

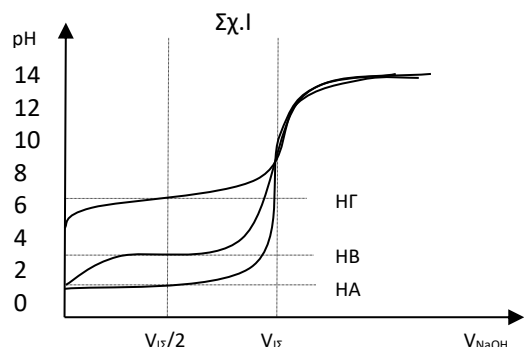
5^ο Κεφάλαιο

ΟΞΕΑ – ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Ογκομέτρηση

Μελέτη καμπύλων ογκομέτρησης

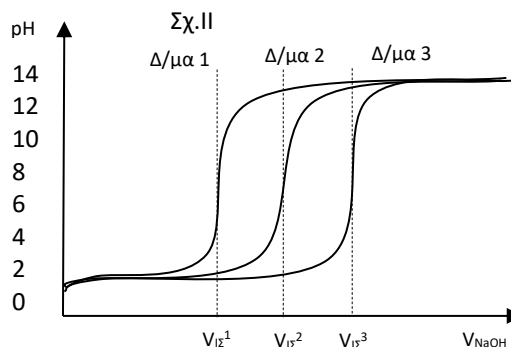
Αλκαλιμετρία



Για $V_{\text{NaOH}} = V_{\text{ΙΣ}}/2 \rightarrow C_{\text{οξ}} = C_{\text{αλ}} \rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$ (1)

Από το Σχ.Ι: $\text{pH}_{\text{HB}} < \text{pH}_{\text{HΓ}} \xrightarrow{(1)} \text{pK}_{\text{aHB}} < \text{pK}_{\text{aHΓ}} \rightarrow K_{\text{aHB}} > K_{\text{aHΓ}}$

Για το HA στο Ι.Σ $\text{pH} = 7$. Άρα το HA είναι ισχυρό οξύ.

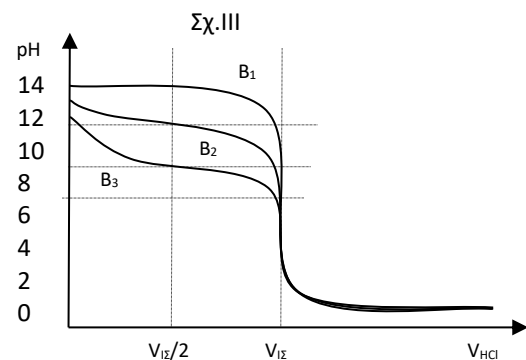


Ογκομέτρηση ίσου όγκου τριών διαλυμάτων HA (ασθενούς οξέος).

$V_{\text{ΙΣ}}^1 < V_{\text{ΙΣ}}^2 < V_{\text{ΙΣ}}^3 \rightarrow n_{\beta}^1 < n_{\beta}^2 < n_{\beta}^3 \rightarrow$

$n_{\text{HA}}^1 < n_{\text{HA}}^2 < n_{\text{HA}}^3 \rightarrow C_{\text{οξ}}^1 < C_{\text{οξ}}^2 < C_{\text{οξ}}^3$

Οξυμετρία



Για $V_{\text{NaOH}} = V_{\text{ΙΣ}}/2 \rightarrow C_{\beta} = C_{\alpha\lambda} \rightarrow \text{pOH} = \text{pK}_b$ (2)

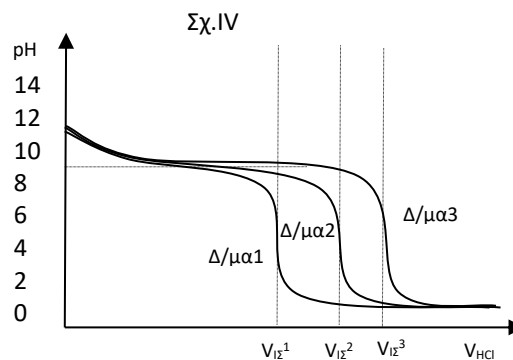
Από το Σχ.ΙΙΙ :

$\text{pH}_{\text{B2}} > \text{pH}_{\text{B3}} \rightarrow 14 - \text{pOH}_{\text{B2}} > 14 - \text{pOH}_{\text{B3}} \rightarrow$

$\text{pOH}_{\text{B2}} < \text{pOH}_{\text{B3}} \xrightarrow{(2)} \text{pK}_{\text{bB2}} < \text{pK}_{\text{bB3}}$

$\rightarrow K_{\text{aHB}} > K_{\text{aHΓ}}$

Για το B₁ στο Ι.Σ $\text{pH} = 7$. Άρα το B₁ είναι ισχυρή βάση.



Ογκομέτρηση ίσου όγκου τριών διαλυμάτων B (ασθενούς βάσης).

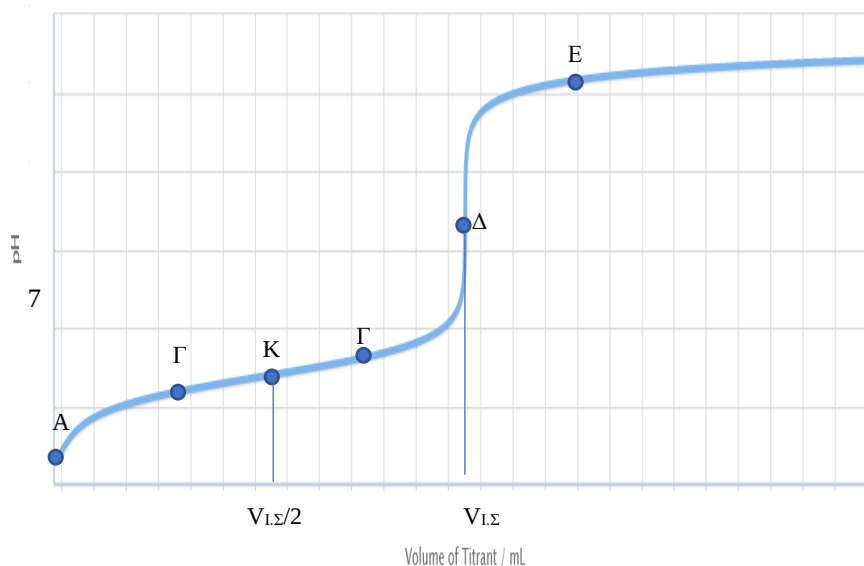
$V_{\text{ΙΣ}}^1 < V_{\text{ΙΣ}}^2 < V_{\text{ΙΣ}}^3 \rightarrow n_{\text{οξ}}^1 < n_{\text{οξ}}^2 < n_{\text{οξ}}^3 \rightarrow$

$n_{\text{B}}^1 < n_{\text{B}}^2 < n_{\text{B}}^3 \rightarrow C_{\beta}^1 < C_{\beta}^2 < C_{\beta}^3$

pH και ογκομέτρηση

Αλκαλιμετρία

Να προσδιορίσετε το pH του συστήματος κατά την ογκομέτρηση διαλύματος ασθενούς οξέος HA συγκέντρωσης C_0 όγκου V_0 με πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης C_β τις χρονικές στιγμές t_A , t_B , t_Γ , t_Δ , και t_E .

Τη χρονική στιγμή t_A – Αρχικό pH

M	HA	+	H ₂ O	⇌	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
Αρχ.	C_1						
I.I	$C_1 - x$				x		x

$$[H_3O^+]_A = x = \sqrt{K_a C_0}$$

Τη χρονική στιγμή t_Γ (πριν το ισοδύναμο σημείο)

Πριν το ισοδύναμο σημείο το οξύ βρίσκεται σε περίσσεια και επομένως αντιδρά όλη η ποσότητα της βάσης.

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
Αρχ.	n_0		n_β				
Τελ.	$n_0 - n_\beta$				n_β		

Το διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί ρυθμιστικό και το pH υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση Henderson - Hasselbalch

Τη χρονική στιγμή t_K

Τη χρονική στιγμή προσθήκης του μισού όγκου του προτύπου διαλύματος από αυτόν που αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο ισχύει : $V_K = V_{I.S.}/2 \Rightarrow n_K/C_B = n_B/2C_B \Rightarrow n_K = n_B/2$ (1)

Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει : $n_o = n_B$ (2). Από (1) και (2) $n_K = n_o/2$

mol	HA	+	NaOH	$\rightarrow$	NaA	+	H ₂ O
Αρχ.	n_o		$n_o/2$				
Τελ.	$n_o/2$				$n_o/2$		

Άρα οι συγκεντρώσεις των HA και A⁻ στο σύστημα θα είναι ίσες $C_{HA} = C_{A^-}$. Από την εξίσωση Henderson – Hasselbalch προκύπτει ότι $pH_K = pK_a$

Στο ισοδύναμο σημείο (τη χρονική στιγμή t_A)

Στο ισοδύναμο σημείο έχει αντιδράσει πλήρως το οξύ με την προστιθέμενη βάση και στο σύστημα υπάρχει μόνο το άλας του ασθενούς οξέος. Το pH θα το καθορίσει ο ιοντισμός του A⁻.

M	A ⁻	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	HA	+	OH ⁻
Αρχ.	C_{A^-}				-		-
Ιον./Παρ.	- x				+ x		+ x
I.I.	C_{A^-}				x		x

Τη χρονική στιγμή t_E (μετά το ισοδύναμο σημείο)

Στο σύστημα υπάρχει περίσσεια NaOH του οποίου η διάσταση καθορίζει το pH του διαλύματος. Στο σύστημα υπάρχει και το άλας NaA, αλλά ο ιοντισμός του A⁻ μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος.

Οξυμετρία

Σε ανάλογα συμπεράσματα καταλήγουμε και για την οξυμετρία.

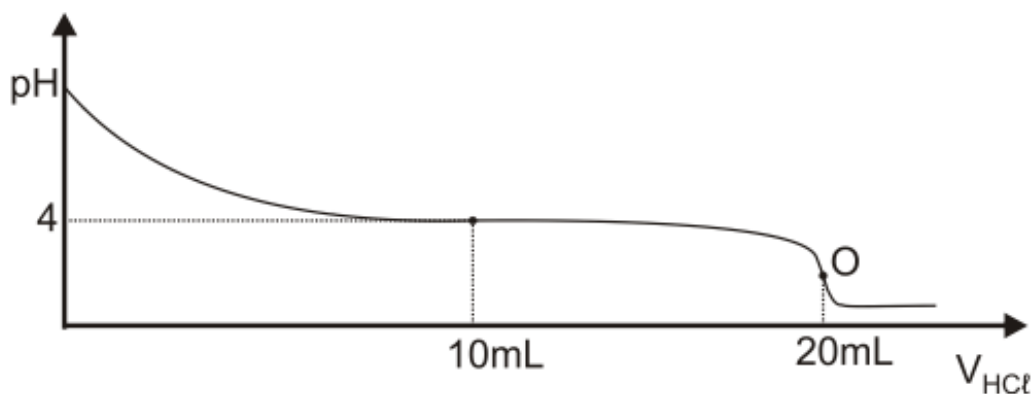
Παρατηρήσεις στην καμπύλη ογκομέτρησης κατά την :

Οξυμετρία	1. στην περίπτωση ασθενούς βάσης, το αρχικό pH είναι χαμηλότερο απ' ό,τι στην περίπτωση ισχυρής βάσης της ίδιας συγκέντρωσης
	2. Κατά την διάρκεια της ογκομέτρησης και πριν το ισοδύναμο σημείο η μεταβολή του pH είναι αργή καθώς στο διάστημα αυτό στο σύστημα έχει σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα
	3. Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι 7 (στους 25°C) για ισχυρή βάση και μικρότερο του 7 για ασθενή βάση καθώς στο ισοδύναμο σημείο το συζυγές οξύ BH ⁺ της ασθενούς βάσης ιοντίζεται παρέχοντας H ₃ O ⁺ μειώνοντας το pH

	4. Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης μίας ασθενούς βάσης είναι μικρότερο σε σύγκριση με το αντίστοιχο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης μίας ισχυρής βάσης.
Αλκαλιμετρία	1. στην περίπτωση ασθενούς οξέος, το αρχικό pH είναι υψηλότερο απ' ό,τι στην περίπτωση ισχυρού οξέος της ίδιας συγκέντρωσης
	2. Κατά την διάρκεια της ογκομέτρησης και πριν το ισοδύναμο σημείο η μεταβολή του pH είναι αργή καθώς στο διάστημα αυτό στο σύστημα έχει σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα
	3. Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι 7 (στους 25°C) για ισχυρό οξύ και μεγαλύτερο του 7 για ασθενές οξύ καθώς στο ισοδύναμο σημείο η συζυγής βάση A^- του ασθενούς οξέος ιοντίζεται παρέχοντας OH^- αυξάνοντας το pH
	4. Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης ενός ασθενούς οξέος είναι μικρότερο σε σύγκριση με το αντίστοιχο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης ενός ισχυρού οξέος.

Ερωτήσεις – Προβλήματα

- Δύο μαθητές Α και Β ογκομέτρησαν, χωριστά ο καθένας, 25 mL του ίδιου αγνώστου διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M. Ο μαθητής Α χρησιμοποίησε ως δείκτη φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,2 - 10 και προσδιόρισε τη συγκέντρωση της NH_3 στο ογκομετρούμενο διάλυμα ίση με C_A . Ο μαθητής Β χρησιμοποίησε ως δείκτη κόκκινο του μεθυλίου με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 4,7 - 6,2 και προσδιόρισε τη συγκέντρωση της NH_3 στο ογκομετρούμενο διάλυμα ίση με C_B .
 - Ποιος μαθητής προσδιόρισε ακριβέστερα τη συγκέντρωση της NH_3 στο ογκομετρούμενο διάλυμα;
 - Ποια από τις συγκεντρώσεις C_A και C_B είναι μεγαλύτερη ;
 - Να αναφέρετε δύο παράγοντες που γενικότερα επηρεάζουν το κατακόρυφο τμήμα μιας καμπύλης ογκομέτρησης οξυμετρίας ή αλκαλιμετρίας.
Να αιτιολογήσετε όλες τις απαντήσεις σας.
- Μία από τις χρήσεις του $CH_4(g)$ είναι η παρασκευή του τοξικού αερίου υδροκυανίου (HCN). Ποσότητα αερίου HCN απομονώνεται και χρησιμοποιείται για την παρασκευή ισομοριακής ποσότητας μεθανικού νατρίου ($HCOONa$). Το $HCOONa$ διαλύεται σε νερό και παρασκευάζεται διάλυμα Δ_1 όγκου 2L. Από το διάλυμα Δ_1 λαμβάνεται ποσότητα 20 mL η οποία ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα $HCl(aq)$ συγκέντρωσης 0,2 M. Η καμπύλη ογκομέτρησης δίνεται παρακάτω :



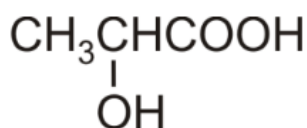
Το σημείο Ο είναι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.

- i) Να προσδιορίσετε τη συγκέντρωση του ογκομετρούμενου διαλύματος.
- ii) Με βάση την καμπύλη ογκομέτρησης να αποδείξετε ότι η K_a του HCOOH είναι 10^{-4} .
- iii) Να υπολογίσετε το pH στο ισοδύναμο σημείο.
- iv) Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται τέσσερις πιθανοί δείκτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης.

Δείκτης	Περιοχή pH αλλαγής χρώματος
Κυανούν της θυμόλης	1,7 – 3,2
Ερυθρό του Κογκό	3,0 – 5,0
Κυανούν της βρωμοθυμόλης	6,0 – 7,6
Ερυθρό της κρεσόλης	7,2 – 8,8

Να επιλέξετε τον καταλληλότερο δείκτη και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

- 3 Το γαλακτικό οξύ (Γ.Ο.) με τον ακόλουθο συντακτικό τύπο απαντά σε πολλά τρόφιμα.



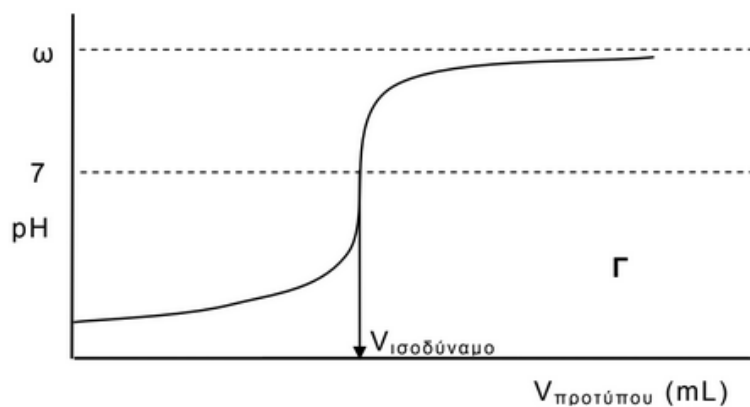
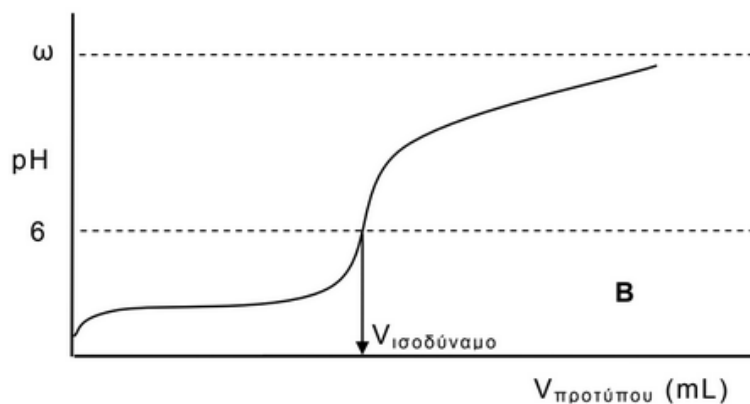
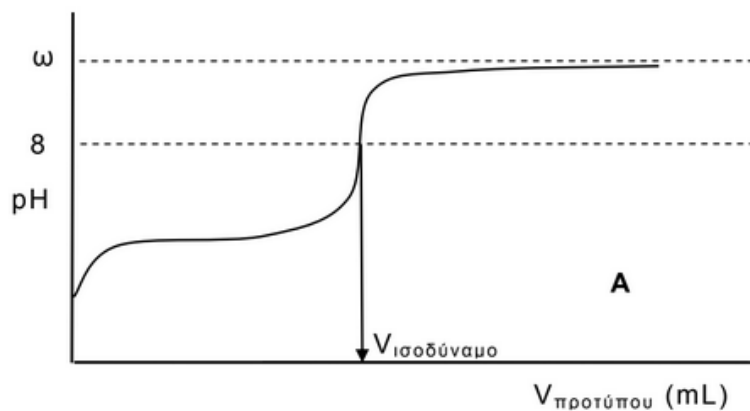
Η %w/w περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ είναι ένας δείκτης ποιότητας των τροφίμων. Από ένα γιαούρτι λαμβάνουμε δείγμα 10g, τα οποία διαλύονται σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα όγκου 30ml (διάλυμα Δ₁). Στη συνέχεια ογκομετρούμε το Δ₁ με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,05 M. Για το τελικό σημείο απαιτήθηκαν 20 ml προτύπου διαλύματος.

α. Να υπολογίσετε το pH στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης (το οποίο θεωρούμε και ως ισοδύναμο σημείο).

β. Να υπολογιστεί η %w/w περιεκτικότητα του γιαουρτιού σε γαλακτικό οξύ.

Δίνονται : $\text{Ar}(\text{C}) = 12$, $\text{Ar}(\text{H}) = 1$, $\text{Ar}(\text{O}) = 16$. $K_a(\text{Γ.Ο.}) = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$ στους 25°C. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

- 4 Δίνονται οι παρακάτω καμπύλες τιτλοδότησης μονοπρωτικού οξέος με πρότυπο διάλυμα NaOH 10^{-3} M :



- Εξηγήστε ποια από τις τρεις καμπύλες είναι λανθασμένη.
- Εξηγήστε ποια από τις τρεις καμπύλες αντιστοιχεί στην τιτλοδότηση ενός ασθενούς οξέος.
- Υπολογίστε την τιμή του ω στους 25°C .