας η συγκέντρωση είναι τουλάχιστον δέκα φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της άλλης μορφής**. Όταν δεν ισχύει το παραπάνω τότε έχουμε ενδιάμεσο χρώμα.

• Μελέτη αλλαγής χρώματος δείκτη:

Θα μελετήσουμε το χρώμα διαλύματος που περιέχει το δείκτη HΔ όταν έχουμε:

α. προσθήκη οξέος

β. προσθήκη βάσης

α. Με προσθήκη οξέος η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του H_3O^+ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η συγκέντρωση του HΔ να αυξάνεται και να επικρατεί το χρώμα 1 (κόκκινο).

β. Με προσθήκη βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η συγκέντρωση του Δ^- να αυξάνεται και να επικρατεί το χρώμα 2 (μπλέ).

Η σταθερά ιοντισμού του οξέος HΔ είναι: $K_{\alpha\text{H}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]}$

Όπως είπαμε επικρατεί το χρώμα του HΔ όταν: $[\text{H}\Delta] > 10[\Delta^-] \leftrightarrow \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} > 10$

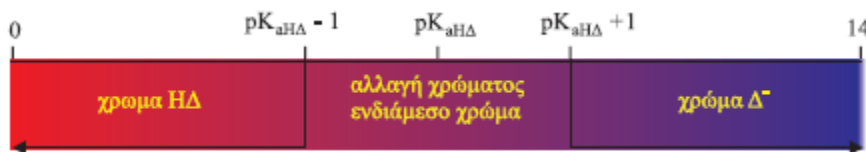
Από την σταθερά ιοντισμού του HΔ έχουμε: $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\alpha\text{H}\Delta}}$ όμως $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} > 10 \leftrightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\alpha\text{H}\Delta}} > 10 \leftrightarrow$

$-\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\alpha\text{H}\Delta}}\right) < -\log 10 \leftrightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - (-\log K_{\alpha\text{H}\Delta}) < -1 \leftrightarrow \text{pH} - \text{p}K_{\alpha\text{H}\Delta} < -1 \leftrightarrow \text{pH} < \text{p}K_{\alpha\text{H}\Delta} - 1$

Συνεπώς το χρώμα του HΔ επικρατεί όταν $\text{pH}_{\text{H}\Delta} < \text{p}K_{\alpha\text{H}\Delta} - 1$.

Αντίστοιχα αποδεικνύεται ότι το χρώμα του Δ^- επικρατεί όταν $\text{pH} > \text{p}K_{\alpha\text{H}\Delta} + 1$.

Όταν το pH είναι μεταξύ $\text{p}K_{\alpha\text{H}\Delta} - 1$ και $\text{p}K_{\alpha\text{H}\Delta} + 1$ τότε το διάλυμα έχει ενδιάμεσο χρώμα.



Παρατήρηση: Τα H_3O^+ που προέρχονται από τον ιοντισμό του δείκτη δεν επηρεάζουν την τιμή του pH του διαλύματος γιατί η ποσότητα του δείκτη που χρησιμοποιούμε είναι ελάχιστη, συνήθως μερικές σταγόνες. Άρα **το pH καθορίζεται από τις υπόλοιπες ουσίες του διαλύματος**.

• Χρήσεις Δεικτών:

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται:

α. Για τον **προσδιορισμό** κατά προσέγγιση του **pH** ενός διαλύματος. Συνήθως χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί, δηλαδή χαρτί εμποτισμένο με μείγμα δεικτών. Από το χρώμα που θα πάρει το χαρτί όταν έρθει σε επαφή με το διάλυμα προσδιορίζεται η περιοχή pH του διαλύματος.

β. Για τον **προσδιορισμό** του **τελικού** και του **ισοδύναμου σημείου** κατά την ογκομετρική μέθοδο.

• **Ογκομέτρηση:** Είναι η διαδικασία κατα την οποία γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

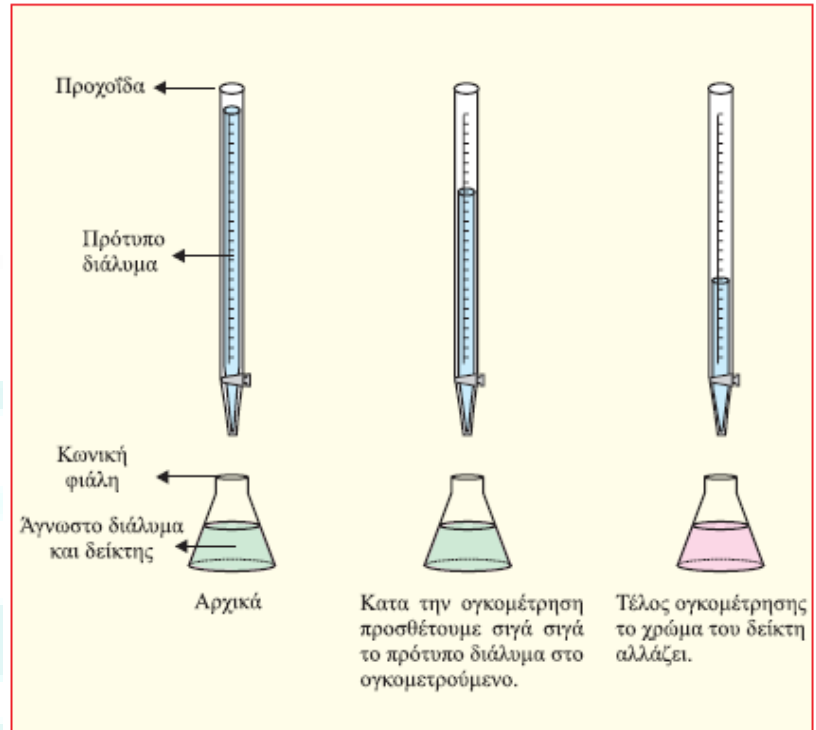
Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με προχοΐδα ενώ το ογκομετρούμενο διάλυμα, δηλαδή το διάλυμα που περιέχει την ουσία της οποίας θέλουμε να υπολογίσουμε την ποσότητα, τοποθετείται σε κωνική φιάλη.

• **Ισοδύναμο σημείο (Ι.Σ.):** Είναι το σημείο της ογκομέτρησης όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία που περιέχεται στην κωνική φιάλη με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.

Ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου γίνεται με την βοήθεια δεικτών, οι οποίοι δείχνουν το ισοδύναμο σημείο με την αλλαγή του χρώματός τους.

• **Τελικό σημείο ή πέρας της ογκομέτρησης:** Είναι το σημείο όπου παρατηρείται αλλαγή χρώματος του δείκτη στο ογκομετρούμενο διάλυμα και διακόπτεται η ογκομέτρηση.

Όσο πιο κοντά βρίσκονται το ισοδύναμο και το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.



Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία

• **Οξυμετρία:** Είναι ο προσδιορισμός με ογκομέτρηση της συγκέντρωσης διαλύματος βάσης με πρότυπο διάλυμα οξέος. Στην προχοΐδα τοποθετείται διάλυμα οξέος γνωστής συγκέντρωσης, ενώ στην κωνική φιάλη το διάλυμα βάσης του οποίου τη συγκέντρωση θέλουμε να υπολογίσουμε και λίγες σταγόνες δείκτη. Σταδιακά προσθέτουμε το πρότυπο διάλυμα οξέος στη κωνική φιάλη και με τη βοήθεια πεχαμέτρου μετράμε το pH του διαλύματος της βάσης. Όταν αλλάξει το χρώμα του δείκτη στο ογκομετρούμενο διάλυμα έχουμε το τέλος της ογκομέτρησης.

• **Αλκαλιμετρία:** Είναι ο προσδιορισμός με ογκομέτρηση της συγκέντρωσης διαλύματος οξέος με πρότυπο διάλυμα βάσης. Στην προχοΐδα τοποθετείται διάλυμα βάσης γνωστής συγκέντρωσης, ενώ στην κωνική φιάλη το διάλυμα οξέος του οποίου τη συγκέντρωση θέλουμε να υπολογίσουμε και λίγες σταγόνες δείκτη. Σταδιακά προσθέτουμε το πρότυπο διάλυμα βάσης στη κωνική φιάλη και με τη βοήθεια πεχαμέτρου μετράμε το pH του διαλύματος του οξέος. Όταν αλλάξει το χρώμα του δείκτη στο ογκομετρούμενο διάλυμα έχουμε το τέλος της ογκομέτρησης.

Παρατήρηση: Και στις δύο περιπτώσεις (οξυμετρία - αλκαλιμετρία) η ογκομέτρηση στηρίζεται σε αντίδραση εξουδετέρωσης, δηλαδή: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

• **Καμπύλη ογκομέτρησης:** Είναι η γραφική παράσταση του pH του άγνωστου διαλύματος που ογκομετρούμε σε συνάρτηση με τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που προσθέτουμε. Με την βοήθεια της καμπύλης ογκομέτρησης γίνεται η επιλογή του δείκτη για την συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

Για να είναι κατάλληλος ένας δείκτης θα πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο ή τουλάχιστον να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

Παρατήρηση:

α. Η **καμπύλη** ογκομέτρησης μίας **αλκαλιμετρίας** πάντα “**ανεβαίνει**”, γιατί με την προσθήκη βάσης το **pH** του διαλύματος **αυξάνεται**, ενώ στην **οξυμετρία** η **καμπύλη** ογκομέτρησης “**κατεβαίνει**”, γιατί με την προσθήκη οξέος το **pH** του διαλύματος **μειώνεται**.

β. Στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου παρατηρείται πάντα απότομη μεταβολή του pH και η καμπύλη ογκομέτρησης γίνεται σχεδόν κατακόρυφη ευθεία. Το pH του ισοδύναμου σημείου αντιστοιχεί πρακτικά στο μέσο της καμπύλης.

• Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ογκομέτρησης:**α. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση:**

Στην περίπτωση αυτή, στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, στο διάλυμα υπάρχει μόνο το άλας που προκύπτει από την εξουδετέρωση του ισχυρού οξέος από την ισχυρή βάση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στο ισοδύναμο σημείο να έχουμε $\text{pH}=7$, στους 25°C , γιατί και τα δύο ιόντα του αλάτος προέρχονται από ισχυρούς ηλεκτρολύτες, με αποτέλεσμα να μην αντιδρούν με το νερό και να μην επηρεάζουν την τιμή του pH.

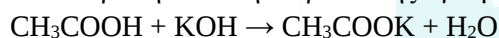
Παράδειγμα: Ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH :

β. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση:

Στην περίπτωση αυτή, στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, στο διάλυμα υπάρχει μόνο το άλας που προκύπτει από την εξουδετέρωση του ασθενούς οξέος από την ισχυρή βάση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στο ισοδύναμο σημείο να έχουμε $\text{pH} > 7$, στους 25°C , γιατί το άλας με διάσπαση δίνει τη συζυγή βάση του ασθενούς οξέος, η οποία ιοντίζεται και παράγονται ανιόντα OH^- .

Παράδειγμα: Ογκομέτρηση διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα KOH :

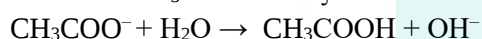
Η αντίδραση κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης είναι:



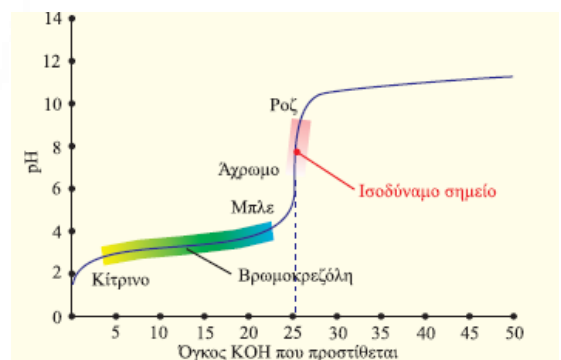
Στο Ι.Σ. το διάλυμα περιέχει μόνο CH_3COOK , το οποίο δίσταται: $\text{CH}_3\text{COOK} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{K}^+$

Τα ιόντα K^+ δεν αντιδρούν με το νερό, γιατί προέρχονται από ισχυρό ηλεκτρολύτη. Άρα δεν επηρεάζουν το pH του διαλύματος.

Τα ιόντα CH_3COO^- ιοντίζονται και δίνουν ανιόντα OH^- :



Συνεπώς το διάλυμα είναι βασικό με $\text{pH} > 7$, στους 25°C .

**γ. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ:**

Στην περίπτωση αυτή, στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, στο διάλυμα υπάρχει μόνο το άλας που προκύπτει από την εξουδετέρωση της ασθενούς βάσης από το ισχυρό οξύ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στο ισοδύναμο σημείο να έχουμε $\text{pH} < 7$, στους 25°C , γιατί το άλας με διάσπαση δίνει το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης, το οποίο ιοντίζεται και παράγονται κατιόντα H_3O^+ .

Παράδειγμα: Ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα

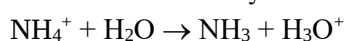
HCl : Η αντίδραση κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης είναι:



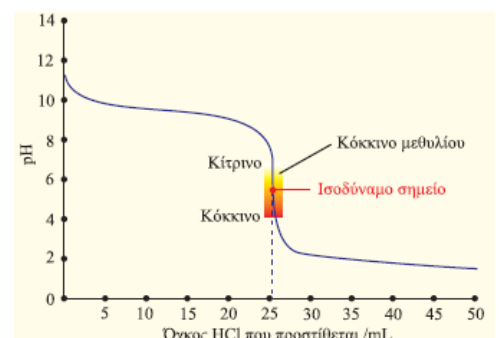
Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο NH_4Cl , το οποίο δίσταται: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

Τα ιόντα Cl^- δεν αντιδρούν με το νερό, γιατί προέρχονται από ισχυρό ηλεκτρολύτη. Άρα δεν επηρεάζουν το pH του διαλύματος.

Τα ιόντα NH_4^+ ιοντίζονται και δίνουν κατιόντα H_3O^+ :



Συνεπώς το διάλυμα είναι όξινο με $\text{pH} < 7$, στους 25°C .



Ασκήσεις όπου πρέπει να βρούμε το χρώμα ενός δείκτη σε κάποιο διάλυμα:

- Αρχικά καθορίζουμε την περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη, με βάση την τιμή της pK_a του δείκτη.
- Στη συνέχεια υπολογίζουμε την τιμή του pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται ο δείκτης, χωρίς να μας απασχολεί η παρουσία του.
- Με βάση την τιμή του pH που υπολογίσαμε, καθορίζουμε το χρώμα του δείκτη στο συγκεκριμένο διάλυμα.

Ασκήσεις όπου έχουμε ογκομέτρηση:

Στις ασκήσεις αυτές έχουμε ανάμειξη ενός διαλύματος οξέος με διάλυμα βάσης. Συνεπώς, εργαζόμαστε όπως στην αντίστοιχη κατηγορία.

- Όταν η άσκηση αναφέρεται στο **ισοδύναμο σημείο** της ογκομέτρησης, πρέπει να γνωρίζουμε ότι:
 - α. Στο σημείο αυτό, στο διάλυμα **υπάρχει μόνο το προϊόν της εξουδετέρωσης**, γιατί το οξύ και η βάση έχουν αντιδράσει πλήρως.
 - β. Το pH του διαλύματος στο σημείο αυτό εξαρτάται από το είδος του οξέος και της βάσης που αντιδρούν, όπως αναφέρεται στην αντίστοιχη θεωρία.
- Όταν μας ζητούν να επιλέξουμε τον κατάλληλο δείκτη για την ογκομέτρηση, τότε υπολογίζουμε το pH στο ισοδύναμο σημείο και επιλέγουμε δείκτη του οποίου η περιοχή αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το pH που υπολογίσαμε

ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΙΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ**1) ΔΙΑΛΥΜΑ ΜΕ ΜΙΑ ΟΥΣΙΑ (ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ)**

- Γράφουμε την αντίδραση διάστασης (ιοντικός ηλεκτρολύτης) ή ιοντισμού (ομοιοπολικός ηλεκτρολύτης)
- Βρίσκουμε την συγκεντρωσή του
- Στοιχειομετρικό πινακάκι
- Αν είναι ασθενής ηλεκτρολύτης με την K_a ή K_b υπολογίζουμε pH.
- Αν είναι ισχυρός πλήρης διάσταση και $pH = -\log[H_3O^+]$

Στα διαλύματα των ασθενών οξέων, η τιμή του pH με αραιώση αυξάνεται και το διάλυμα γίνεται λιγότερο όξινο.

Στα δ/τα των ασθενών βάσεων, η τιμή του pH με αραιώση μειώνεται και το διάλυμα γίνεται λιγότερο βασικό.

Αν είναι άλας: Γράφουμε τη διάσταση του αλάτος, η οποία είναι μονόδρομη αντίδραση και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ιόντων που σχηματίζονται.

- Στη συνέχεια γράφουμε την αντίδραση του ιόντος με το νερό και εργαζόμαστε με τις K_a ή K_b .

Ένα ιόν αντιδρά με το νερό όταν είναι συζυγές ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης, ενώ ιόντα τα οποία είναι συζυγή με ισχυρούς ηλεκτρολύτες, δεν αντιδρούν με το νερό.

α. Άλατα των **οποίων το ανιόν αντιδρά με το νερό** σχηματίζουν βασικό διάλυμα, γιατί τα ανιόντα αυτά είναι βάσεις κατά B - L. Τέτοια άλατα είναι τα κυανουόχα, φθοριούχα, οργανικά, άλατα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, π.χ. KCN, NaF, RCOONa.

β. Άλατα των οποίων **το κατιόν αντιδρά με το νερό** σχηματίζουν όξινο διάλυμα, γιατί τα κατιόντα αυτά είναι οξέα κατά B - L.

Τέτοια άλατα είναι τα άλατα του αμμωνίου με ισχυρά οξέα και τα άλατα των αμινών με ισχυρά οξέα, π.χ. NH_4NO_3 , RNH_3Cl .

Σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν δίνεται η σταθερά ιοντισμού του ιόντος, αλλά η σταθερά ιοντισμού του συζυγούς οξέος ή της συζυγούς βάσης. Στην περίπτωση αυτή, η σταθερά ιοντισμού υπολογίζεται από τη σχέση: $K_a \cdot K_b = K_w$ για τον **βαθμό ιοντισμού** ισχύουν τα παρακάτω:

- α. Με **αραιώση** του διαλύματος η αρχική συγκέντρωση μειώνεται και ο **βαθμός ιοντισμού αυξάνεται**.
- β. Με **συμπύκνωση** του διαλύματος η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται και ο **βαθμός ιοντισμού μειώνεται**.
- γ. Με **ανάμειξη** διαλυμάτων $c_1 > c_2$, στα οποία $a_1 < a_2$, προκύπτει διάλυμα με συγκέντρωση c_T όπου ισχύει: $c_1 > c_T > c_2$ και $a_1 < a_T < a_2$.

- Αν σε κάποια άσκηση παρατηρήσουμε ότι ο **βαθμός ιοντισμού του ηλεκτρολύτη δεν μεταβάλλεται με αραιώση, συμπύκνωση ή ανάμειξη, ο ηλεκτρολύτης είναι ισχυρός και έχει $\alpha = 1$**

Ασκήσεις όπου μελετούμε διαλύματα αλάτων, των οποίων και τα δύο ιόντα που προκύπτουν από τη διάστασή τους αντιδρούν με το νερό:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα άλατα που σχηματίζονται από την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος με ασθενή βάση. Π.χ. RCOONH_4 , NH_4CN , NH_4F .

Αρχικά υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του αλάτος στο διάλυμα.

• Γράφουμε τη διάσταση του αλάτος, η οποία είναι μονόδρομη αντίδραση και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ιόντων που σχηματίζονται.

• Στη συνέχεια γράφουμε τις αντιδράσεις των ιόντων με το νερό.

• Στην περίπτωση αυτή, ο υπολογισμός του pH του διαλύματος, είναι αρκετά πολύπλοκος και δεν θα μελετηθεί στο παρόν βιβλίο. Υπό ορισμένες προϋποθέσεις όμως μπορούμε να προβλέψουμε αν το διάλυμα που σχηματίζεται είναι όξινο ή βασικό, συγκρίνοντας τις τιμές των K_a και K_b .

• Όταν οι συγκεντρώσεις των δύο ιόντων του αλάτος στο διάλυμα είναι ίσες, ισχύει:

α. Αν $K_a > K_b$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, δηλαδή το διάλυμα είναι όξινο με $\text{pH} < 7$, στους 25 °C.

β. Αν $K_a = K_b$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, δηλαδή το διάλυμα είναι ουδέτερο με $\text{pH} = 7$, στους 25 °C.

γ. Αν $K_a < K_b$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, δηλαδή το διάλυμα είναι βασικό με $\text{pH} > 7$, στους 25 °C.

2) ΔΙΑΛΥΜΑ ΜΕ ΔΥΟ ΟΥΣΙΕΣ ή ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΕΣ

■ Εξετάζουμε αν αντιδρούν μεταξύ τους!

Άσκησης όπου έχουμε ανάμειξη διαλυμάτων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι αντιδρούν μεταξύ τους ή προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα, η οποία αντιδρά με τη διαλυμένη ουσία:

• Υπολογίζουμε τα mol κάθε ηλεκτρολύτη, πριν την αντίδραση.

• Γράφουμε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται.

• Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ελέγχουμε αν κάποιο αντιδρών βρίσκεται σε περίσσεια και στη συνέχεια συμπληρώνουμε τον πίνακα της αντίδρασης.

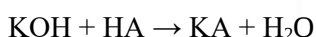
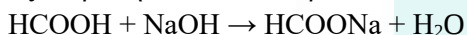
• Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ουσιών που υπάρχουν μετά το τέλος της αντίδρασης και εργαζόμαστε βάσει προηγούμενων μεθόδων. K_a ή K_b . κ.τ.λ.

Πιθανές αντιδράσεις:

• Οι μονόδρομες κυριότερες αντιδράσεις μεταξύ ηλεκτρολυτών είναι:

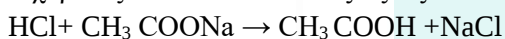
• Αντιδράσεις εξουδετέρωσης:

οξύ + βάση → αλάτι + νερό

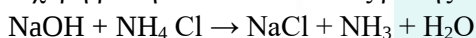


• Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης:

ισχυρό οξύ + αλάτι ασθενούς οξέος → ασθενές οξύ + αλάτι



ισχυρή βάση + αλάτι ασθενούς βάσης → ασθενής βάση + αλάτι



Άσκησης όπου έχουμε Ε.Κ.Ι. σε διάλυμα που περιέχει ισχυρό και ασθενή ηλεκτρολύτη:

• Γράφουμε τις αντιδράσεις διάστασης ή ιοντισμού των δύο ηλεκτρολυτών και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων που υπάρχουν στο διάλυμα.

• Για τα σώματα που παράγονται και στις δύο αντιδράσεις, υπολογίζουμε τη συνολική συγκέντρωσή τους, αθροίζοντας τις συγκεντρώσεις τους, από την κάθε αντίδραση.

Όταν έχουμε επίδραση κοινού ιόντος, ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη ελαττώνεται πάρα πολύ. Για αυτό τις περισσότερες φορές θεωρούμε ότι:

α. Η συνολική συγκέντρωση του κοινού ιόντος είναι ίση με αυτή που προκύπτει από τον πλήρη ιοντισμό ή διάσταση του ισχυρού ηλεκτρολύτη.

β. Η συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη στην ισορροπία είναι ίση με την αρχική.

Οι παραπάνω προσεγγίσεις ισχύουν όταν για τον ασθενή ηλεκτρολύτη: $\alpha \leq 0,1$ ή $K_a/c \leq 0,01$.

• Τις **ολικές συγκεντρώσεις** που υπολογίσαμε, τις **αντικαθιστούμε** στις **εκφράσεις της σταθεράς ιοντισμού** και λύνοντας τις εξισώσεις, υπολογίζουμε τα ζητούμενα της άσκησης.

Σε διαλύματα στα οποία έχουμε επίδραση κοινού ιόντος, δεν εφαρμόζεται ο νόμος αραιώσης του Ostwald.

Ασκήσεις όπου έχουμε διαλύματα που περιέχουν δύο ασθενή οξέα ή δύο ασθενείς βάσεις:

Στην περίπτωση αυτή έχουμε αμοιβαία επίδραση κοινού ιόντος.

- Γράφουμε τις αντιδράσεις ιοντισμού των δύο ηλεκτρολυτών και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων που υπάρχουν στο διάλυμα.
- Η συνολική συγκέντρωση των H_3O^+ ή OH^- υπολογίζεται αν αθροίσουμε τις επιμέρους συγκεντρώσεις κάθε ιοντισμού.
- Οι συγκεντρώσεις των οξέων ή των βάσεων στην ισορροπία, θεωρούνται ίσες με τις αρχικές, γιατί λόγω επίδρασης κοινού ιόντος ο βαθμός ιοντισμού των ηλεκτρολυτών ελαττώνεται.
- Τις συγκεντρώσεις που υπολογίσαμε τις τοποθετούμε στις σταθερές ιοντισμού των ηλεκτρολυτών και επιλύοντας το σύστημα που προκύπτει, υπολογίζουμε ότι ζητείται από την άσκηση.

Ασκήσεις όπου έχουμε ανάμειξη διαλυμάτων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι δεν αντιδρούν μεταξύ τους:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι αναμίξεις διαλυμάτων:

βάση1 + βάση2,

οξύ1 + οξύ2,

οξύ + συζυγής του βάση,

βάση + συζυγής της οξύ.

- Υπολογίζουμε τα mol κάθε ηλεκτρολύτη στα αρχικά διαλύματα.
- Διαιρώντας τα mol κάθε ηλεκτρολύτη με τον όγκο του διαλύματος που προκύπτει, υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις τους στο τελικό διάλυμα.
- Αφού υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα, εργαζόμαστε ανάλογα με το είδος των ηλεκτρολυτών.

Ασκήσεις όπου μελετούμε αραίωση, συμπύκνωση ή ανάμειξη διαλυμάτων του ίδιου ασθενούς ηλεκτρολύτη:

Αρχικά υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο τελικό διάλυμα.

- Αφού υπολογίσουμε τη συγκέντρωση στο τελικό διάλυμα, εργαζόμαστε με την K_a .
- Όταν τα διαλύματα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, η τιμή της K_a ή K_b του ηλεκτρολύτη έχει την ίδια τιμή για όλα τα διαλύματα.
- Η τιμή του βαθμού ιοντισμού α εξαρτάται από την τιμή της συγκέντρωσης, για αυτό όταν οι K_a και K_b δεν μεταβάλλονται, για τον βαθμό ιοντισμού ισχύουν τα παρακάτω:
 - α. Με αραίωση του διαλύματος η αρχική συγκέντρωση μειώνεται και ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται.
 - β. Με συμπύκνωση του διαλύματος η αρχική συγκέντρωση αυξάνεται και ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται.
 - γ. Με ανάμειξη διαλυμάτων $c_1 > c_2$, στα οποία $\alpha_1 < \alpha_2$, προκύπτει διάλυμα με συγκέντρωση c_T όπου ισχύει: $c_1 > c_T > c_2$ και $\alpha_1 < \alpha_T < \alpha_2$.
- Αν σε κάποια άσκηση παρατηρήσουμε ότι ο βαθμός ιοντισμού του ηλεκτρολύτη δεν μεταβάλλεται με αραίωση, συμπύκνωση ή ανάμειξη, ο ηλεκτρολύτης είναι ισχυρός και έχει $\alpha = 1$

Παρατήρηση:

Στα διαλύματα των ασθενών οξέων, η τιμή του pH με αραίωση αυξάνεται και το διάλυμα γίνεται λιγότερο όξινο.

Ασκήσεις όπου μελετούμε διαλύματα αλάτων, των οποίων ένα από τα ιόντα που προκύπτει από τη διάστασή τους αντιδρά με το νερό:

Αρχικά υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα.

- Γράφουμε τη διάσταση του άλατος, η οποία είναι μονόδρομη αντίδραση και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ιόντων που σχηματίζονται.
- Στη συνέχεια γράφουμε την αντίδραση του ιόντος με το νερό και εργαζόμαστε σύμφωνα με τη μέθοδο 1 αυτού του μαθήματος. Ένα ιόν αντιδρά με το νερό όταν είναι συζυγές ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης, ενώ ιόντα τα οποία είναι συζυγή με ισχυρούς ηλεκτρολύτες, δεν αντιδρούν με το νερό. Με βάση τα παραπάνω, τα άλατα των οποίων ένα από τα ιόντα που προκύπτει από τη διάστασή τους αντιδρά με το νερό χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:
 - α. Άλατα των οποίων το ανιόν αντιδρά με το νερό:

Στην περίπτωση αυτή, το διάλυμα που σχηματίζεται είναι βασικό, γιατί τα ανιόντα αυτά είναι βάσεις κατά Bronsted - Lowry.

Τέτοια άλατα είναι τα κυανουούχα, φθοριούχα, οργανικά, άλατα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, π.χ. KCN, NaF, RCOONa.

β. Άλατα των οποίων το κατιόν αντιδρά με το νερό: Στην περίπτωση αυτή, το διάλυμα που σχηματίζεται είναι όξινο, γιατί τα κατιόντα αυτά είναι οξέα κατά B - L.

Τέτοια άλατα είναι τα άλατα του αμμωνίου με ισχυρά οξέα και τα άλατα των αμινών με ισχυρά οξέα, π.χ. NH_4NO_3 , RNH_3Cl .

Σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν δίνεται η σταθερά ιοντισμού του ιόντος, αλλά η σταθερά ιοντισμού του συζυγούς οξέος ή της συζυγούς βάσης. Στην περίπτωση αυτή, η σταθερά ιοντισμού υπολογίζεται από τη σχέση: $K_a \cdot K_b = K_w$
Ασκήσεις όπου μελετούμε διαλύματα αλάτων, των οποίων και τα δύο ιόντα που προκύπτουν από τη διάστασή τους αντιδρούν με το νερό:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα άλατα που σχηματίζονται από την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος με ασθενή βάση. Π.χ. RCOONH_4 , NH_4CN , NH_4F .

Αρχικά υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα.

• Γράφουμε τη διάσταση του άλατος, η οποία είναι μονόδρομη αντίδραση και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ιόντων που σχηματίζονται.

• Στη συνέχεια γράφουμε τις αντιδράσεις των ιόντων με το νερό.

• Στην περίπτωση αυτή, ο υπολογισμός του pH του διαλύματος, είναι αρκετά πολύπλοκος και δεν θα μελετηθεί στο παρόν βιβλίο. Υπό ορισμένες προϋποθέσεις όμως μπορούμε να προβλέψουμε αν το διάλυμα που σχηματίζεται είναι όξινο ή βασικό, συγκρίνοντας τις τιμές των K_a και K_b .

• Όταν οι συγκεντρώσεις των δύο ιόντων του άλατος στο διάλυμα είναι ίσες, ισχύει:

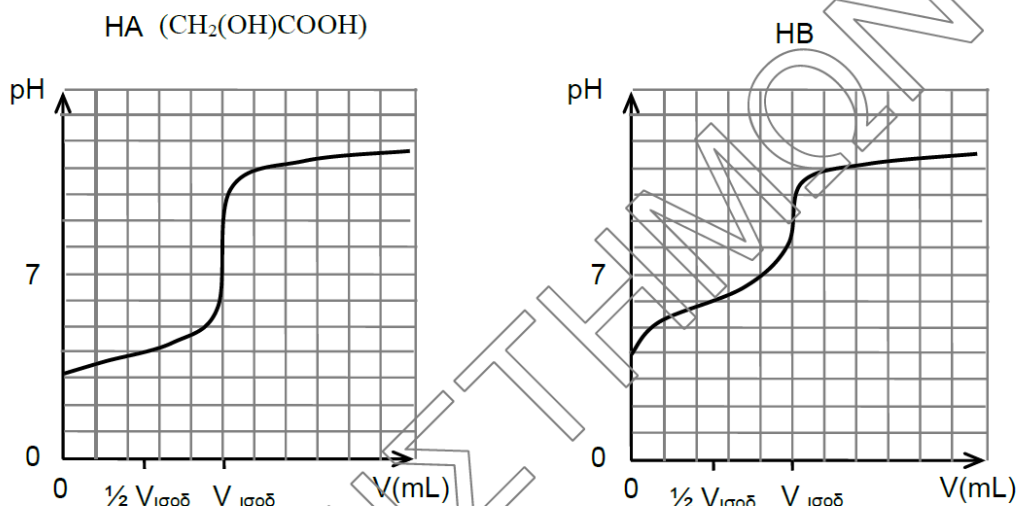
α. Αν $K_a > K_b$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, δηλαδή το διάλυμα είναι όξινο με $\text{pH} < 7$, στους 25 °C.

β. Αν $K_a = K_b$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, δηλαδή το διάλυμα είναι ουδέτερο με $\text{pH} = 7$, στους 25 °C.

γ. Αν $K_a < K_b$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, δηλαδή το διάλυμα είναι βασικό με $\text{pH} > 7$, στους 25 °C.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΙΣΧΥΟΣ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΑΜΠΥΛΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

Παράδειγμα: Έστω δύο οξέα HA και HB με ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις, ίδια θερμοκρασία, και ογκομετρούνται, με το ίδιο πρότυπο διάλυμα.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ S.O.S.

1. Το HA επειδή έχει μικρότερο αρχικό pH είναι ισχυρότερο
2. Το HA επειδή στο ισοδύναμο σημείο έχει μικρότερο pH είναι ισχυρότερο
3. Το HA επειδή έχει μικρότερο αρχικό pH είναι ισχυρότερο.
4. Όταν $V = V_{\text{ισ}}/2$, ισχύει $\text{pH} = \text{pK}_a$. Άρα $\text{pK}_{a\text{HA}} < \text{pK}_{a\text{HB}}$ και το HA ισχυρότερο του HB.