

ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

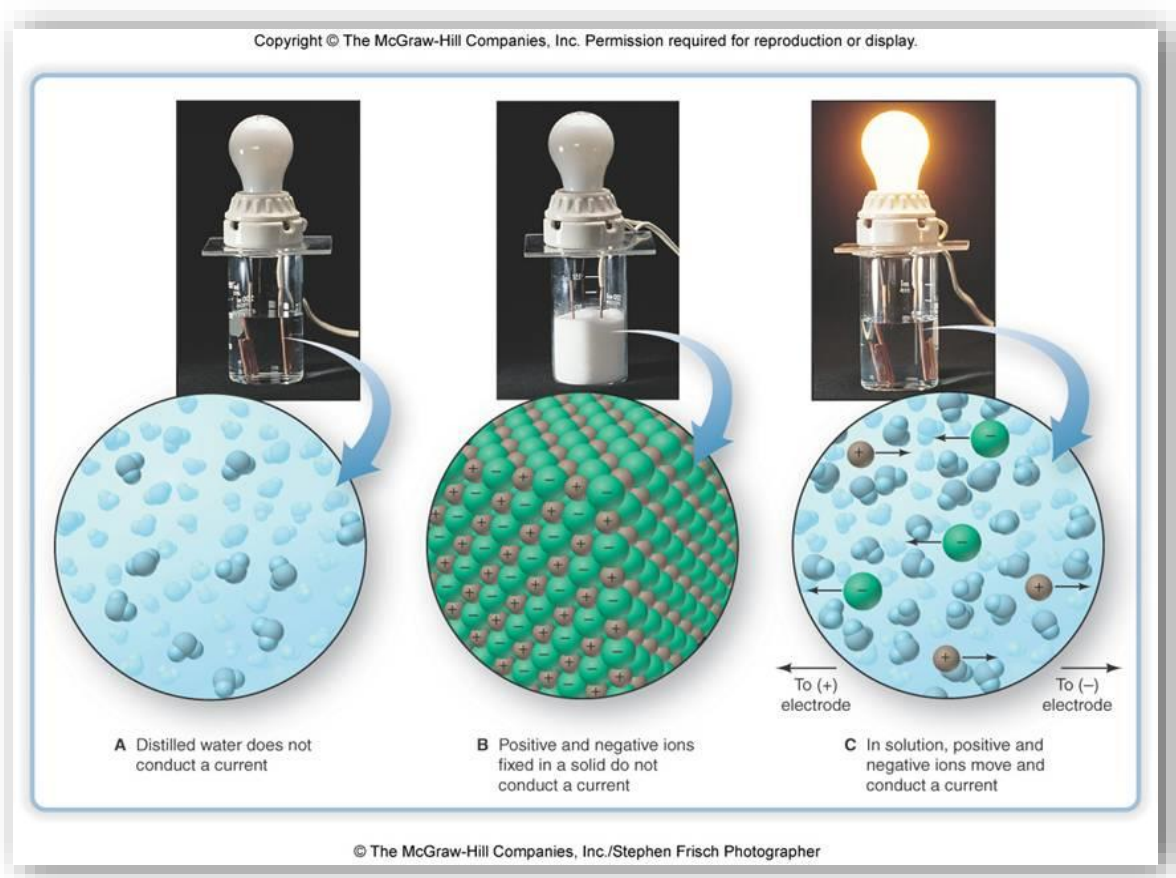
χημεία κατεύθυνσης γ' λυκείου

επιμέλεια: Σαπουνά Χριστίνα

ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

αραίωση, συμπύκνωση, ανάμειξη διαλυμάτων, επίδραση κοινού
ιόντος, ρυθμιστικά διαλύματα

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ pH



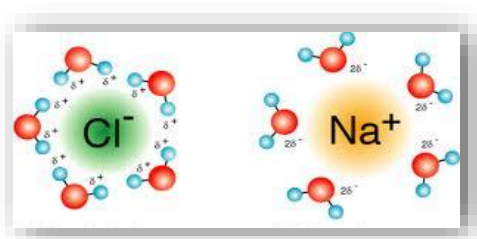
ΔΕΙΚΤΕΣ, ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ – ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ

επιμέλεια: Σαπουνά Χριστίνα

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ: Ηλεκτρολυτική Διάσταση και Ιοντισμός

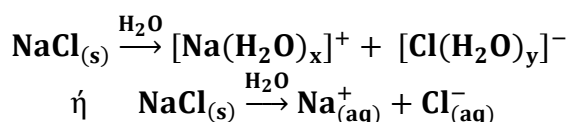
Ηλεκτρολύτες: οι ουσίες, τα υδατικά διαλύματα των οποίων επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται στα **ιόντα** που περιέχουν οι ηλεκτρολύτες.

ΙΟΝΤΙΚΕΣ			ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΕΣ	
άλατα	βάσεις	οξείδια	οξέα	αμμωνία
M_xA_y	$M(OH)_x$	M_2O_x και A_2O_y μετάλλων και αμετάλλων	H_yA	NH_3
NaCl, NH_4Cl , NaF, K_2SO_4 , RCOONa	NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ba(OH)_2$	Na_2O , K_2O , CaO, Al_2O_3 SO_2 , CO_2 , NO	HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , RCOOH	αμίνες RNH_2 , R_2NH , RN_3
παθαίνουν			παθαίνουν	
ηλεκτρολυτική διάσταση			ιοντισμό	
διάλυση ιοντικών ενώσεων στο νερό, προς ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ιόντων			διάλυση ομοιοπολικών ενώσεων στο νερό, προς ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ιόντων	



Ηλεκτρολυτική

διάσταση ονομάζεται η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος κατά τη διάλυση των ιοντικών ενώσεων στο νερό.



Οι ιοντικές ενώσεις κατά τη διάλυσή τους στο νερό δίστανται πλήρως, δηλαδή είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες και η αντίδραση διάλυσης είναι μονόδρομη (μετατοπισμένη προς τα δεξιά).

$NH_4Cl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$	$Na_2SO_{4(s)} \xrightarrow{H_2O} 2Na^+_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$
$K_3PO_{4(s)} \xrightarrow{H_2O} 3K^+_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)}$	$Ca(OH)_{2(s)} \xrightarrow{H_2O} Ca^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$
$RCOONa_{(s)} \xrightarrow{H_2O} RCOO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$	$HCOONa_{(s)} \xrightarrow{H_2O} HCOO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ: Ηλεκτρολυτική Διάσταση και Ιοντισμός

Οι ομοιοπολικές ενώσεις που διαλύονται στο νερό δημιουργούν είτε:

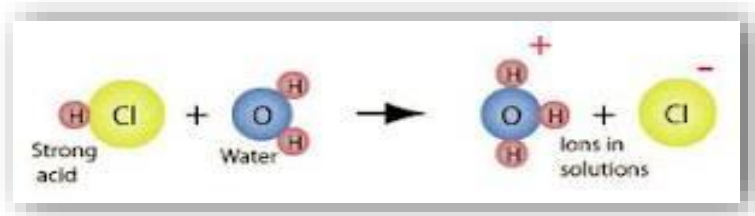
- **μοριακά διαλύματα**, διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι **μόρια**, (δ/μα ζάχαρης $C_{12}H_{22}O_{11}$, ουρίας)
- **ιοντικά διαλύματα**, διαλύματα τα οποία περιέχουν **ιόντα**, (δ/μα HCl , NH_3)

Στις ομοιοπολικές ενώσεις που είναι ηλεκτρολύτες, τα ιόντα ΔΕΝ προϋπάρχουν, αλλά δημιουργούνται κατά τη διάλυση των ενώσεων στο νερό.

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του πολικού διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων. Ο ιοντισμός των ομοιοπολικών ενώσεων μπορεί να είναι:

1. πλήρης ιοντισμός (ισχυροί ηλεκτρολύτες):

HCl , HBr , HI , HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4

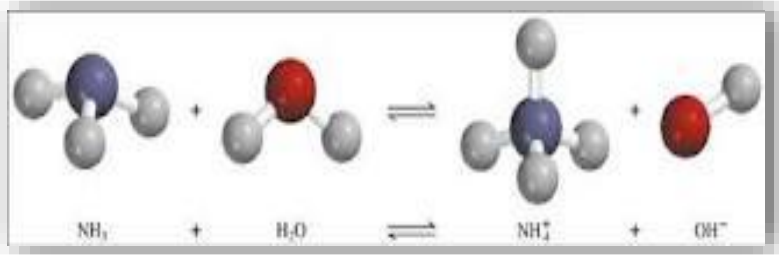


όλα τα μόρια του ηλεκτρολύτη
ιοντίζονται

2. μερικός ιοντισμός (ασθενείς ηλεκτρολύτες):

HF , HCN , H_2S , H_3PO_4 , $RCOOH$, NH_3 , αμίνες

ένα μέρος των μορίων του ηλεκτρολύτη
ιοντίζονται και αποκαθίσταται
ισορροπία μεταξύ των μορίων και των
ιόντων του.



Arrhenius (1884)

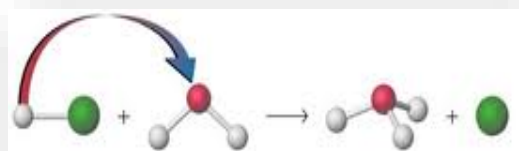
Brønsted – Lowry (1923)

Υδρογονούχες ενώσεις, οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν κατιόντα υδρογόνου (H⁺): $H_xA_{(aq)} \rightarrow xH_{(aq)}^{+} + A_{(aq)}^{x-}$	O ≡ E A	Χημικές ουσίες (μόρια ή ιόντα), οι οποίες μπορούν να δώσουν στον κατάλληλο διαλύτη ένα ή περισσότερα πρωτόνια (πρωτονιοδότες): $HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl_{(aq)}^{-} + H_3O_{(aq)}^{+}$ οξύ βάση βάση οξύ
Ενώσεις, οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν ανιόντα υδροξειδίου (OH⁻): $M(OH)_y(s) \rightarrow M_{(aq)}^{+y} + yOH_{(aq)}^{-}$	B A Σ Ε Ι Σ	Χημικές ουσίες (μόρια ή ιόντα), οι οποίες μπορούν να δεχτούν στον κατάλληλο διαλύτη ένα ή περισσότερα πρωτόνια (πρωτονιοδέκτες): $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NH_{4(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-}$ οξύ οξύ βάση βάση

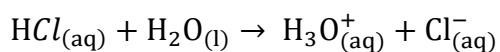
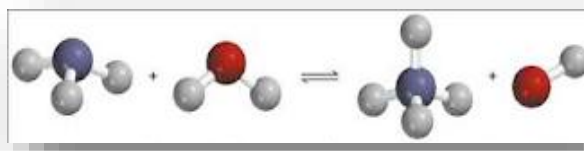
Σύγκριση θεωριών

Ο όξινος ή βασικός χαρακτήρας εκδηλώνεται μόνο σε υδατικά διαλύματα. Τα οξέα και οι βάσεις είναι ουδέτερα μόρια. Μια ουσία συμπεριφέρεται μόνο ως οξύ ή μόνο ως βάση. <u>Εξουδετέρωση:</u> $H_{(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-} \rightarrow H_2O_{(l)}, \Delta H_n = -57,1 kJ$	1 Ο όξινος ή βασικός χαρακτήρας εκδηλώνεται και σε μη υδατικά διαλύματα. 2 Τα οξέα και οι βάσεις είναι μόρια ή ιόντα. 3 Μια ουσία συμπεριφέρεται ή ως οξύ ή ως βάση 4 <u>Εξουδετέρωση:</u> $οξύ_{(1)} + βάση_{(2)} \rightleftharpoons βάση_{(1)} + οξύ_{(2)}$ (μεταφορά πρωτονίου)
--	---

Όταν ένα **οξύ HA αποβάλλει** ένα **πρωτόνιο** (H^+), το τμήμα που απομένει (A^-) είναι μια **βάση**, που χαρακτηρίζεται ως **συζυγής βάση** του οξέος HA.



Όταν ένα **μία βάση B δεχτεί** ένα **πρωτόνιο** (H^+), μετατρέπεται σε **οξύ** (BH^+), που χαρακτηρίζεται ως **συζυγές οξύ** της βάσης B.



Τα ζεύγη HA - A^- και B - BH^+ ονομάζονται συζυγή ζεύγη οξέος – βάσης.

Ένα συζυγές ζεύγος οξέος – βάσης αποτελείται από δυο χημικές ουσίες που διαφέρουν κατά ένα κατιόν υδρογόνου, (H^+).

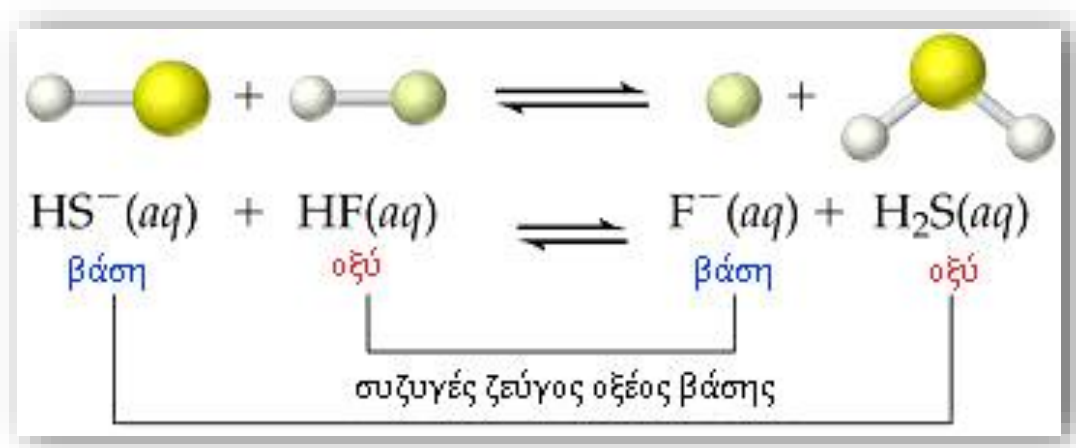
Παραδείγματα

οξύ	HNO_3	H_2S	R	NH_4^+	H_3PO_4	H_2O	HSO_4^-	H_3O^+	NH_3
βάση	NO_3^-	HS^-	$RCOO^-$	NH_3	$H_2PO_4^-$	OH^-	SO_4^{2-}	H_2O	NH_2^-

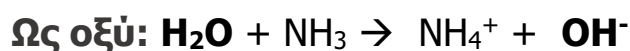
- όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ (HA), τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση (A^-) και αντίστοιχα
- όσο ισχυρότερη είναι μια βάση (B) τόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές οξύ της (BH^+).

Αμφιπρωτικές ουσίες ή αμφολύτες ονομάζονται οι ουσίες οι οποίες:

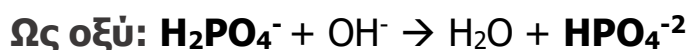
- όταν αντιδρούν με βάσεις συμπεριφέρονται **ως οξέα** κατά Bronsted – Lowry και
- όταν αντιδρούν με οξέα συμπεριφέρονται **ως βάσεις** κατά Bronsted – Lowry.



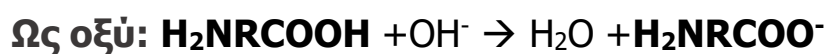
1. νερό, H_2O



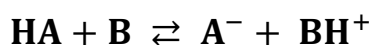
2. όξινα ανιόντα, HCO_3^- , HSO_3^- , HS^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}



3. αμινοξέα, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$



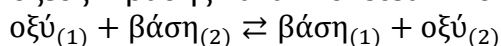
Πρωτολυτική ονομάζεται η αντίδραση μεταξύ ενός οξέος HA και μιας βάσης B, κατά την οποία γίνεται μεταφορά πρωτονίου από το οξύ HA στη βάση B, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται η συζυγής βάση του οξέος, A^- , και το συζυγές οξύ της βάσης, BH^+ :



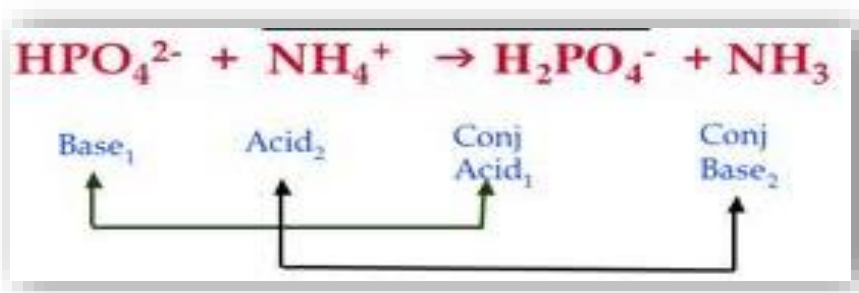
Οι πρωτολυτικές αντιδράσεις είναι **αμφίδρομες αντιδράσεις** και καταλήγουν σε **κατάσταση ισορροπίας**.

Αν γνωρίζουμε τη σχετική **ισχύ** των οξέων και των βάσεων μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια **κατεύθυνση** είναι μετατοπισμένη η **θέση της ισορροπίας**.

Σε μια αντίδραση οξέος – βάσης κατά Bronsted – Lowry της μορφής :



η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του **ασθενέστερου οξέος** και της **ασθενέστερης βάσης**.



ισχυρή βάση ισχυρό οξύ ασθενές οξύ ασθενής βάση

Βαθμός ιοντισμού α

Η **ισχύς** των ηλεκτρολυτών είναι μια έκφραση της ικανότητάς τους να διίστανται ή να ιοντίζονται (πλήρως ή μερικώς) σε ιόντα.

Ένα πρώτο **μέτρο της ισχύος των ηλεκτρολυτών είναι ο βαθμός ιοντισμού.**

Βαθμός ιοντισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη:

ονομάζεται το πηλίκο του αριθμού των moles του ηλεκτρολύτη που ιοντίζονται ($n_{\text{ιοντίζ.}}$) προς τον συνολικό αριθμό των moles του ηλεκτρολύτη που έχει διαλυθεί ($n_{\text{αρχικά}}$).

$$\alpha = \frac{n_{\text{ιοντίζονται}}}{n_{\text{αρχικά}}} \quad \text{ή} \quad \alpha = \frac{\frac{n_{\text{ιοντίζονται}}}{V}}{\frac{n_{\text{αρχικά}}}{V}} \quad \text{ή} \quad \alpha = \frac{x}{c}$$

Εκφράζει:

την **απόδοση** της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στον διαλύτη (συνήθως H_2O).

Επηρεάζεται από:

1. Τη **φύση του ηλεκτρολύτη** (π.χ. ισχυρός ή ασθενής).

2. Τη **φύση του διαλύτη**,

αφού σε μια αντίδραση ιοντισμού τα μόρια του διαλύτη παίζουν το ρόλο οξέος ή βάσης.

3. Τη **θερμοκρασία:**

Η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H > 0$) και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier: όταν $\uparrow \Theta \rightarrow \Theta.Χ.Ι.$ προς τα δεξιά $\rightarrow$ ιοντίζονται περισσότερα μόρια $\rightarrow \uparrow \alpha$

4. Την **αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη:**

όταν $\uparrow c$ τότε $\downarrow \alpha$, γιατί ισχύει: $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c}}$

5. Την **επίδραση κοινού ιόντος.**

Η παρουσία άλλου ηλεκτρολύτη, ο οποίος έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη προκαλεί ελάττωση στο βαθμό ιοντισμού α του ασθενούς (λόγω της αρχής Le Chatelier):
τα κοινά ιόντα οδηγούν τη $\Theta.Χ.Ι$ προς τα αριστερά $\rightarrow$ ιοντίζονται λιγότερα μόρια $\rightarrow \downarrow \alpha$

Ισχυροί ηλεκτρολύτες: $\alpha=1$

Ασθενείς ηλεκτρολύτες: $\alpha < 1$

Η σύγκριση δυο ηλεκτρολυτών επιτρέπεται μόνο όταν τα δύο διαλύματα έχουν :

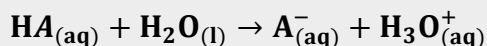
(α) τον ίδιο **διαλύτη**, (β) την ίδια **θερμοκρασία**, (γ) την ίδια **συγκέντρωση** και (δ) **δεν** έχουν παρουσία **κοινού ιόντος**.

σταθερά ιοντισμού K_a ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA

Σταθερά ιοντισμού K_a ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA: μέτρο της ισχύος του οξέος HA.

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_a τόσο περισσότερο προς τα **δεξιά** είναι μετατοπισμένη η ισορροπία ιοντισμού του οξέος, δηλαδή τόσο **ισχυρότερο** είναι το **οξύ** (έχει μεγαλύτερη τάση να αποβάλλει πρωτόνια).

Έστω ότι διαλύουμε στο νερό ποσότητα από ένα ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA, οπότε προκύπτει αραιό υδατικό διάλυμα. Ένα μέρος από τα μόρια του οξέος αντιδρά με το H_2O (ιοντίζεται) και αποκαθίσταται η ισορροπία:



Η σταθερά ισορροπίας K_c της αντίδρασης ιοντισμού είναι:	$K_c = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$
Όμως σε αραιά υδατικά διαλύματα ($c \leq 1$) είναι: $[H_2O] = 55,5M = σταθ.$	$V_{διαλύματος} = V_{διαλύτη} = V_{H_2O} = 1 L$ $m_{H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O} = 1 g/mL \cdot 1 L = 1 g$ $[H_2O] = \frac{n_{H_2O}}{V_{διαλύματος}} = \frac{\frac{1000}{18} mol}{1 L} = 55,5M$
Έτσι, το γινόμενο: $K_c \cdot [H_2O]$, εκφράζεται ως μια νέα σταθερά, η σταθερά ιοντισμού K_a του ασθενούς οξέος HA:	$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$

Εκφράζει:

Στην κατάσταση ισορροπίας το σταθερό **λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων** που προκύπτουν από τον ιοντισμό του οξέος **πρός** τη συγκέντρωση των **μορίων** του οξέος που δεν ιοντίστηκαν.

Επηρεάζεται από:

1. Τη φύση του οξέος (π.χ. ισχυρό ή ασθενές).

2. Τη φύση του διαλύτη,

αφού σε μια αντίδραση ιοντισμού οξέος τα μόρια του διαλύτη παίζουν το ρόλο βάσης.

3. Τη θερμοκρασία:

- Αν $\Delta H_{ιοντισμού} > 0$ τότε με: $\uparrow \Theta \rightarrow \Theta.X.I.$ προς τα δεξιά $\rightarrow$ ιοντίζονται περισσότερα μόρια HA $\rightarrow \uparrow K_a$
- Αν $\Delta H_{ιοντισμού} < 0$ τότε με: $\uparrow \Theta \rightarrow \Theta.X.I.$ προς τα αριστερά $\rightarrow$ ιοντίζονται λιγότερα μόρια HA $\rightarrow \downarrow K_a$

Ισχυρά οξέα: $K_a \geq 1$
(τιμές από: $10^2 - 10^9$)

Ασθενή οξέα: $K_a \leq 1$
(τιμές από: $10^{-4} - 10^{-15}$)

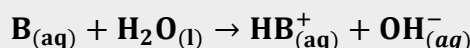
Τα **πολυπρωτικά** οξέα έχουν τόσες σταθερές ιοντισμού όσα είναι και τα στάδια στα οποία ιοντίζονται.

σταθερά ιοντισμού K_b ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B

Σταθερά ιοντισμού K_b ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B: μέτρο της ισχύος της βάσης B.

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_b τόσο περισσότερο προς τα **δεξιά** είναι μετατοπισμένη η ισορροπία ιοντισμού της βάσης, δηλαδή τόσο **ισχυρότερη** είναι η **βάση** (έχει μεγαλύτερη τάση να δεχτεί πρωτόνια).

Έστω ότι διαλύουμε στο νερό ποσότητα από μια ασθενή μονοπρωτική βάση B, οπότε προκύπτει αραιό υδατικό διάλυμα. Ένα μέρος από τα μόρια της βάσης αντιδρά με το H_2O (ιοντίζεται) και αποκαθίσταται η ισορροπία:



Η σταθερά ισορροπίας K_c της αντίδρασης ιοντισμού είναι:

$$K_c = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot [H_2O]}$$

Όμως σε αραιά υδατικά διαλύματα ($c \leq 1$) είναι:
 $[H_2O] = 55,5M = \text{σταθ.}$

- $V_{\text{διαλύματος}} = V_{\text{διαλύτη}} = V_{H_2O} = 1 L$
- $m_{H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O} = 1 g/mL \cdot 1 L = 1 g$
- $[H_2O] = \frac{n_{H_2O}}{V_{\text{διαλύματος}}} = \frac{\frac{1000}{18} \text{ mol}}{1 L} = 55,5M$

Έτσι, το γινόμενο: $K_c \cdot [H_2O]$, εκφράζεται ως μια νέα σταθερά, η σταθερά ιοντισμού K_b της ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B:

$$K_b = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Εκφράζει:

Στην κατάσταση ισορροπίας το σταθερό **λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων** που προκύπτουν από τον ιοντισμό της βάσης **πρός τη συγκέντρωση των μορίων** της βάσης που δεν ιοντίστηκαν.

Επηρεάζεται από:

1. Τη φύση της βάσης (π.χ. ισχυρή ή ασθενής).

2. Τη φύση του διαλύτη,

αφού σε μια αντίδραση ιοντισμού βάσης τα μόρια του διαλύτη παίζουν το ρόλο οξέος.

3. Τη θερμοκρασία:

- Αν $\Delta H_{\text{ιοντισμού}} > 0$ τότε με: $\uparrow \Theta \rightarrow \Theta.X.I.$ προς τα δεξιά $\rightarrow$ ιοντίζονται περισσότερα μόρια B $\rightarrow \uparrow K_b$
- Αν $\Delta H_{\text{ιοντισμού}} < 0$ τότε με: $\uparrow \Theta \rightarrow \Theta.X.I.$ προς τα αριστερά $\rightarrow$ ιοντίζονται λιγότερα μόρια B $\rightarrow \downarrow K_b$

Ισχυρές βάσεις: $K_b \geq 1$
(τιμές από: $10^2 - 10^9$)

Ασθενείς βάσεις: $K_b \leq 1$
(τιμές από: $10^{-4} - 10^{-15}$)

νόμος της αραιώσης του Ostwald

αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA

με: c (M): αρχική συγκέντρωση, a :ο βαθμός ιοντισμού και x (M): η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη που ιοντίζεται

ισχύει ότι: $\alpha = \frac{x}{c}$ ή $x = ac$ επομένως ιοντίζονται ac mol/L του ηλεκτρολύτη και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$			
c		-	-
- ac		+ ac	+ ac
$c(1-a)$		ac	ac

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Leftrightarrow$$

$$K_a = \frac{ac \cdot ac}{c(1-a)} \Leftrightarrow$$

$$K_a = \frac{a^2}{1-a} \cdot c \quad (1)$$

$$K_a = a^2 \cdot c \Leftrightarrow$$

$$a = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (2)$$

αρχικά (M)

ιοντίζονται/
παράγονται (M)

Χ.Ι. (M)

Αντικαθιστώντας στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_a ή K_b προκύπτει:

Στην περίπτωση που το οξύ ή η βάση είναι πολύ ασθενής ηλεκτρολύτης ($a \leq 0,1$), τότε: $1-a \approx 1$, και η (1) και οι (3) παίρνουν τη μορφή:

αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B

$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HB_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$			
c		-	-
- ac		+ ac	+ ac
$c(1-a)$		ac	ac

$$K_b = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \Leftrightarrow$$

$$K_b = \frac{ac \cdot ac}{c(1-a)} \Leftrightarrow$$

$$K_b = \frac{a^2}{1-a} \cdot c \quad (3)$$

$$K_b = a^2 \cdot c \Leftrightarrow$$

$$a = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \quad (4)$$

Οι σχέσεις (1), (2), (3) και (4) αποτελούν τη μαθηματική έκφραση του **νόμου αραιώσης του Ostwald**.

Ο νόμος αυτός καθορίζει τη σχέση μεταξύ:

του **βαθμού ιοντισμού**, a , της **αρχικής συγκέντρωσης**, c , και της **σταθεράς ιοντισμού** (K_a ή K_b) του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

Από τις απλοποιημένες σχέσεις (2) και (4) προκύπτει ότι:

Κατά την αραιώση ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη σε σταθερή θερμοκρασία (K_a ή K_b σταθερά), ελαττώνεται η αρχική συγκέντρωση c , και αυξάνεται η τιμή του βαθμού ιοντισμού. Δηλαδή με την αραιώση του διαλύματος η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

αραιώση: $\uparrow V \rightarrow \text{mol}=\text{σταθερά} \rightarrow \downarrow c \rightarrow$

από τη σχέση: $a = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ ή $a = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \rightarrow \uparrow a \rightarrow \text{Χ.Ι. προς τα δεξιά}$

σχέση μεταξύ: K_a , α και $[H_3O^+]$

Έστω ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA
 με c (M): αρχική συγκέντρωση και x (M): η συγκέντρωση του οξέος που ιοντίζεται.
 Αν ιοντίζονται x mol/L του οξέος, αποκαθίσταται η ισορροπία:

	$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$				Αντικαθιστώντας στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_a προκύπτει:
Αρχικά (M)	c		-	-	$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Leftrightarrow K_a = \frac{x \cdot x}{c-x} \Leftrightarrow K_a = \frac{x^2}{c-x} \quad (1)$
Ιοντίζονται/παράγονται (M)	$-x$		$+x$	$+x$	
Χ.Ι. (M)	$c-x$		x	x	

αν το οξύ είναι **πολύ ασθενής ηλεκτρολύτης**, δηλαδή ιοντίζεται σε πολύ μικρό βαθμό, τότε χωρίς σημαντικό σφάλμα η (1) παίρνει τη μορφή:

$$K_a = \frac{x^2}{c-x} \quad (1) \xrightarrow{\alpha = \frac{x}{c} \leq 0,1 \text{ ή } x \leq \frac{c}{10} \text{ (δηλαδή } x \ll c) \text{ ΤΟΤΕ ισχύει η προσέγγιση } c-x \approx c} K_a \approx \frac{x^2}{c} \Leftrightarrow x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c} \quad (2)$$

Κατά την αραιώση του οξέος HA σε σταθερή θερμοκρασία (K_a :σταθ.), ελαττώνεται η αρχική συγκέντρωση c του οξέος, οπότε από τη (2): ελαττώνεται η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ (το διάλυμα γίνεται λιγότερο όξινο):

$$\uparrow V \rightarrow \text{mol} = \text{σταθερά} \rightarrow \downarrow c \rightarrow \downarrow [H_3O^+]$$

Ανάλογα προκύπτουν οι επόμενες σχέσεις για ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B

με c (M): αρχική συγκέντρωση και x (M): η συγκέντρωση της βάσης που ιοντίζεται.
 Αν ιοντίζονται x mol/L της βάσης, αποκαθίσταται η ισορροπία:

	$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HB_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$			
Χ.Ι. (M)	$c-x$		x	x

$$K_b = \frac{x^2}{c-x} \quad (3) \xrightarrow{\text{και όταν } c-x \approx c \text{ (} \alpha \leq 0,1 \text{)}} K_b = \frac{x^2}{c} \Leftrightarrow x = [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (4)$$

ΠΟΤΕ ΕΠΙΤΡΕΠΟΝΤΑΙ ΟΙ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ $1-\alpha \approx 1$ ΚΑΙ $c-x \approx c$;

1. όταν δίνεται ο βαθμός ιοντισμού $\alpha \leq 0,1$, (δηλαδή $\leq 10\%$)
2. όταν δίνεται η σταθερά ιοντισμού K_a (ή K_b) και η αρχική συγκέντρωση c και ζητείται ο βαθμός ιοντισμού α , αν $\frac{K_a}{c} \leq 10^{-2}$ ή $\frac{K_b}{c} \leq 10^{-2}$

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Ο **βαθμός ιοντισμού** ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης:

- **αυξάνεται** όταν η **συγκέντρωση μειώνεται** (θ = σταθερή)
- **αυξάνεται** όταν **αυξάνεται η θερμοκρασία** (διότι ο ιοντισμός είναι ενδόθερμη αντίδραση και με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά)
- **μειώνεται** όταν υπάρχει **επίδραση κοινού ιόντος**
- εξαρτάται από το ασθενές οξύ ή την ασθενή βάση
 - εξαρτάται από τον διαλύτη

αραίωση διαλύματος οξέος ΗΑ από όγκο V_1 σε όγκο $V_2 = \lambda \cdot V_1$		
	ισχυρό οξύ	ασθενές οξύ
$c_{\text{ηλεκτρολύτη}} (\downarrow)$	$c_2 = \frac{c_1}{\lambda}$	$c_2 = \frac{c_1}{\lambda}$
α (σταθ.)	$\alpha_1 = \alpha_2 = 1 = \text{σταθερός}$	$\alpha_1 < \alpha_2 = \sqrt{\lambda} \alpha_1$
$[\text{H}_3\text{O}^+] (\downarrow)$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{\lambda}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{\sqrt{\lambda}}$
$n_{\text{H}_3\text{O}^+}$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+ (2)} = \text{σταθερός}$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+ (2)} = \sqrt{\lambda} \cdot n_{\text{H}_3\text{O}^+ (1)}$

Ισχυρότερος είναι ο ηλεκτρολύτης που έχει:

- **μεγαλύτερη σταθερά ιοντισμού** σε διαλύματα ίδιας θερμοκρασίας, του ίδιου διαλύτη
- **μεγαλύτερο βαθμό ιοντισμού** σε διαλύματα ίδιας θερμοκρασίας, του ίδιου διαλύτη, χωρίς να υπάρχει επίδραση κοινού ιόντος.

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ: περιεκτικότητα / συγκέντρωση

1. ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ % w/w ή % w/v		2. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ, c (M ή mol/L)
εκφράζει την ποσότητα της διαλυμένης ουσίας (δ.ο. σε g) σε:		εκφράζει τον αριθμό moles της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 1 L (1000 mL) διαλύματος .
100 g διαλύματος % w/w	σε 100 mL διαλύματος % w/v	$c = \frac{n_{\text{διαλυμένης ουσίας}}}{V_{\text{διαλύματος}}}$ όπου: $n = \text{ποσότητα ουσίας} = \frac{m}{M_r} = \frac{v}{22,4} \text{ (S.T.P.)}$
$\left(\text{πυκνότητα: } \rho_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = \frac{m_{\text{διαλύματος}}}{V_{\text{διαλύματος}}} \right)$		

Όσο μεγαλύτερη η περιεκτικότητα ή η συγκέντρωση ενός διαλύματος τόσο πιο πυκνό είναι, δηλαδή τόση περισσότερη ουσία περιέχει.

Μετατροπή % w/v σε c:	<u>διάλυμα NaOH περιεκτικότητας 10% w/v τι συγκέντρωση έχει;</u> 1. Εκφράζω την περιεκτικότητα: Σε 100 mL διαλύματος NaOH περιέχονται 10g NaOH 2. Μετατρέπω τα mL σε L και τα g δ.ο. σε mol: Σε 0,1 L διαλύματος NaOH περιέχονται $n = \frac{m}{M_r} = \frac{10}{40} = 0,25 \text{ mol NaOH}$ 3. Υπολογίζω σε 1L διαλύματος πόσα mol δ.ο. περιέχονται και το αποτέλεσμα δίνει και τη συγκέντρωση του διαλύματος σε M. $x=2,5 \text{ mol, άρα [NaOH]=2,5M}$
	<u>διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 10M τι περιεκτικότητα % w/v έχει;</u> 1. Εκφράζω τη συγκέντρωση: Σε 1 L διαλύματος NaOH περιέχονται 10 mol NaOH 2. Μετατρέπω τα L σε mL και τα mol δ.ο. σε g: Σε 1000mL διαλύματος NaOH περιέχονται $m = n \cdot M_r = 10 \cdot 40 = 400 \text{ g NaOH}$ 3. Υπολογίζω σε 100 mL διαλύματος πόσα g δ.ο. περιέχονται και το αποτέλεσμα δίνει και τη συγκέντρωση του διαλύματος σε M. $x=40 \text{ g, άρα 40% w/v σε NaOH}$

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ: αραιώση / συμπύκνωση / ανάμειξη

ΑΡΑΙΩΣΗ

(↓ % w/w, ↓ % w/v, ↓ c)

$$m_{\delta o, T\epsilon\lambda} = m_{\delta o, A\pi\chi}$$

$$m_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} = m_{\delta / \tau o\varsigma, A\pi\chi} + m_{\Delta / T\eta} \quad \text{ή} \quad V_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} = V_{\delta / \tau o\varsigma, A\pi\chi} + V_{\Delta / T\eta}$$

$$x_{A\pi\chi} \% w/w > x_{T\epsilon\lambda} \% w/w$$

$$x_{A\pi\chi} \% w/v > x_{T\epsilon\lambda} \% w/v$$

$$C_{A\pi\chi} > C_{T\epsilon\lambda}$$

$$C_{A\pi\chi} \cdot V_{A\pi\chi} = C_{T\epsilon\lambda} \cdot V_{T\epsilon\lambda}$$

ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ

(↑ % w/w, ↑ % w/v, ↑ c)

Με απομάκρυνση διαλύτη

$$m_{\delta o, T\epsilon\lambda} = m_{\delta o, A\pi\chi}$$

$$m_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} = m_{\delta / \tau o\varsigma, A\pi\chi} - m_{\Delta / T\eta}$$

ή

$$V_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} = V_{\delta / \tau o\varsigma, A\pi\chi} - V_{\Delta / T\eta}$$

Με προσθήκη διαλυμένης ουσίας

$$m_{\delta o, T\epsilon\lambda} = m_{\delta o, A\pi\chi} + m_{\delta o, \text{ΠΡΟΣΘ}}$$

$$m_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} \approx m_{\delta / \tau o\varsigma, A\pi\chi}$$

ή

$$V_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} \approx V_{\delta / \tau o\varsigma, A\pi\chi}$$

$$x_{A\pi\chi} \% w/w < x_{T\epsilon\lambda} \% w/w$$

$$x_{A\pi\chi} \% w/v < x_{T\epsilon\lambda} \% w/v$$

$$C_{A\pi\chi} < C_{T\epsilon\lambda}$$

$$C_{A\pi\chi} \cdot V_{A\pi\chi} = C_{T\epsilon\lambda} \cdot V_{T\epsilon\lambda}$$

$$C_{A\pi\chi} < C_{T\epsilon\lambda}$$

$$C_{T\epsilon\lambda} = \frac{n_{A\pi\chi} + n_{\text{ΠΡΟΣΘ}}}{V_{\Delta / \tau o\varsigma}}$$

ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΙΔΙΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

$$m_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} = m_{\delta / \tau o\varsigma, 1} + m_{\delta / \tau o\varsigma, 2} \quad \text{ή} \quad V_{\delta / \tau o\varsigma, T\epsilon\lambda} = V_{\delta / \tau o\varsigma, 1} + V_{\delta / \tau o\varsigma, 2}$$

$$m_{\delta o, T\epsilon\lambda} = m_{\delta o, 1} + m_{\delta o, 2}$$

$$x_1 \% w/w < x_{T\epsilon\lambda} \% w/w < x_2 \% w/w$$

$$x_1 \% w/v < x_{T\epsilon\lambda} \% w/v < x_2 \% w/v$$

$$C_1 < C_{T\epsilon\lambda} < C_2$$

$$C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C_{T\epsilon\lambda} \cdot V_{T\epsilon\lambda}$$

ΒΑΣΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ K_a , K_b και α

1. Υπολογίζουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη που περιέχεται στο διάλυμα σε mol/L ή M.

$$c = \frac{n_{\text{διαλυμένης ουσίας}}}{V_{\text{διαλύματος}}}$$

Αν η αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί την ορίζουμε ως άγνωστο c M.

2. Γράφουμε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης ιοντισμού ή διάστασης του ηλεκτρολύτη και με βάση τη στοιχειομετρία **συμπληρώνουμε τον πίνακα με τις συγκεντρώσεις (M)**.

Ισχυρά οξέα – βάσεις:					
$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			$Ca(OH)_{2(aq)} \rightarrow Ca^{+2}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$		
c	c	c	c	c	2c
Ασθενή οξέα – βάσεις:					
$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow BH^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$		
(c-x)	x	x	(c-x)	x	x

3. Αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_a ή K_b , αν ο ηλεκτρολύτης είναι ασθενής.

4. Υπολογίζουμε τον βαθμό ιοντισμού α του ασθενούς ηλεκτρολύτη:

☒ από τη σχέση: $\alpha = \frac{n_{\text{ιοντίζονται}}}{n_{\text{αρχικά}}} \quad \text{ή} \quad \alpha = \frac{x}{c}$

☒ καθώς και από τον νόμο αραιώσης του Ostwald:

$$K_a = \frac{a^2}{1-a} \cdot c \Leftrightarrow K_a = \frac{a^2}{1-a} \cdot c \Leftrightarrow K_a = a^2 \cdot c \Leftrightarrow a = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

5. Ελέγχουμε αν ισχύουν οι προϋποθέσεις, για να κάνουμε τις προσεγγίσεις:

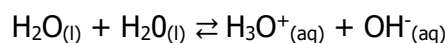
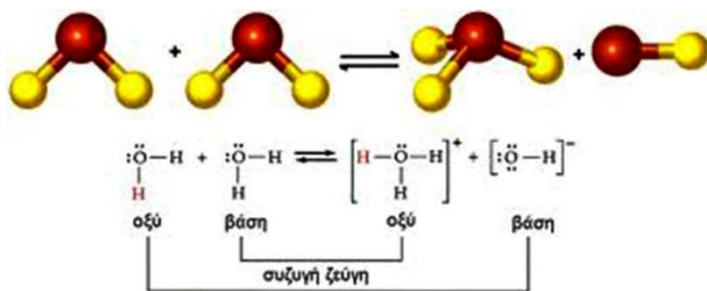
$$a \leq 1 \quad \text{ή} \quad \frac{K_a}{c} \leq 10^{-2}, \quad \text{τότε} \quad 1-a \approx 1 \quad \text{και} \quad c-1 \approx c$$

Όταν δεν γνωρίζουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη, αλλά η τιμή της K_a ή K_b είναι μικρή, **θεωρούμε ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις** και ελέγχουμε την ορθότητά τους με βάση το τελικό αποτέλεσμα..

Όταν ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη **αραιώνεται**, ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται, οπότε πρέπει να **ελέγχουμε** αν ισχύουν οι προσεγγίσεις και στο αραιωμένο διάλυμα.

Ο αυτοϊοντισμός του νερού

Ο αυτοϊοντισμός του νερού περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



Ένα μόριο H_2O συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Brønsted – Lowry και μετατρέπεται σε ανιόν OH^- , ενώ το άλλο μόριο H_2O συμπεριφέρεται ως βάση κατά Brønsted – Lowry και μετατρέπεται σε H_3O^+ .

- Το νερό είναι **αμφιπρωτική ουσία (ή αμφολύτης)**. Ο αυτοϊοντισμός του νερού πραγματοποιείται τόσο στο **καθαρό νερό** όσο και σε **οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα**.

Η σταθερά της χημικής ισορροπίας για την αμφίδρομη αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού είναι:

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

Το H_2O ιονίζεται ελάχιστα (από 1 δισεκατομμύριο μόρια νερού ιονίζονται περίπου 4 μόρια!), επομένως η συγκέντρωσή του θεωρείται πρακτικά σταθερή και ίση με $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$, στους 25°C :

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{διαλύματος}}} = \frac{\frac{1000}{18} \text{ mol}}{1\text{L}} = 55,5\text{M}$$

(Θεωρούμε ότι σε $V=1\text{L}$ H_2O περιέχονται:
 $m = \rho \cdot V = 1\text{g/mL} \cdot 1000\text{mL} = 1000 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$)

Το γινόμενο $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ονομάζεται σταθερά γινομένου των ιόντων του νερού και **ισχύει** τόσο για το **καθαρό νερό** όσο και για **οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα**, ενώ η τιμή της K_w **εξαρτάται μόνο** από τη **θερμοκρασία**.

$$\theta = 25^\circ \text{C} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\theta < 25^\circ \text{C} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] < 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\theta > 25^\circ \text{C} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] > 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

- Η σταθερά K_w **ΔΕΝ** είναι η K_a του νερού. Η σταθερά ιοντισμού K_a του H_2O είναι:

$$K_{a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{K_w}{55,5^2} = \frac{10^{-14}}{55,5^2} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Η κλίμακα του pH

Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ και OH^- στα αραιά υδατικά διαλύματα είναι συνήθως πολύ μικρή και εκφράζεται με αρνητικές δεκαδικές δυνάμεις (10^{-x} M).

Για να αποφευχθεί η χρήση τόσο μικρών αριθμών και να απλουστευθούν οι υπολογισμοί, ο Δανός χημικός Sørensen το 1909 εισήγαγε την **έννοια του pH**.



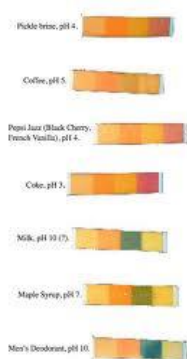
Με την κλίμακα pH μελετάται η **οξύτητα ή η βασικότητα** ενός διαλύματος σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και για τους **25 °C παίρνει τιμές 0 – 14**.

$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$	Έστω ένα υδατικό διάλυμα στο οποίο είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-x}$ M Ισχύει: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-x}$ δλδ $\text{pH} = x$ Και: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ Έστω ένα υδατικό διάλυμα στο οποίο είναι $[\text{OH}^-] = 10^{-x}$ M Ισχύει: $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-x}$, δλδ $\text{pOH} = x$ Και: $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$	Παραδείγματα: - Όταν $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}$ M τότε $\text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$ - Όταν $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ M τότε $\text{pH} = -\log 10^0 = 0$ - Όταν $\text{pH} = 1$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$ M - Όταν $\text{pH} = 2,5$ τότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,5} = \sqrt{10} \cdot 10^{-3}$ M - Όταν $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ M τότε $\text{pOH} = -\log 10^{-2} = 2$
---	--	---

Το pH ενός υδατικού διαλύματος προσδιορίζεται πειραματικά:

1. Κατά προσέγγιση με τη χρήση των δεικτών (πεχαμετρικό χαρτί).

Οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι οργανικές ουσίες, το χρώμα οποίων αλλάζει ανάλογα με το διάλυμα στο οποίο προστίθεται.



των
pH

2. Με ακρίβεια με τη χρήση ειδικών οργάνων μέτρησης, τα πεχάμετρα.

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων αποτελεί μέτρο της τιμής του pH του διαλύματος.



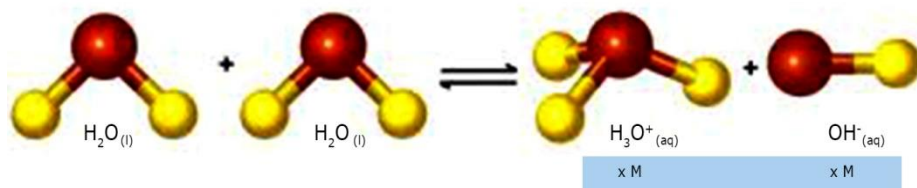
Η κλίμακα του pH

[H ₃ O ⁺] (M)		pH	pOH	[OH ⁻] (M)	
		ΙΣΧΥΡΑ ΟΞΕΑ	ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΒΑΣΕΙΣ		
1	10 ⁰	0.0	14.0	10 ⁻¹⁴	0,0000000000000001
0.1	10 ⁻¹	1.0	13.0	10 ⁻¹³	0,00000000000001
0.01	10 ⁻²	2.0	12.0	10 ⁻¹²	0,0000000000001
0.001	10 ⁻³	3.0	11.0	10 ⁻¹¹	0,000000000001
0.0001	10 ⁻⁴	4.0	10.0	10 ⁻¹⁰	0,0000000001
0.00001	10 ⁻⁵	5.0	9.0	10 ⁻⁹	0,000000001
0.000001	10 ⁻⁶	6.0	8.0	10 ⁻⁸	0,00000001
0.0000001	10 ⁻⁷	7.0	7.0	10 ⁻⁷	0,0000001
0.00000001	10 ⁻⁸	8.0	6.0	10 ⁻⁶	0,0000001
0.000000001	10 ⁻⁹	9.0	5.0	10 ⁻⁵	0,000001
0.0000000001	10 ⁻¹⁰	10.0	4.0	10 ⁻⁴	0,0001
0.00000000001	10 ⁻¹¹	11.0	3.0	10 ⁻³	0,001
0.000000000001	10 ⁻¹²	12.0	2.0	10 ⁻²	0,01
0.0000000000001	10 ⁻¹³	13.0	1.0	10 ⁻¹	0,1
0.00000000000001	10 ⁻¹⁴	14.0	0.0	10 ⁰	1
		ΑΣΘΕΝΗ ΟΞΕΑ	ΙΣΧΥΡΕΣ ΒΑΣΕΙΣ		



Σχέση μεταξύ $[H_3O^+]$ - $[OH^-]$ και pH - pOH στο καθαρό νερό και σε υδατικό διάλυμα οξέος και βάσης

Στο καθαρό νερό αποκαθίσταται η ισορροπία:



Από τη στοιχειομετρία της χημικής εξίσωσης προκύπτει ότι:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = x, \text{ οπότε από την έκφραση της } K_w \text{ έχουμε ότι: } [H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} \xrightarrow{25^\circ C} [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$$

_οξίνα διαλύματα

Στα όξινα διαλύματα, αυξάνεται η $[H_3O^+]$, οπότε σύμφωνα με την Αρχή Le Chatelier η θέση της χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά, έτσι ελαττώνεται η $[OH^-]$, που προκύπτουν από τον αυτοϊονισμό του νερού, οπότε στο διάλυμα ισχύει:

(25 °C)

_βασικά διαλύματα

Στα βασικά διαλύματα, αυξάνεται η $[OH^-]$, οπότε σύμφωνα με την Αρχή Le Chatelier η θέση της χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά, έτσι ελαττώνεται η $[H_3O^+]$, που προκύπτουν από τον αυτοϊονισμό του νερού, οπότε στο διάλυμα ισχύει:

$$[H_3O^+]_{ολικά} > [OH^-]$$

$$pH < pOH$$

$$> 10^{-7}$$

$$< 10^{-7}$$

$$< 7$$

$$\begin{array}{c} \text{σχέση} \\ [H_3O^+], [OH^-] \\ \text{σχέση pH,} \\ pOH \\ [H_3O^+] \\ [OH^-] \\ pH \end{array}$$

$$[H_3O^+] < [OH^-]_{ολικά}$$

$$pH > pOH$$

$$< 10^{-7}$$

$$> 10^{-7}$$

$$> 7$$

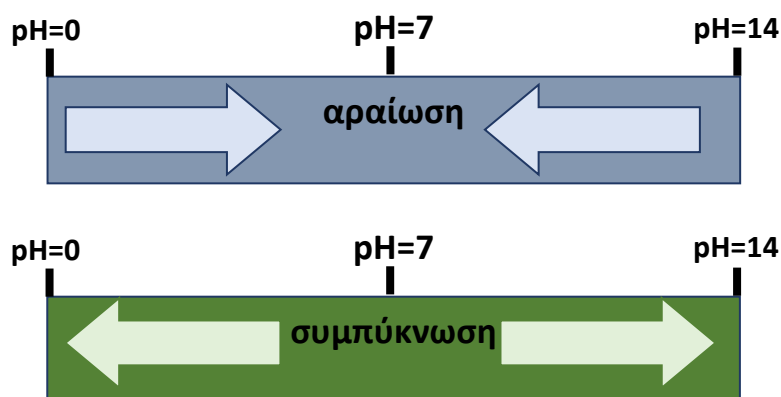
Στα υδατικά διαλύματα ισχύει πάντα:

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w \Leftrightarrow pH + pOH = pK_w$$

Μόνο στους 25 °C: $pH + pOH = 14$

Μεταβολή του pH κατά την αραίωση/ συμπύκνωση διαλυμάτων

(25 °C)	_αραίωση	_συμπύκνωση
ουδέτερα διαλύματα	Το pH ΔΕΝ μεταβάλλεται	
όξινα διαλύματα	$C_{\text{οξέος}} \downarrow$, άρα $[H_3O^+] \downarrow$, οπότε $pH \uparrow$	$C_{\text{οξέος}} \uparrow$, άρα $[H_3O^+] \uparrow$, οπότε $pH \downarrow$
βασικά διαλύματα	$C_{\text{βάσης}} \downarrow$, άρα $[OH^-] \downarrow$, οπότε $pOH \uparrow$ και $pH \downarrow$	$C_{\text{βάσης}} \uparrow$, άρα $[OH^-] \uparrow$, οπότε $pOH \downarrow$ και $pH \uparrow$



πότε λαμβάνουμε υπόψη τον αυτοϊονισμό του νερού κατά τον υπολογισμό του pH ενός υδατικού διαλύματος;

Ο αυτοϊοντισμός του νερού λαμβάνεται υπόψη κατά τον υπολογισμό του pH ενός υδατικού διαλύματος **ΜΟΝΟ** στην περίπτωση κατά την οποία η $[H_3O^+]$ που προκύπτει από το οξύ ή η $[OH^-]$ που προκύπτει από τη βάση **είναι μικρότερη από 10^{-6} M**.

Για τον υπολογισμό του pH στα υδατικά διαλύματα οξέων και βάσεων ισχύουν τα εξής:

το pH καθορίζεται μόνο από το οξύ ή τη βάση:

όταν $[H_3O^+]_{\text{οξέος}} \geq 10^{-6}$ M

τότε: $[H_3O^+]_{\text{ολικά}} \approx [H_3O^+]_{\text{οξέος}}$

Λαμβάνεται υπόψη και ο αυτοϊοντισμός του νερού:

όταν 10^{-8} M $\leq [H_3O^+]_{\text{οξέος}} < 10^{-6}$ M

τότε: $[H_3O^+]_{\text{ολικά}} = [H_3O^+]_{\text{οξέος}} + [H_3O^+]_{\text{νερού}}$

το pH καθορίζεται από το νερό ($pH \approx 7$ (25°C):

όταν $[H_3O^+]_{\text{οξέος}} < 10^{-8}$ M

τότε: $[H_3O^+]_{\text{ολικά}} \approx [H_3O^+]_{\text{νερού}}$

Σχέση μεταξύ K_a , K_b , K_w για τα συζυγή ζευγάρια οξέων βάσεων

Για τα συζυγή ζεύγη οξέων – βάσεων προκύπτει:

Έστω ένα ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA και η συζυγής του βάση A^- .	
<u>Για την αντίδραση ιοντισμού του οξέος HA ισχύει:</u>	<u>Για την αντίδραση ιοντισμού της βάσης A^- ισχύει:</u>
$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$K_a(HA) = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \quad (1)$	$K_b(A^-) = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} \quad (2)$
Με πολλαπλασιασμό των εξισώσεων (1) και (2) προκύπτει ότι:	
$K_a(HA) \cdot K_b(A^-) = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \Leftrightarrow K_a(HA) \cdot K_b(A^-) = K_w$	
Με αντίστροφη λογαρίθμηση της παραπάνω σχέσης προκύπτει ότι:	
$pK_a(HA) + pK_b(A^-) = pK_w = 14 \quad (25^\circ C)$	

Παρατηρήσεις!!!

- Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του οξέος HA, τόσο μικρότερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της συζυγούς του βάσης A^- .
Τα **ισχυρά οξέα έχουν τιμές $K_a \gg 1$** , οπότε οι **συζυγείς τους βάσεις έχουν πολύ μικρές τιμές K_b** .
- Για τα **ασθενή οξέα HA και HB** και τις συζυγείς τους βάσεις A^- και B^- ισχύει: όταν $K_a(HA) > K_a(HB)$, τότε $K_b(A^-) < K_b(B^-)$
- Η τιμή της σταθεράς ιοντισμού **K_a ή K_b δε μεταβάλλεται όταν η θερμοκρασία μένει σταθερή.**
- Σε μια πρωτολυτική αντίδραση της μορφής: οξύ₍₁₎ + βάση₍₂₎ $\rightleftharpoons$ βάση₍₁₎ + οξύ₍₂₎
η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης.

Θυμήσου...

	<u>_αραίωση_</u>	<u>_συμπύκνωση_</u>	<u>_ανάμειξη_</u>
όξινα διαλύματα	$C_{οξέος} \downarrow, [H_3O^+] \downarrow,$ οπότε $pH \uparrow$ $pH_{αρχικά} < pH_{τελικά}$	$C_{οξέος} \uparrow, [H_3O^+] \uparrow,$ οπότε $pH \downarrow$ $pH_{αρχικά} > pH_{τελικά}$	$C_1 < C_3 < C_2$
βασικά διαλύματα	$C_{βάσης} \downarrow, [OH^-] \downarrow, pOH \uparrow$ και $pH \downarrow$ $pH_{αρχικά} > pH_{τελικά}$	$C_{βάσης} \uparrow, [OH^-] \uparrow, pOH \downarrow$ και $pH \uparrow$ $pH_{αρχικά} < pH_{τελικά}$	$pH_1 < pH_3 < pH_2$

2^η ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ : υπολογισμός pH διαλυμάτων

1. Υπολογίζουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη που περιέχεται στο διάλυμα σε mol/L ή M.

Αν η αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί την ορίζουμε ως άγνωστο c M.

2. Γράφουμε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης ιονισμού ή διάστασης του ηλεκτρολύτη και υπολογίζουμε:

- τη $[H_3O^+]$, αν πρόκειται για οξύ ή
- τη $[OH^-]$ αν πρόκειται για βάση.



με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και ανάλογα αν ο ηλεκτρολύτης είναι ισχυρός ή ασθενής (→ πινακάκι, Κα, Ostwald, προσεγγίσεις !!)

3. Από τη $[H_3O^+]$ υπολογίζουμε το $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-x} = x$, ενώ από τη $[OH^-]$ υπολογίζουμε το $pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-x} = x$

υπενθυμίζεται ότι **ΜΟΝΟ** στους 25 °C ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w \Leftrightarrow pH + pOH = pK_w \Leftrightarrow pH + pOH = 14$$

4. Όταν δίνεται η τιμή του pH ενός υδατικού διαλύματος, μπορούμε να υπολογίσουμε εύκολα τη $[H_3O^+]$ ή τη $[OH^-]$ αφού ισχύει ότι:

$$pH = x \quad \text{άρα} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-x} \quad \text{και} \quad [OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

5. Όταν μεταβάλλεται το pH κατά x μονάδες, τότε μεταβάλλεται κατά 10^x φορές η ΔpH .

$$\text{Αν ισχύει: } \Delta pH = pH_2 - pH_1 = x \quad \text{τότε} \quad \frac{[H_3O^+]_1}{[H_3O^+]_2} = 10^x.$$

6. Ο αυτοϊοντισμός του νερού λαμβάνεται υπόψη μόνο όταν:

$$[H_3O^+]_{\text{οξέος}} < 10^{-6} \text{ M} \quad \text{ή} \quad [OH^-]_{\text{βάσης}} < 10^{-6} \text{ M}$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΑΛΑΤΩΝ

Άλατα $M^{+x} A^{-y}$ ή $MyAx$,

όπου: M^{+x} μέταλλο ή θετικό πολυατομικό ιόν και A^{-y} αμέταλλο ή αρνητικό πολυατομικό ιόν

Όλα τα άλατα είναι ιοντικές ενώσεις και διίστανται:



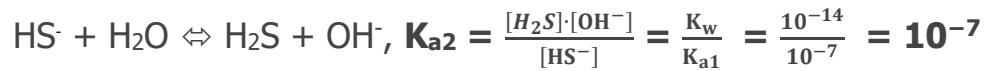
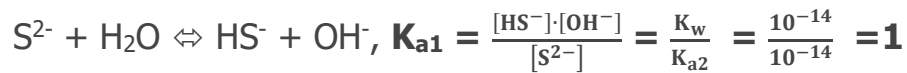
pH υδατικών διαλυμάτων

Στα διαλύματα των αλάτων γράφουμε τη χημική εξίσωση της **διάστασης** του **άλατος** και εξετάζουμε αν τα ιόντα του αντιδρούν με το νερό. Ένα ιόν αντιδρά με το νερό όταν είναι συζυγές οξύ ασθενούς βάσης ή συζυγής βάση ασθενούς οξέος.

- Όταν το άλας προέρχεται από **ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση** π.χ. NaCl κανένα από τα ιόντα του δεν αντιδρά με το νερό. Δεν αντιδρούν με το νερό τα: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO^- επίσης τα Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Ba^{2+} . Το διάλυμα είναι **ουδέτερο pH= 7**.
- Όταν το άλας προέρχεται από **ασθενές οξύ και ισχυρή βάση** π.χ. HCOOK το ανιόν του $HCOO^-$ αντιδρά με το νερό και σχηματίζει το συζυγές ασθενές οξύ. Αντιδρούν με το νερό τα: F^- , CN^- , ClO^- . Το διάλυμα είναι **βασικό pH> 7**.
- Όταν το άλας προέρχεται από **ισχυρό οξύ και ασθενή βάση** π.χ. NH_4Cl το κατιόν του NH_4^+ αντιδρά με το νερό και σχηματίζει την συζυγή του ασθενή βάση. Αντιδρούν με το νερό τα: NH_4^+ , RNH_3^+ . Το διάλυμα είναι **όξινο pH< 7**.
- Όταν το άλας προέρχεται από **ασθενές οξύ και ασθενή βάση** κάθε ιόν του αντιδρά με το νερό και σχηματίζει το συζυγές του σώμα.
 - Όταν $K_a > K_b$ το διάλυμα είναι **όξινο**,
 - Όταν $K_a = K_b$ το διάλυμα είναι **ουδέτερο** και
 - Όταν $K_a < K_b$ το διάλυμα είναι **βασικό**.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΑΛΑΤΩΝ

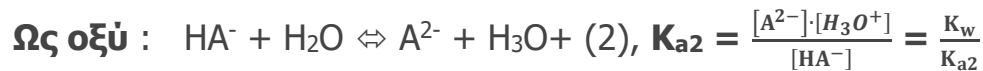
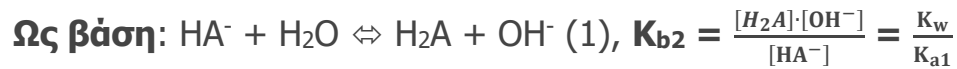
ΥΔΡΟΛΥΣΗ Πολυσθενών ανιόντων (π.χ. CO_3^{2-} , S^{2-})



Επειδή $K_{a1} \gg K_{a2}$, λαμβάνεται υπόψη μόνο η K_{a1} και $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_{a2}}}$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Όξινων Αλάτων Ασθενών Οξέων

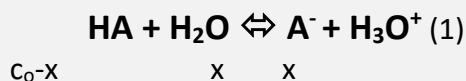
Διάλυμα NaHA συγκέντρωσης c M. Μετά τη διάσπαση του άλατος τα ιόντα HA^- ιοντίζονται με το νερό. Τα όξινα ανιόντα είναι **αμφολύτες**, δρουν δηλαδή και ως οξέα και ως βάσεις:



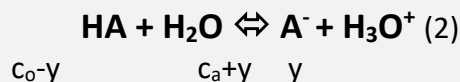
- Εάν $K_{b2} > K_{a2}$ το διάλυμα είναι **αλκαλικό**
- Εάν $K_{b2} < K_{a2}$ το διάλυμα είναι **όξινο**

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

Έστω υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA. Στο διάλυμα αυτό έχει αποκατασταθεί η ιοντική ισορροπία:



Στο παραπάνω διάλυμα προσθέτουμε – έστω άλας NaA δηλ. ιόντα A⁻, c_a M με συνέπεια το σύστημα να έλθει σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας:



Αντί ανιόντων A⁻ θα μπορούσαμε να προσθέσουμε **οξώνια**. (Για παράδειγμα, προσθήκη HCl). Σε κάθε περίπτωση **προσθήκης** A⁻ ή οξωνίων, η ισορροπία θα **μετατοπιστεί αριστερά** σύμφωνα με την αρχή **Le Chatelier** αφού το σύστημα **τείνει να αναιρέσει** την επιχειρούμενη αύξηση των ιόντων. Το φαινόμενο είναι γνωστό με το όνομα «Επίδραση Κοινού Ιόντος».

Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

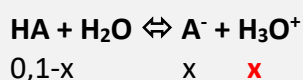
Τα κυριότερα είδη επίδρασης κοινού ιόντος είναι:

1. Ισχυρό οξύ και ασθενές οξύ π.χ. HCl, CH₃COOH Το διάλυμα δημιουργείται : i. Με απευθείας ανάμιξη. ii. Με ανάμιξη διαλύματος του ισχυρού οξέος με διάλυμα άλατος που περιέχει κοινό ανιόν με το ισχυρό οξύ. Το ισχυρό οξύ βρίσκεται σε περίσσεια: HCl + CH₃COONa → CH₃COOH + NaCl	2. Ισχυρή βάση και ασθενής βάση π.χ. KOH, NH₃. Το διάλυμα δημιουργείται : i. Με απευθείας ανάμιξη. ii. Με ανάμιξη διαλύματος ισχυρής βάσης με διάλυμα άλατος που περιέχει κοινό κατιόν με την ισχυρή βάση. Η ισχυρή βάση βρίσκεται σε περίσσεια: NH₄Cl + KOH → NH₃ + KCl + H₂O
3. Ασθενές οξύ και άλας του οξέος με κοινό ιόν, οπότε σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα, π.χ. CH₃COOH, CH₃COONa Το διάλυμα δημιουργείται : i. Με απευθείας ανάμιξη. ii. Με ανάμιξη διαλύματος ισχυρού οξέος με διάλυμα άλατος που περιέχει κοινό ανιόν με το ασθενές οξύ. Το άλας βρίσκεται σε περίσσεια: HCl + CH₃COONa → CH₃COOH + NaCl iii. Με ανάμιξη διαλύματος ασθενούς οξέος με διάλυμα ισχυρής βάσης. Το ασθενές οξύ βρίσκεται σε περίσσεια: CH₃COOH + NaOH → CH₃COONa + H₂O	4. Ασθενής βάση και άλας της βάσης με κοινό ιόν, οπότε σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα, π.χ. NH₃ + NH₄Cl Το διάλυμα δημιουργείται : i. Με απευθείας ανάμιξη. ii. Με ανάμιξη διαλύματος ισχυρής βάσης με διάλυμα με διάλυμα άλατος που περιέχει κοινό κατιόν με το ασθενή βάση. Το άλας βρίσκεται σε περίσσεια: NaOH + NH₄Cl → NH₃ + NaCl + H₂O iii. Με ανάμιξη διαλύματος ασθενούς βάσης με διάλυμα ισχυρού οξέος. Η ασθενής βάση βρίσκεται σε περίσσεια: NH₃ + HCl → NH₄Cl
5. Ασθενές οξύ και ασθενές οξύ, π.χ. HF, CH₃COOH Το διάλυμα δημιουργείται με απευθείας ανάμιξη.	6. Ασθενής βάση και ασθενής βάση π.χ. NH₃, CH₃NH₂ Το διάλυμα δημιουργείται με απευθείας ανάμιξη.

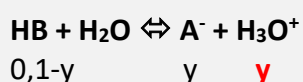
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

Ας δούμε κάποιες «ιδιαίτερες» περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.

1. (ΑΜΟΙΒΑΙΑ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ) Σε διάλυμα περιέχονται τα ασθενή οξέα HA και HB, έχοντας αρχικές συγκεντρώσεις 0,1 M το καθένα. Βρείτε το pH του διαλύματος αυτού. Δίνονται $K_{a,HA}=9 \cdot 10^{-6}$ και $K_{a,HB}=10^{-6}$.



$$K_{a,HA} = \frac{x(x+y)}{0,1} \quad (1)$$



$$K_{a,HB} = \frac{y(x+y)}{0,1} \quad (2)$$

ΕΚΙ:

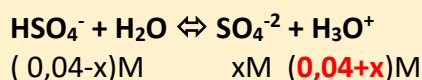
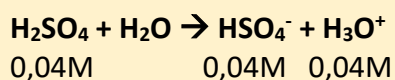
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y \text{ M}$$

Οι εξισώσεις (1) και (2) δίνουν : $x(x+y) = 9 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1}$ και $y(x+y) = 10^{-6} \cdot 10^{-1}$, οπότε με προσθήκη κατά μέλη έχουμε:

$$(x+y)(x+y) = (9+1) \cdot 10^{-7} \Leftrightarrow x+y = 10^{-3} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M} \Leftrightarrow \text{pH} = 3$$

Σχόλιο: Από τις σχέσεις (1) και (2), μπορούμε να βρούμε τις τιμές x και y και επομένως τους βαθμούς ιοντισμού των δυο ασθενών οξέων!

2. Διάλυμα H_2SO_4 έχει συγκέντρωση 0,04 M. Ποιο το pH του διαλύματος; Δίνεται ότι το H_2SO_4 ιοντίζεται πλήρως στο πρώτο στάδιο, ενώ στο δεύτερο στάδιο είναι $K_a=1,2 \cdot 10^{-2}$.



τα οξόνια της
πρώτης αντίδρασης
επιδρούν στην
ισορροπία της
δεύτερης!!!!

Όμως:

$$\frac{K_a}{c} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2}}{0,04} = 0,3 > 10^{-2}$$

Άρα ΔΕΝ επιτρέπονται
προσεγγίσεις!

$$\text{Από τη σχέση: } K_{a,2} = \frac{x(0,04+x)}{0,04} = 1,2 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{προκύπτει: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,04 + 8 \cdot 10^{-3} = 40 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-3} = 48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Και: } \text{pH} = -\log(48 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 48 = 3 - 1,68 = 1,32 \text{ ιδιαίτερος όξινο!}$$

*** Ποιος ο βαθμός ιοντισμού στο δεύτερο στάδιο;

$$\alpha = x/0,04 = 0,008/0,04 = 0,2 \text{ ή } 20\%$$

!!!ΠΡΟΣΘΕΤΟ!!! : Έστω διάλυμα NaHSO_4 . Αυτό το άλας διίσταται πλήρως και τα όξινα θειικά ιόντα ιοντίζονται προς την κατεύθυνση να δώσουν ιόντα θειικά και όχι θειικό οξύ (γιατί;)

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

3. (ΠΟΛΥΠΡΩΤΙΚΟ ΟΞΥ) Διάλυμα H_2S έχει συγκέντρωση 0,1 M. Βρείτε το pH του διαλύματος. Δίνεται $K_{a1}=10^{-7}$ και $K_{a2}=10^{-13}$.

$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a,1} = \frac{(x-y)(x+y)}{0,1-x} = 10^{-7}$
(0,1-x) x x	
$\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	$K_{a,2} = \frac{y(x+y)}{(x-y)} = 10^{-13}$
x-y y y	

Στις διπλανές ισορροπίες **ΔΕΝ** εμφανίζουμε την **αμοιβαία** Ε.Κ.Ι., αλλά στις μαθηματικές εκφράσεις

Σύμφωνα με τις προσεγγίσεις:

$$[\text{H}_2\text{S}] = 0,1 - x \approx 0,1 \text{ M}$$

$$\alpha\phi\omicron\upsilon \frac{K_{a1}}{c} = \frac{10^{-7}}{0,1} = 10^{-6} \ll 10^{-2}$$

$$\text{και } [\text{H}_3\text{O}^+] = x + y \approx x$$

$$\text{και } [\text{HS}^-] = x - y \approx x$$

$$\text{διότι } K_{a1} \gg K_{a2}$$

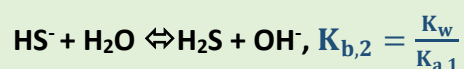
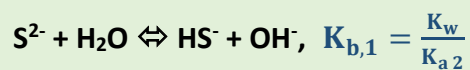
$$K_{a,1} = \frac{(x-y)(x+y)}{0,1-x} = 10^{-7} \Leftrightarrow \frac{x(x+y)}{0,1} = 10^{-7} \Leftrightarrow x = 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{a,2} = \frac{y(x+y)}{(x-y)} \Leftrightarrow 10^{-13} = \frac{yx}{y} \Leftrightarrow y = 10^{-13} \text{ M}$$

Τελικά έχουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y \approx x \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M} \Leftrightarrow \text{pH} = 4$$

!!!ΠΡΟΣΘΕΤΟ!!!: Σε νερό ρίχνουμε ιόντα S^{2-} . Να μελετηθεί ποιοτικά το ζήτημα.



δείτε τις σταθερές
ΔΕΝ έχουν γραφεί
λανθασμένα!!!

!!!ΠΡΟΣΘΕΤΟ!!!: Το ανθρακικό οξύ H_2CO_3 , το οξαλικό οξύ $(\text{COOH})_2$ είναι **διπρωτικά** και έχουν **δύο στάδια ιοντισμού**. Εργαζόμαστε όπως στο H_2S !

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

3^Η ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Προσδιορίζουμε τις **αρχικές συγκεντρώσεις**
2. Προσδιορίζουμε τις **νέες τους συγκεντρώσεις** μετά την ανάμιξη/ αραίωση/ συμπύκνωση (ΠΡΟΣΟΧΗ ΟΤΑΝ ΑΛΛΑΖΕΙ Ο ΤΕΛΙΚΟΣ ΟΓΚΟΣ!!)
3. Προσδιορίζουμε τις **συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών που παράγονται μετά από κάποια αντίδραση** που συμβαίνει στο διάλυμα με βάση της στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Για το σκοπό αυτό:

Γράφουμε τις μονόδρομες αντιδράσεις και **όχι τις διαστάσεις ή τους ιοντισμούς**.

Ως μονόδρομες μεταθετικές αντιδράσεις θεωρούμε τις:

I. εξουδετερώσεις κατά Arrhenius: π.χ. $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

II. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς οξέος + ισχυρό οξύ, π.χ. $\text{NaF} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HF}$

III. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

άλας ασθενούς βάσης + ισχυρή βάση, π.χ. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

4. **Γράφουμε τις αντιδράσεις της διάστασης ή του ιοντισμού** των ηλεκτρολυτών από τους οποίους εξαρτάται η λύση του προβλήματος (π.χ. η συγκέντρωση των $[\text{H}_3\text{O}^+]$ προκειμένου να προσδιορίσουμε το pH) και τους αντίστοιχους πίνακες.
5. **Εφαρμόζουμε τις σχέσεις για τις K_a , K_b .** Σε αυτές η συγκέντρωση του κοινού ιόντος προκύπτει από τη διάσταση του ισχυρού ηλεκτρολύτη **μόνο**.

ΝΑ ΘΥΜΑΣΤΕ ΤΑ ΕΞΗΣ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ:

- Η αναίρεση **ΔΕΝ** πρόκειται να πραγματοποιηθεί πλήρως, παρά μόνο εν μέρει. Αυτό σημαίνει ότι η τελική-νέα συγκέντρωση του ιόντος που προσθέσαμε θα είναι μεγαλύτερη της αρχικής ($c_a + y > x$)!
- Ο **βαθμός ιοντισμού του α μειώνεται**, αφού η ισορροπία της αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα αριστερά. (Μειώνεται ο αριθμός moles του οξέος που ιοντίζονται).
- Εφόσον η **θερμοκρασία = σταθερή**, η σταθερά ιοντισμού **K_a =σταθερή**.
- Αν σε διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν κοινό ιόν π.χ. το A^- τότε στις ισορροπίες που αναπτύσσονται στο διάλυμα και στις οποίες έχει συμμετοχή, **το ιόν θα συμμετέχει με μία και μόνη συγκέντρωση** που συν-διαμορφώνουν όλες μαζί οι ουσίες.
- Ξεχάστε τη θεωρία Ostwald στις Ε.Κ.Ι. για τον υπολογισμό του βαθμού ιοντισμού.
- Ανάλογα ισχύουν και για τη περίπτωση ασθενών βάσεων (αμμωνία, αμίνες, ...)
- Αν από τον ιοντισμό ή τη διάστασή τους προκύπτει το **ίδιο ιόν** με ένα από τα ιόντα του ασθενούς ηλεκτρολύτη έχουμε **επίδραση κοινού ιόντος**.
- Γράφουμε τις αντιδράσεις **ιοντισμού / διαστάσεων** όλων των ηλεκτρολυτών και στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού βάζουμε τη **συνολική συγκέντρωση του κοινού ιόντος**.
- Προσοχή δεν μπορούμε να εφαρμόσουμε το νόμο του Ostwald στα διαλύματα των **ισχυρών οξέων ή των ισχυρών βάσεων**, στα οποία $c < 10^{-7} \text{ M}$, λαμβάνεται **υπ' όψη** και το κοινό ιόν οξωνίου ή υδροξειδίου αντίστοιχα που προκύπτει από τον **ιοντισμό του νερού**.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται τα διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων ή αραιωθούν μέσα σε ορισμένα όρια συγκέντρωσης. Τα διαλύματα αυτά αποτελούνται από ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA / A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH^+).

Το pH ενός ρυθμιστικού δ/τος $HA - A^-$ εξαρτάται από:

- την τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του οξέος HA και
- την τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων $\lambda = C_{\text{βάσης}} / C_{\text{οξέος}}$

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα μπορεί να είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο ανάλογα με τις τιμές των K_a και K_b :

- αν $K_a > K_b$ επικρατεί ο ιοντισμός του οξέος και το διάλυμα είναι **όξινο**.
- αν $K_a < K_b$ επικρατεί ο ιοντισμός της βάσης και το διάλυμα είναι **βασικό**.

Δύο παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι τα:

1. **διάλυμα υδροφθορίου HF και φθοριούχου νατρίου NaF (HF / F^-)**
2. **διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου NH_4Cl και αμμωνίας NH_3 (NH_4^+ / NH_3)**

Υπολογισμός pH ρυθμιστικού διαλύματος

Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ένα συζυγικό σύστημα οξέος-βάσης, ισχύει η σχέση των **Henderson και Hasselbalch**:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$$

Με την προϋπόθεση ότι έχουμε $[H_3O^+] \ll c_{\text{οξ.}}$ και $[H_3O^+] \ll c_{\text{βασ.}}$

Αντίστοιχες εξισώσεις σε βασικά διαλύματα

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad \text{και} \quad pOH = pK_b + \log \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Επισήμανση!

Με τη σχέση **Henderson και Hasselbalch** υπολογίζεται το pH του ρυθμιστικού διαλύματος. Πρέπει να επισημάνουμε πως και αυτή η σχέση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις και συγκεκριμένα:

1. η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $c_{\text{οξέος}} = [\text{HA}]_{\text{αρχικό}}$
2. στην κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης πρέπει να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή: $c_{\text{βάσης}} = [\text{A}^-]_{\text{αρχικό}}$
3. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, κατά την αραίωσή τους σε ορισμένα όρια. Αν υπερβούμε αυτά τα όρια τότε η τιμή του pH αλλάζει σημαντικά.
4. Προσεγγίσεις όπως στην Ε.Κ.Ι.!!!
5. Δεν μπορώ να χρησιμοποιήσω το νόμο αραίωσης του Ostwald!!!

Ρυθμιστική ικανότητα : είναι η ικανότητα του ρυθμιστικού διαλύματος να διατηρεί το pH σταθερό λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού. Οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλές, ώστε το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα.

Η ρυθμιστική ικανότητα εξαρτάται από:

1. το pH του ρυθμιστικού διαλύματος. Ένα ρυθμιστικό δ/μα χρησιμοποιείται για περιοχή τιμών pH από: $(pK_a - 1)$ έως $(pK_a + 1)$.
2. τις συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού δ/τος. Όταν $c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}}$, ΤΟΤΕ: **μέγιστη ρυθμιστική ικανότητα** (και $pH = pK_a$).

$$\text{Για δεδομένο λόγο } \lambda = \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}} :$$

όσο μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις
τόσο μεγαλύτερη είναι η ρυθμιστική ικανότητα
τόσο μικρότερη μεταβολή στο pH με την προσθήκη οξέος, βάσης ή νερού

Πότε το ρυθμιστικό χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα; Όταν, με συνεχή αραίωση, φτάσουμε στο σημείο να μη ισχύουν οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της σχέσης **Henderson και Hasselbalch**, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Αραίωση ρυθμιστικού δ/τος μέσα σε κάποια όρια	Προσθήκη μικρής ποσότητας ισχυρού οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό δ/μα
$\lambda = \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}} = \text{σταθερός}$ $pH = \text{σταθερό}$ Μικρότερη ρυθμιστική ικανότητα	Αλλάζει ο λόγος $\lambda = \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$ $pH = \text{πρακτικά σταθερό}$ (ελάχιστη μεταβολή).

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων

Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής HA/A- (π.χ. HF/ NaF).	Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής B/ BH ⁺ (π.χ. NH ₃ / NH ₄ Cl).
1. Με απευθείας ανάμιξη του ασθενούς οξέος HA με τη συζυγή του βάση A⁻, η οποία προστίθεται με τη μορφή άλατος που περιέχει το ανιόν A⁻- π.χ. προσθήκη διαλύματος HF σε διάλυμα NaF	1. Με απευθείας ανάμιξη της ασθενούς βάσης με το συζυγές της οξύ το οποίο προστίθεται με τη μορφή άλατος που περιέχει το κατιόν BH⁺ π.χ. προσθήκη διαλύματος NH₃ με διάλυμα NH₄Cl.
2. Με μερική εξουδετέρωση του ασθενούς οξέος HA από ισχυρή βάση. π.χ. σε διάλυμα που περιέχει $x \text{ mol}$ HF προσθέτουμε $y \text{ mol}$ NaOH, όπου $y < x$. Στο διάλυμα, αντιδρά πλήρως η ισχυρή βάση NaOH με μέρος της ποσότητας του HF και σχηματίζουν NaF. Έτσι το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και περιέχει $(x - y) \text{ mol}$ HF και $y \text{ mol}$ NaF.	2. Με ανάμιξη περίσσειας ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ π.χ. σε διάλυμα που περιέχει $x \text{ mol}$ NH₃ προσθέτουμε $y \text{ mol}$ HCl, όπου $y < x$. Στο διάλυμα, αντιδρά πλήρως το ισχυρό οξύ HCl με μέρος της ποσότητας της NH₃ και σχηματίζουν NH₄Cl. Έτσι το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και περιέχει $(x - y) \text{ mol}$ NH₃ και $y \text{ mol}$ NH₄Cl.

Πώς επιλέγω το συζυγιακό ζεύγος οξέος – βάσης που θα χρησιμοποιήσω, όταν θέλω να παρασκευάσω ρυθμιστικό δ/μα ορισμένης τιμής pH;

Ένα ρυθμιστικό δ/μα χρησιμοποιείται για **περιοχή τιμών pH από: $(pK_a - 1)$ έως $(pK_a + 1)$.**

Έτσι για να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα με ορισμένη τιμή pH, επιλέγουμε ένα ασθενές οξύ με **τιμή pK_a όσο γίνεται πλησιέστερη στην επιθυμητή τιμή pH.**

Δηλαδή επιλέγουμε:

HA με $pK_a \approx$ επιθυμητό pH ή B με $pK_b \approx$ επιθυμητό pOH

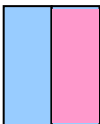
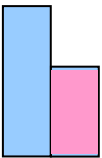
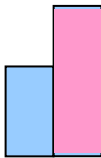
ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Πως δρουν τα ρυθμιστικά διαλύματα

Διατήρηση του pH ρυθμιστικού διαλύματος.

Για να διατηρηθεί το pH ενός διαλύματος σταθερό, πρέπει να διατηρηθεί σταθερός ο αριθμός των ιόντων οξωνίου H_3O^+ του διαλύματος και κατά συνέπεια και ο αριθμός των ιόντων υδροξειδίου OH^- .]

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ένα συζυγές ζεύγος οξέος – βάσης. Η όξινη μορφή αυτού του ζεύγους εξουδετερώνει τις προστιθέμενες βάσεις, ενώ η βασική μορφή τα οξέα.]

Σε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει $\text{HA} - \text{A}^-$ με ίσες συγκεντρώσεις $c_{\text{HA}} = c_{\text{A}^-} = c$ προσθέτουμε μικρή ποσότητα ($x \text{ M}$, $x < c$):	
 $[\text{HA}] \quad [\text{A}^-]$	
+ ισχυρό οξύ, $x \text{ mol}$	+ ισχυρή βάση, $x \text{ mol}$
ελάχιστη μείωση του pH $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{HA} + \text{H}_2\text{O}$ $c_{\text{A}} = c - x \quad c_{\text{HA}} = c + x$  $[\text{HA}] \quad [\text{A}^-]$	ελάχιστη αύξηση του pH $\text{OH}^- + \text{HA} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ $c_{\text{HA}} = c - x \quad c_{\text{A}} = c + x$  $[\text{HA}] \quad [\text{A}^-]$
αν προσθέσουμε ίση ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης η μεταβολή του pH είναι ίση κατά απόλυτη τιμή	

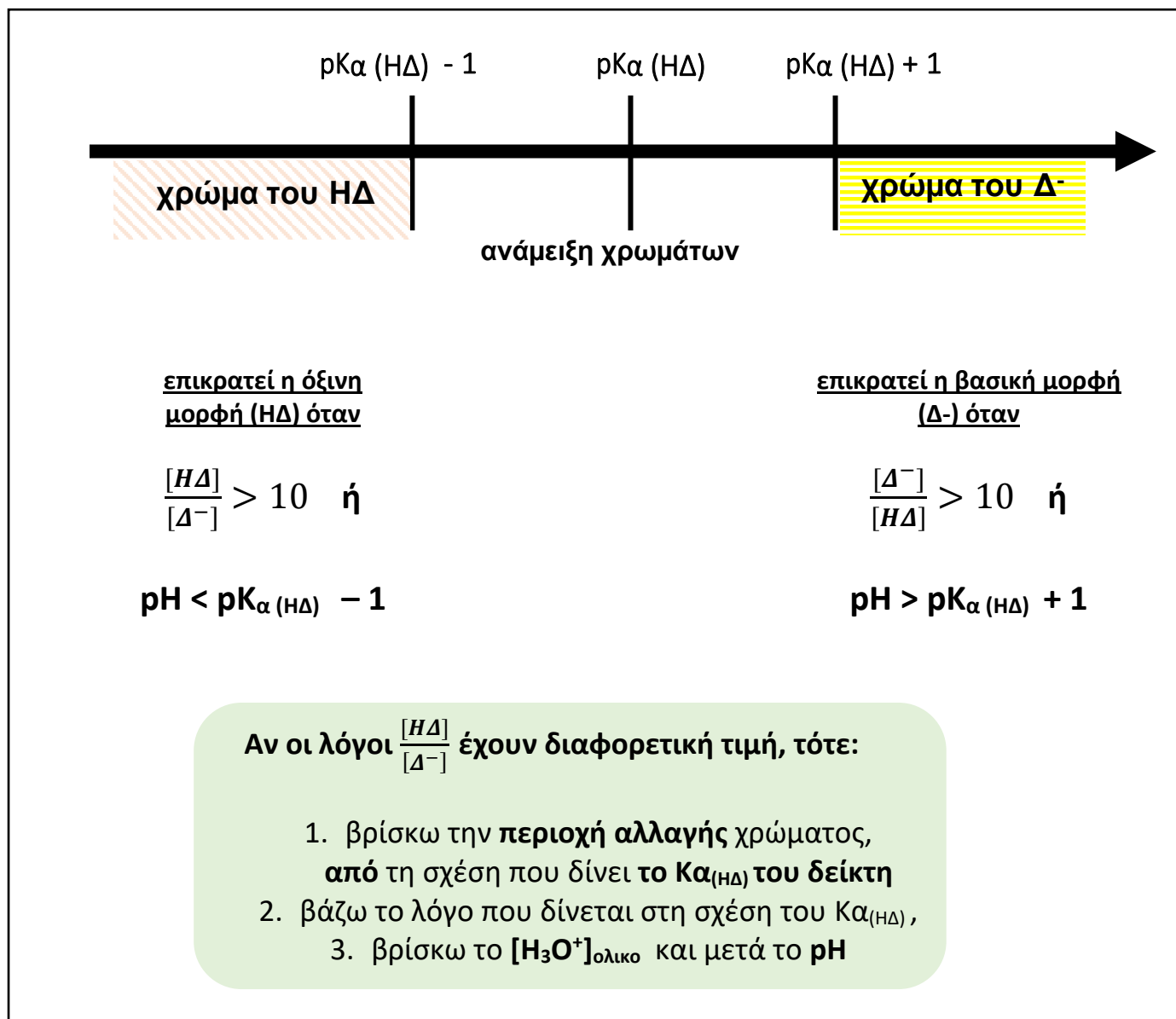
ΔΕΙΚΤΕΣ

Δείκτες: Συνήθως είναι **ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις**. Οι δύο συζυγείς μορφές του δείκτη απορροφούν σε διαφορετικές περιοχές του ορατού φάσματος ή μία μόνο μορφή απορροφά στο ορατό φάσμα.

Δείκτης ΗΔ: $\text{H}\Delta + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \Delta^- + \text{H}_3\text{O}^+$ χρώμα 1 χρώμα 2	$K_{\alpha, \text{H}\Delta} = \frac{[\Delta^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ολική}}}{[\text{H}\Delta]}$
--	--

Περιοχή pH αλλαγής χρώματος ενός δείκτη ΗΔ: ± 1 μονάδα εκατέρωθεν του $\text{p}K_{\alpha}(\text{H}\Delta)$

$$\text{p}K_{\alpha}(\text{H}\Delta) - 1 \leq \text{pH} \leq \text{p}K_{\alpha}(\text{H}\Delta) + 1$$



ΔΕΙΚΤΕΣ

ΠΡΟΣΟΧΗ!!!

- ☞ Με τους δείκτες προσδιορίζουμε **περιοχή pH**.
- ☞ Η παρουσία του δείκτη **δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος**, γιατί η συγκέντρωσή του είναι ελάχιστη.
- ☞ Το **χρώμα της όξινης μορφής** μπορεί να επικρατεί και σε βασικό διάλυμα ή το **χρώμα της βασικής μορφής** σε όξινο διάλυμα (**εξαρτάται από το K_a του δείκτη**).
- ☞ Το **χρώμα του διαλύματος** όταν προσθέσουμε δείκτη HΔ **εξαρτάται από το pH του διαλύματος και το K_a του δείκτη**.
- ☞ Η **περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη HΔ εξαρτάται μόνο από το K_a του δείκτη**.

$$K_{\alpha, H\Delta} = \frac{[\Delta^-] \cdot [H_3O^+]_{ολική}}{[H\Delta]}$$

$$\log K_{\alpha, H\Delta} = \log [H_3O^+]_{ολική} + \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

$$pK_{\alpha, H\Delta} = pH - \log \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

$$pH = pK_{\alpha, H\Delta} + \log \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

Όταν $pH = pK_{\alpha, H\Delta}$ τότε $[\Delta^-] = [H\Delta]$

Όταν $pH < pK_{\alpha, H\Delta}$ τότε $[\Delta^-] < [H\Delta]$

Όταν $pH > pK_{\alpha, H\Delta}$ τότε $[\Delta^-] > [H\Delta]$

Αν ξέρω το pH του διαλύματος τότε:

1. υπολογίζω τη $[H_3O^+]_{ολική}$,
2. από τη σχέση: $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{K_{\alpha, H\Delta}}{[H_3O^+]_{ολική}}$ και
3. μπορώ να βρω το λόγο των συγκεντρώσεων των δύο συζυγών μορφών του δείκτη.

ΔΕΙΚΤΕΣ

Δείκτης ΗΔ: $\text{H}\Delta + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \Delta^- + \text{H}_3\text{O}^+$ C-X X	Ποσοστό του δείκτη με την όξινη μορφή (HΔ): $\frac{c-x}{c} = 1 - \alpha_{H\Delta}$ Ποσοστό του δείκτη με τη βασική μορφή (Δ⁻): $\frac{x}{c} = \alpha_{H\Delta}$
---	--

Αιτιολόγηση της περιοχής αλλαγής χρώματος ενός δείκτη σε ασκήσεις:

Για τον δείκτη ΗΔ που είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ:

$$K_{\alpha, H\Delta} = \frac{[\Delta^-] \cdot [H_3O^+]_{ολική}}{[H\Delta]}$$

και συνεπώς

$$pH = pK_{\alpha, H\Delta} + \log \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

- Όταν : $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} > 10$ δηλαδή $pH > pK_a + 1$ τότε επικρατεί το **χρώμα του Δ⁻**.
- Όταν : $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} < 10^{-1}$ δηλαδή $pH < pK_a - 1$ τότε επικρατεί το **χρώμα του ΗΔ**.

Στην περίπτωση του δείκτη **ερυθρό του μεθυλίου** με σταθερά ιοντισμού **$K_a=10^{-5}$** ισχύει ότι:
 Για **$pH < 5 - 1$** έχει χρώμα **κόκκινο** και όταν **$pH > 5 + 1$** έχει χρώμα **κίτρινο**.
 Σε ενδιάμεσες τιμές **$4 < pH < 6$** βρίσκεται η **περιοχή αλλαγής χρώματος** του δείκτη.

Επιλογή κατάλληλου δείκτη

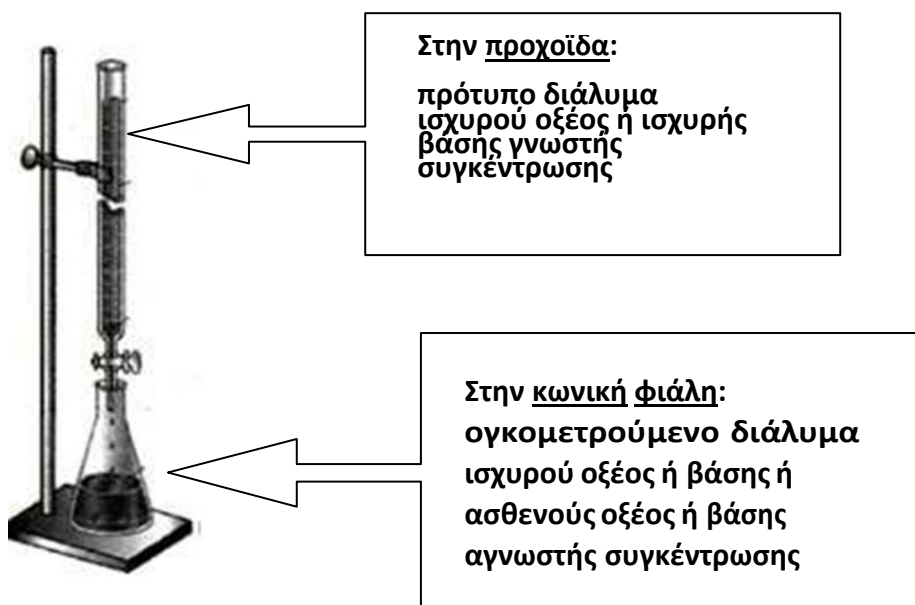
- **Θεωρητικά:** η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH στο ισοδύναμο σημείο: ΙΔΑΝΙΚΑ: $pK_a(\text{δείκτη}) \approx pH(\text{ισοδύναμου σημείου})$
- **Πρακτικά:** δείκτες που αλλάζουν χρώμα στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης

Όταν ογκομετρείται **ισχυρό** οξύ ή βάση υπάρχουν **περισσότερες επιλογές δείκτη**, γιατί το **κατακόρυφο τμήμα** της καμπύλης **έχει μεγαλύτερο εύρος**. Όταν ογκομετρείται ασθενές οξύ ή βάση οι επιλογές δείκτη είναι λιγότερες.

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ – ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

Ογκομέτρηση: Ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου ενός διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης μιας άλλης ουσίας που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με την αρχική ουσία. Η ογκομέτρηση εξουδετέρωσης μπορεί να είναι οξυμετρία ή αλκαλιμετρία.

- Στην οξυμετρία μετράμε τον όγκο **πρότυπου δ/τος οξέος** γνωστής συγκέντρωσης και βρίσκουμε την άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος βάσης.
- Στην αλκαλιμετρία μετράμε τον όγκο **πρότυπου δ/τος βάσης** γνωστής συγκέντρωσης και βρίσκουμε την άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος οξέος.
- Με τη χρήση ενός **δείκτη** καταλαβαίνουμε πότε πρέπει να σταματήσει η προσθήκη πρότυπου δ/τος (αλλαγή χρώματος στο διάλυμα της κωνικής φιάλης)
-



Ισοδύναμο σημείο _ θεωρητικό (ΙΣ):
προσδιορίζεται από τη **στοιχειομετρία** της
αντίδρασης και αντιστοιχεί σε πλήρη
αντίδραση

Τελικό σημείο _ πειραματικό (ΤΣ):
προσδιορίζεται από την **αλλαγή του χρώματος**,
οπότε σταματά η προσθήκη πρότυπου
διαλύματος

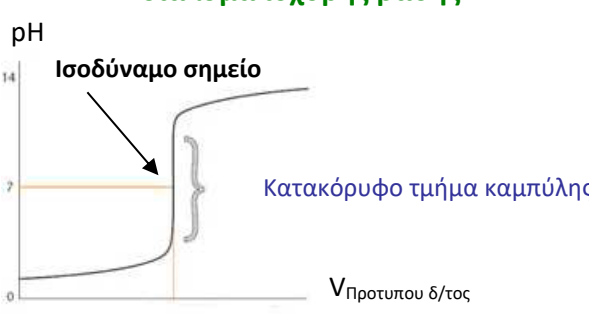
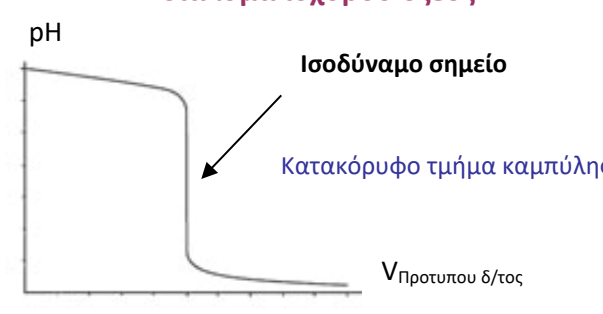
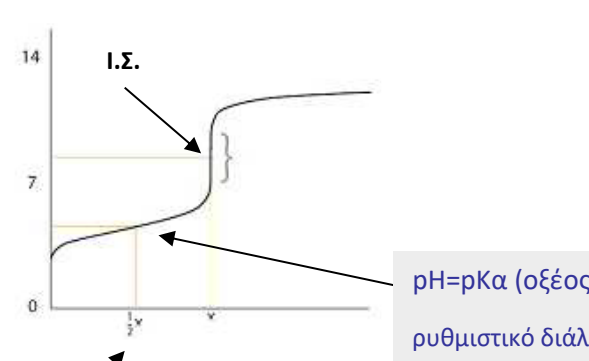
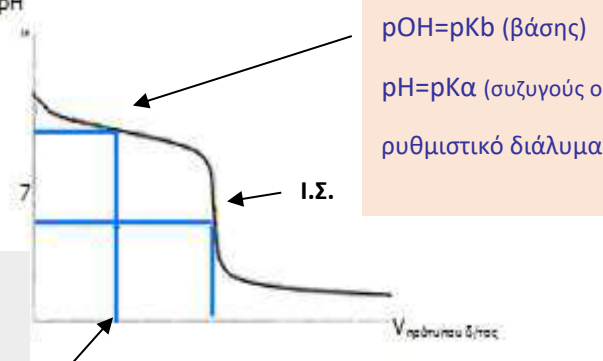
Σφάλμα ογκομέτρησης = διαφορά τελικού και ισοδύναμου σημείου:

$$\% \text{ σφάλμα} = \frac{\Delta V}{V_{\text{ισοδύναμου σημείου}}} \times 100$$

Θετικό σφάλμα: καταναλώνεται μεγαλύτερος όγκος πρότυπου δ/τος, οπότε βρίσκουμε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την πραγματική	Αρνητικό σφάλμα: καταναλώνεται μικρότερος όγκος πρότυπου δ/τος, οπότε βρίσκουμε συγκέντρωση μικρότερη από την πραγματική
--	--

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ – ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

Καμπύλη ογκομέτρησης: Διάγραμμα pH – Vπρότυπου δ/τος

Αλκαλιμετρία Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης  Στο ισοδύναμο σημείο $\text{pH} = 7$ (25°C) Όσο προσθέτω βάση το pH αυξάνεται. Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος οξέος. Η τιμή pH στο ανώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να ξεπερνάει το pH του πρότυπου δ/τος.	Οξύμετρία Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος  Στο ισοδύναμο σημείο $\text{pH} = 7$ (25°C) Όσο προσθέτω οξύ το pH μειώνεται. Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος βάσεως. Η τιμή pH στο κατώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να είναι μικρότερη από το pH του πρότυπου δ/τος.
Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης  Μέσο ογκομέτρησης Στο ισοδύναμο σημείο $\text{pH} > 7$ (25°C) (ανιόν που υδρολύεται) Όσο προσθέτω βάση το pH αυξάνεται. Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος οξέος. Η τιμή pH στο ανώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να ξεπερνάει το pH του πρότυπου δ/τος.	Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος  Μέσο ογκομέτρησης Στο ισοδύναμο σημείο $\text{pH} < 7$ (25°C) (κατιόν που υδρολύεται) Όσο προσθέτω οξύ το pH μειώνεται. Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος βάσεως. Η τιμή pH στο κατώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να είναι μικρότερη από το pH του πρότυπου δ/τος.

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ – ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

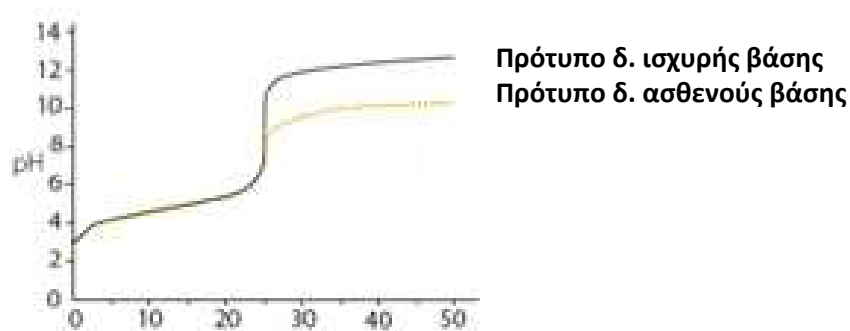
Σύγκριση καμπύλης ογκομέτρησης ασθενούς οξέος cM και ισχυρού οξέος cM	
α σ θ ε ν έ ς ο ξ ύ H A c M	ι σ χ υ ρ ό ο ξ ύ H A c M
Διαφορές	
Μεγαλύτερο pH αρχικού δ/τος	Μικρότερο pH αρχικού δ/τος
Μεγαλύτερη αύξηση στο pH με την προσθήκη μικρής ποσότητας πρότυπου δ/τος	Μικρότερη αύξηση στο pH με την προσθήκη μικρής ποσότητας πρότυπου δ/τος
Στο ισοδύναμο σημείο $pH > 7$	Στο ισοδύναμο σημείο $pH = 7$
2 σημεία καμπής (στο μέσο της ογκομέτρησης και στο ισοδύναμο σημείο)	1 σημείο καμπής (στο ισοδύναμο σημείο)
Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει μικρότερο εύρος.	Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει μεγαλύτερο εύρος.
Ομοιότητες	
Το pH αυξάνεται με την προσθήκη πρότυπου δ/τος.	
Κοντά στο ισοδύναμο σημείο απότομη αύξηση του pH.	
Μετά το ισοδύναμο σημείο οι δύο καμπύλες έχουν την ίδια μορφή (και στις δύο περιπτώσεις το pH καθορίζεται από την περίσσεια της ισχυρής βάσης).	

Σύγκριση καμπύλης ογκομέτρησης ασθενούς βάσης και ισχυρής βάσης	
α σ θ ε ν ή ς β ά σ η B c M	ι σ χ υ ρ ή β ά σ η B c M
Διαφορές	
Μικρότερο pH αρχικού δ/τος	Μεγαλύτερο pH αρχικού δ/τος
Μεγαλύτερη μείωση στο pH με την προσθήκη μικρής ποσότητας πρότυπου δ/τος	Μικρότερη μείωση στο pH με την προσθήκη μικρής ποσότητας πρότυπου δ/τος
Στο ισοδύναμο σημείο $pH < 7$	Στο ισοδύναμο σημείο $pH = 7$
2 σημεία καμπής (στο μέσο της ογκομέτρησης και στο ισοδύναμο σημείο)	1 σημείο καμπής (στο ισοδύναμο σημείο)
Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει μικρότερο εύρος.	Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει μικρότερο εύρος.
Ομοιότητες	
Το pH μειώνεται με την προσθήκη πρότυπου δ/τος.	
Κοντά στο ισοδύναμο σημείο απότομη μείωση του pH.	
Μετά το ισοδύναμο σημείο οι δύο καμπύλες έχουν την ίδια μορφή (και στις δύο περιπτώσεις το pH καθορίζεται από την περίσσεια του ισχυρού οξέος).	

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ – ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

Παρατηρήσεις:

1. Το pH στο ισοδύναμο σημείο εξαρτάται από το άλας που προκύπτει:
 - Αν δεν υδρολύεται κανένα ιόν $\text{pH} = 7$ (25°C)
 - Αν υδρολύεται το κατιόν $\text{pH} < 7$ (25°C)
 - Αν υδρολύεται το ανιόν $\text{pH} > 7$ (25°C)
2. Στην καμπύλη ογκομέτρησης τόσα ισοδύναμα σημεία όσα τα στάδια ιοντισμού του ασθενούς οξέος ή βάσης.
(π.χ. αν το οξύ είναι διπρωτικό, H_2A , έχει 2 στάδια ιοντισμού, οπότε 2 ισοδύναμα σημεία)
3. Αν ογκομετρείται διάλυμα ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ασθενούς βάσης το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει ακόμη μικρότερο εύρος και είναι δύσκολη η επιλογή κατάλληλου δείκτη.



4. στο **μέσο της ογκομέτρησης** έχει προστεθεί η μισή ποσότητα πρότυπου δ/τος από την απαιτούμενη για πλήρη αντίδραση (όπου: V : ο όγκος στο ισοδύναμο σημείο –και $V/2$: ο όγκος στο μέσο της ογκομέτρησης), προκύπτει **ρυθμιστικό διάλυμα με $c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}}$ και $\text{pH} = \text{pK}_a$, H_A**
5. στην περιοχή γύρω από το ισοδύναμο σημείο πολύ **απότομη μεταβολή του pH** (σχεδόν κατακόρυφη καμπύλη)
6. το **ισοδύναμο σημείο** βρίσκεται στο μέσο του **κατακόρυφου τμήματος** της καμπύλης
7. ΙΔΑΝΙΚΑ: **pH ισοδύναμο σημείο $\approx \text{pK}_a$, δείκτη**

ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ – ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

παράδειγμα υπολογισμού pH



Στην προχοϊδα:

πρότυπο διάλυμα δ/μα
NaOH 0,1 M

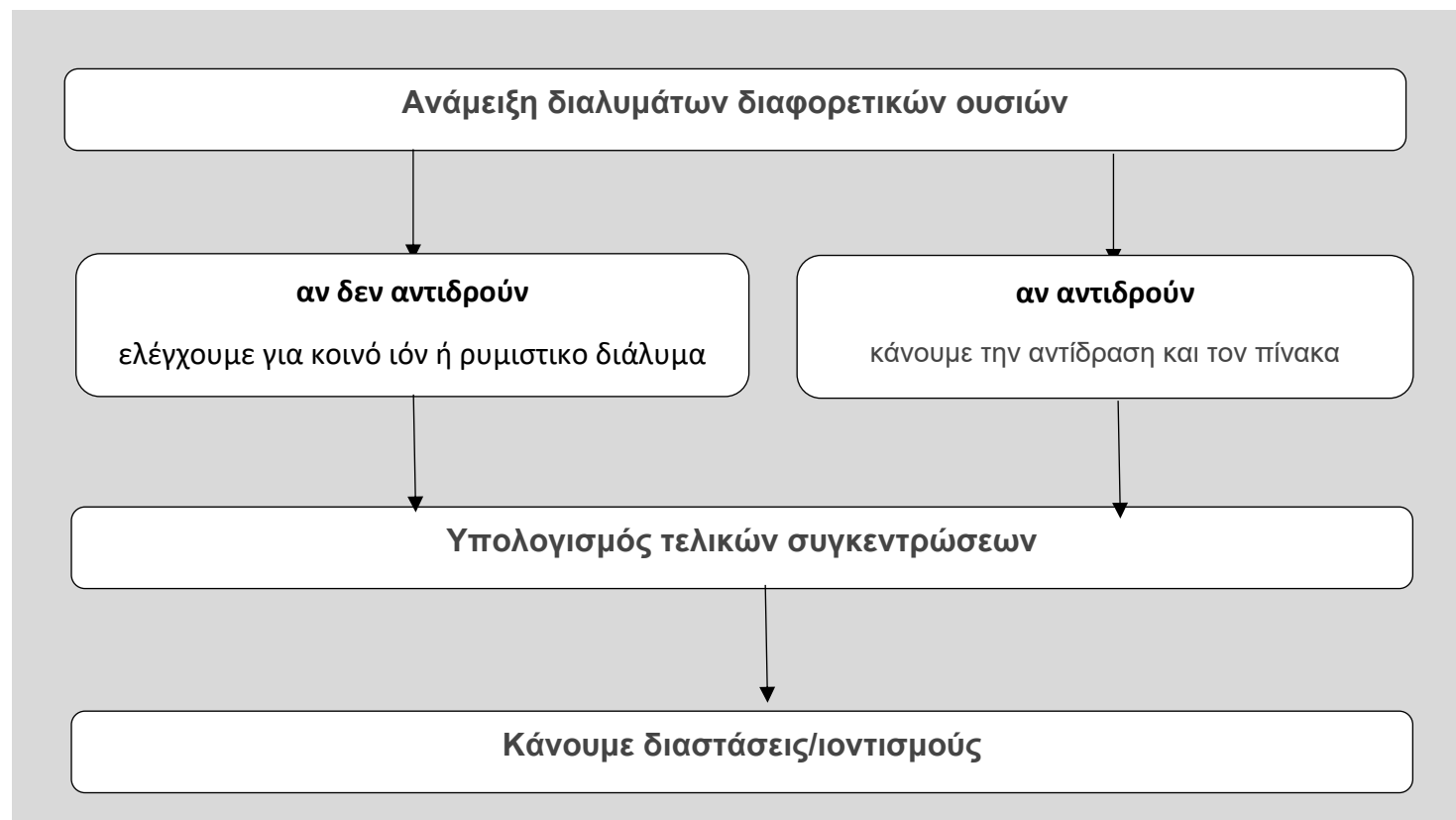
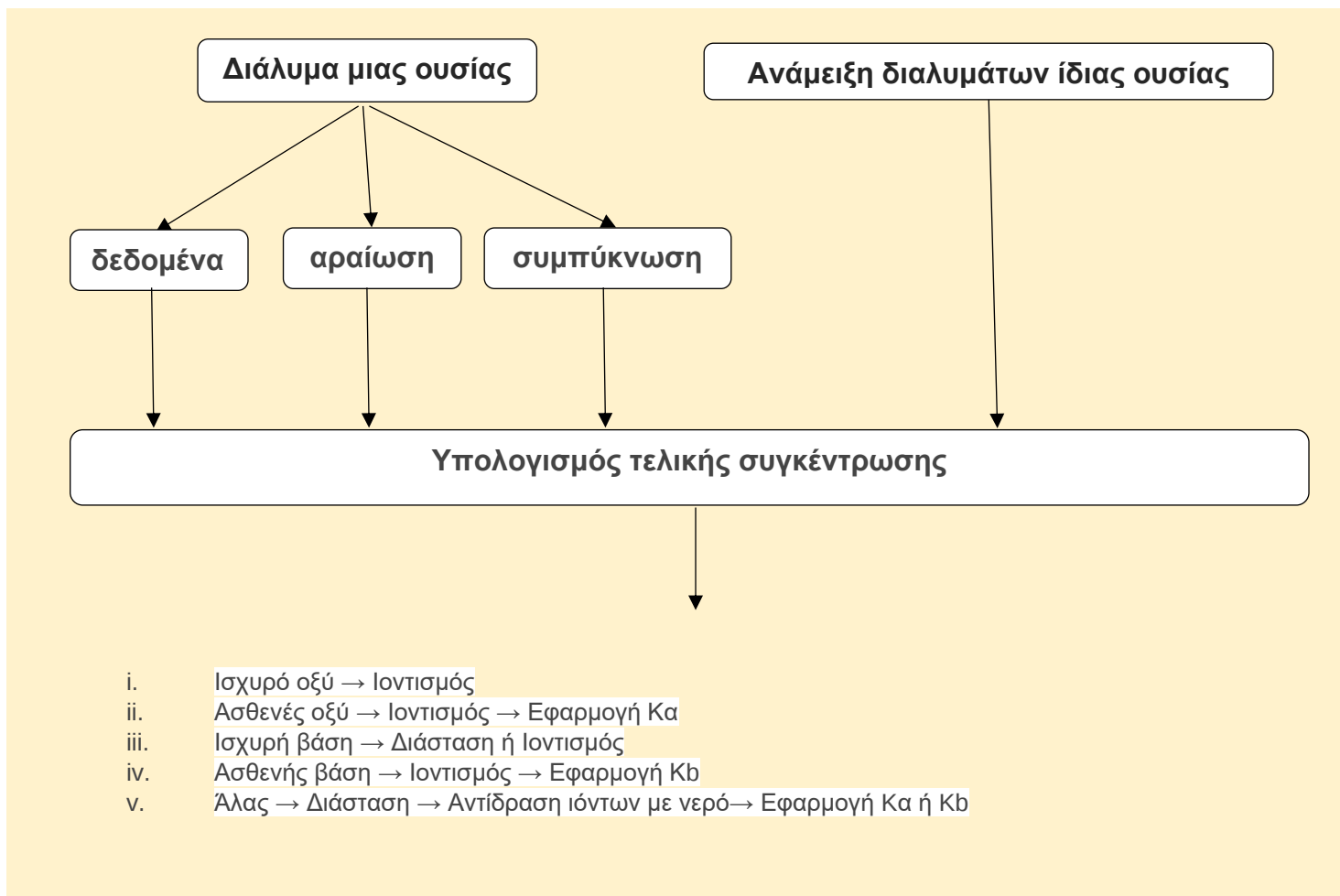
Στην κωνική φιάλη:

ογκομετρούμενο διάλυμα
50 mL = 0,05 L δ/τος HCl 0,1 M

Προσοχή! Ο όγκος αλλάζει κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης και αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψιν στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων.

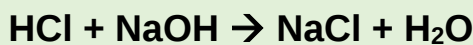
0 mL (αρχικά)	$n_{\text{HCl}} = 0,1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ mol}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCl}] = 0,1 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1$
25 mL = 0.025 L NaOH	$n_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,025 = 0,0025 \text{ mol}$ αντιδρούν με $n_{\text{HCl}} = 0,005 \text{ mol HCl}$ τελικά παραμένουν $0,0050 - 0,0025 = 0,0025 \text{ mol HCl}$ $V = 50 + 25 = 75 \text{ mL} = 0,075 \text{ L}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0025}{0,075} = 0,0333 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,48$
49 mL = 0.049 L NaOH	$n_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,049 = 0,0049 \text{ mol}$ αντιδρούν με $n_{\text{HCl}} = 0,005 \text{ mol HCl}$ τελικά παραμένουν $0,0050 - 0,0049 = 0,0001 \text{ mol HCl}$ $V = 50 + 49 = 99 \text{ mL} = 0,099 \text{ L}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,0001}{0,099} = 0,00101 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3$
50 mL = 0.05 L NaOH (Ι.Σ.)	$n_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ mol}$ αντιδρούν με $n_{\text{HCl}} = 0,005 \text{ mol HCl}$ τελικά το διάλυμα περιέχει μόνο NaCl $\Rightarrow \text{pH} = 7$
51 mL = 0.051 L NaOH	$n_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,051 = 0,0051 \text{ mol}$ αντιδρούν με $n_{\text{HCl}} = 0,0050 \text{ mol HCl}$ τελικά παραμένουν $0,0051 - 0,0050 = 0,0001 \text{ mol NaOH}$ $V = 50 + 51 = 101 \text{ mL} = 0,101 \text{ L}$ $[\text{OH}^-] = \frac{0,0001}{0,101} = 0,00099 \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 3 \text{ και } \text{pH} = 11$

υπολογισμός pH διαλυμάτων



υπολογισμός pH διαλυμάτων

Εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση



μερική εξουδ.
περίσσεια HCl, NaCl

Το HCl ιοντίζεται
Το NaCl διίσταται
Έχουμε επίδραση
κοινού ιόντος: $[\text{H}_3\text{O}^+]$

στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

ΟΞΙΝΟ

πλήρης εξουδετέρωση
NaCl

Το NaCl διίσταται
Τα ιόντα Cl^- και Na^+ είναι
συζυγή ζεύγη ισχυρών
ηλεκτρολυτών και ο
ιοντισμός τους είναι
αμελητέος.

Το pH καθορίζεται από τον
αυτοϊοντισμό του νερού.

ΟΥΔΕΤΕΡΟ

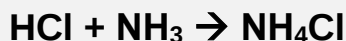
μερική εξουδ.
περίσσεια NaOH, NaCl

Το NaOH διίσταται
Το NaCl διίσταται
Έχουμε Επίδραση
Κοινού Ιόντος: $[\text{OH}^-]$

στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

ΒΑΣΙΚΟ

Εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ασθενή βάση



μερική εξουδ.
περίσσεια HCl, NH_4Cl

Το HCl ιοντίζεται
Το NH_4Cl διίσταται
Το ιόν NH_4^+ είναι συζυγές
οξύ της ασθενούς βάσης
 NH_3 ιοντίζεται.
Έχουμε επίδραση κοινού
ιόντος: $[\text{H}_3\text{O}^+]$

στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

ΟΞΙΝΟ

πλήρης εξουδετέρωση
 NH_4Cl

Το NH_4Cl διίσταται
Το ιόν Cl^- είναι συζυγής
βάση του ισχυρού οξέος
HCl και ο ιοντισμός του
είναι αμελητέος. Το ιόν
 NH_4^+ είναι συζυγές οξύ της
ασθενούς βάσης NH_3
ιοντίζεται.

στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

ΟΞΙΝΟ

μερική εξουδ.
περίσσεια NH_3 , NH_4Cl

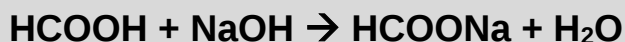
Το NH_3 διίσταται
Το NH_4Cl διίσταται
Έχουμε επίδραση
κοινού ιόντος: $[\text{NH}_4^+]$
ή ρυθμιστικό διάλυμα
 $\text{pH} = \text{pK}_a + \log c_\beta / c_\alpha$

στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

ΒΑΣΙΚΟ

υπολογισμός pH διαλυμάτων

Εξουδετέρωση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση



μερική εξουδ.
περίσσεια HCOOH ,
 HCOONa

Το HCOOH ιοντίζεται
Το HCOONa διίσταται
Έχουμε επίδραση
κοινού ιόντος: $[\text{HCOO}^-]$
ή ρυθμιστικό διάλυμα
 $\text{pH} = \text{pK}_a + \log c_b/c_o$
στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

ΟΞΙΝΟ

πλήρης εξουδετέρωση
 HCOONa

Το HCOONa διίσταται
Το ιόν Na^+ είναι συζυγές
οξύ της ισχυρής βάσης
 NaOH και ο ιοντισμός του
είναι αμελητέος. Το ιόν
 HCOO^- είναι συζυγές οξύ
του ασθενούς οξέος
 HCOOH και ιοντίζεται.
στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

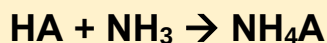
ΒΑΣΙΚΟ

μερική εξουδ.
περίσσεια NaOH ,
 HCOONa

Το NaOH διίσταται
Το HCOONa διίσταται
Το HCOO^- υδρολύεται
Έχουμε Επίδραση
Κοινού Ιόντος: $[\text{OH}^-]$
στο δ/μα: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

ΒΑΣΙΚΟ

Εξουδετέρωση ασθενούς οξέος με ασθενή βάση



μερική εξουδ.
περίσσεια HA , NH_4A

Το HA ιοντίζεται
Το NH_4A διίσταται
ρυθμιστικό διάλυμα
 $\text{HA} - \text{A}^-$
Το NH_4^+ υδρολύεται
Έχουμε Επίδραση
Κοινού Ιόντος: $[\text{H}_3\text{O}^+]$

πλήρης εξουδετέρωση
 NH_4A

Το NH_4A διίσταται
Τα ιόντα NH_4^+ και A^-
προέρχονται από ασθενείς
ηλεκτρολύτες και
υδρολύονται.
αν $\text{K}_{a,\text{NH}_4^+} = \text{K}_{b,\text{A}^-}$ $\text{pH} = 7$
αν $\text{K}_{a,\text{NH}_4^+} > \text{K}_{b,\text{A}^-}$ $\text{pH} < 7$
αν $\text{K}_{a,\text{NH}_4^+} < \text{K}_{b,\text{A}^-}$ $\text{pH} > 7$

μερική εξουδ.
περίσσεια NH_3 , NH_4A

Το NH_3 ιοντίζεται
Το NH_4A διίσταται
ρυθμιστικό διάλυμα
 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$
Το A^- υδρολύεται
Έχουμε Επίδραση
Κοινού Ιόντος: $[\text{OH}^-]$

ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ !!!

ΤΥΠΟΛΟΓΙΟ

Βαθμός ιοντισμού α:	$\alpha = \frac{n_{\text{ιοντίζονται}}}{n_{\text{αρχικά}}} \Leftrightarrow \alpha = \frac{\frac{n_{\text{ιοντίζονται}}}{V}}{\frac{n_{\text{αρχικά}}}{V}} \Leftrightarrow \alpha = \frac{x}{C}$	
Σταθερά ιοντισμού K_a ασθενούς οξέος ΗΑ:	$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Leftrightarrow K_a = \frac{x^2}{c - x} \xrightarrow{\alpha \leq 0,1 \text{ ή } \frac{K_a}{c} \leq 10^{-2}} K_a \approx \frac{x^2}{c}$	
Σταθερά ιοντισμού K_b ασθενούς βάσης Β:	$K_b = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \Leftrightarrow K_b = \frac{x^2}{c - x} \xrightarrow{\alpha \leq 0,1 \text{ ή } \frac{K_b}{c} \leq 10^{-2}} K_b \approx \frac{x^2}{c}$	
Νόμος αραιώσης του Ostwald:	ΟΞΥ $K_a = \frac{a^2}{1 - a} \cdot c \xrightarrow{\alpha \leq 0,1 \text{ ή } \frac{K_a}{c} \leq 10^{-2}} K_a = a^2 \cdot c \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$	
	ΒΑΣΗ $K_b = \frac{a^2}{1 - a} \cdot c \xrightarrow{\alpha \leq 0,1 \text{ ή } \frac{K_b}{c} \leq 10^{-2}} K_b = a^2 \cdot c \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$	
Σταθερά αυτοϊοντισμού K_w του νερού:	$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$	
	$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$	
	$\theta = 25 \text{ } ^\circ\text{C} \quad K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$	
Henderson - Hasselbalch:	$pH = pKa + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$	

