

Βαθμός Ιοντισμού – Σταθερά Ιοντισμού – Ισχύς ηλεκτρολύτη

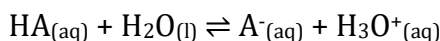
Ο βαθμός ιοντισμού α ενός ηλεκτρολύτη ορίζεται κατά αντιστοιχία με την απόδοση αντίδρασης. Είναι δηλαδή ο λόγος των mol του ηλεκτρολύτη που ιοντίστηκαν προς την συνολική ποσότητα του ηλεκτρολύτη. Κατά συνέπεια οι τιμές που μπορεί να πάρει είναι από 0 (η ουσία δεν ιοντίζεται) έως 1 (ο ιοντισμός είναι πλήρης). Οι ηλεκτρολύτες που έχουν βαθμό ιοντισμού κοντά στο 1 θεωρούνται ισχυροί.

Αν και αποτελεί ένδειξη της ισχύος του ηλεκτρολύτη, ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες:

1. Από τη φύση του ηλεκτρολύτη.
2. Από τη φύση του διαλύτη.
3. Από την θερμοκρασία.
4. Από την συγκέντρωση (αύξηση συγκέντρωσης οδηγεί πάντα σε μείωση του βαθμού ιοντισμού)
5. Από την επίδραση κοινού ιόντος (η ύπαρξη κοινού ιόντος πάντα μειώνει τον βαθμό ιοντισμού)

Για την καλύτερη εκτίμηση της ισχύος ενός ηλεκτρολύτη ορίζεται η σταθερά ιοντικής ισορροπίας K_a για τα οξέα και K_b για τις βάσεις, κατά αντιστοιχία με την K_c της χημικής ισορροπίας. Να σημειωθεί ότι ενώ στον ιοντισμό το νερό εκτός από διαλύτη είναι και αντιδρών, παραλείπεται κανονικά από τους τύπους σύμφωνα με τους κανόνες που αναφέρθηκαν στην χημική ισορροπία. Όπως και η K_c , έτσι και οι σταθερές ιοντισμού εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία.

Έτσι για ένα ασθενές οξύ HA, η αντίδραση ιοντισμού είναι:



ο τύπος της K_a είναι: $K_a = \frac{[A^{-}][H_3O^{+}]}{[HA]}$

ενώ για μια ασθενή βάση B: $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HB^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$

ο τύπος της K_b είναι: $K_b = \frac{[HB^{+}][OH^{-}]}{[B]}$

Οι τιμές που παίρνουν οι σταθερές ιοντικής ισορροπίας είναι θετικοί αριθμοί, με τους ασθενείς ηλεκτρολύτες να έχουν τιμές μικρότερες του 1.

Αποδεικνύεται ότι για οποιοδήποτε συζυγές ζεύγος οξέος – βάσεως ισχύει ότι το γινόμενο της K_a του οξέος με την K_b της συζυγούς βάσης ισούται με την K_w . Αυτό έχει σαν συνέπεια, όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση και το αντίθετο.

Σε μια αντίδραση ιοντισμού, η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά που βρίσκεται το ασθενέστερο οξύ και η ασθενέστερη βάση, καθώς αυτές είναι οι πιο σταθερές ενώσεις. Αυτό συνεπάγεται ότι μια ουσία μπορεί να δράσει σαν οξύ στο νερό μόνο αν η K_a της είναι μεγαλύτερη από του νερού (η οποία είναι η K_w) ή σαν βάση μόνο αν η K_b της είναι μεγαλύτερη από την K_b του νερού (ομοίως είναι η K_w). Οι συζυγείς βάσεις των ισχυρών οξέων και τα συζυγή οξέα των ισχυρών βάσεων έχουν K_a και K_b αντίστοιχα μικρότερες του νερού, κατά συνέπεια δεν δίνουν αντίδραση ιοντισμού στα υδατικά διαλύματά τους.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Οι ιοντικές ενώσεις όπως NaOH, KOH κλπ δεν δίνουν αντιδράσεις ιονισμού, δεν ορίζεται K_b και τα ιόντα που προκύπτουν από την διάστασή τους προφανώς δεν είναι συζυγή τους.

Οι ισχυροί μη ιοντικοί ηλεκτρολύτες αν και δεν αντιδρούν 100% η ισορροπία είναι μετατοπισμένη σε τέτοιο βαθμό προς τα προϊόντα που θεωρούμε και γράφουμε τον ιοντισμό τους ως μονόδρομη αντίδραση. Εξάλλου σε μια ισορροπία δεν μπορεί να εξαντληθεί καμία από τις ουσίες που συμμετέχουν σε αυτή.

Τα ισχυρά οξέα έχουν K_a αλλά δεν αναφέρεται καθώς ο ιοντισμός τους θεωρείται μονόδρομη αντίδραση. Ισχυρά είναι τα οξέα **HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ (μόνο στον 1^ο ιοντισμό)**. Ισχυρές βάσεις είναι τα υδροξείδια των μετάλλων καθώς διήστανται 100% πάντα δίνοντας OH⁻, και ορισμένα ιόντα που είναι συζυγείς βάσεις οξέων που είναι τόσο ασθενή ώστε δεν ιοντίζονται στο νερό (π.χ. CH₃O⁻).

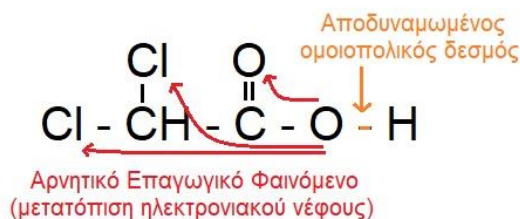
Η ισχύς των οξέων και των βάσεων εξαρτάται από τη δομή τους:

Οι ουσίες που έχουν πιο αποδυναμωμένο τον δεσμό του όξινου H τους είναι ισχυρότερα οξέα. Τα στοιχεία που βρίσκονται πιο δεξιά και πιο κάτω στον Π.Π. συνδέονται πιο αδύναμα με το H, οπότε το HF είναι καλύτερο οξύ από το H₂O (αφού το F είναι πιο δεξιά από το O) και το HCl πιο ισχυρό οξύ από το HF αφού το Cl βρίσκεται κάτω από το F.

Οι ουσίες που μπορούν να προσφέρουν πιο εύκολα ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σε κάποιο H⁺ είναι ισχυρότερες βάσεις. Τα στοιχεία που βρίσκονται πιο πάνω και πιο αριστερά στον Π.Π. είναι καλύτερη δότες e, έτσι η NH₃ είναι καλύτερη βάση από το H₂O και το PH₃ αφού το N είναι πιο πάνω από το P και πιο αριστερά από το O.

Όταν συγκρίνουμε ουσίες που ο δεσμός του όξινου H ή το διαθέσιμο ζεύγος e είναι σε ίδιο άτομο, ελέγχουμε τι άλλα άτομα υπάρχουν στο μόριο των ουσιών που συγκρίνουμε.

Η παρουσία ηλεκτραρνητικών ατόμων (π.χ. αλογόνων, Οξυγόνου και Αζώτου) σε ένα οξύ προκαλεί μετατόπιση των ηλεκτρονίων του μορίου προς το μέρος τους (αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο), αποδυναμώνοντας τον δεσμό του όξινου Υδρογόνου (ή Υδρογόνων). Το ίδιο συμβαίνει αν υπάρχει θετικό φορτίο στο άτομο. Έτσι το Υδρογόνο μπορεί να αποσταστεί ευκολότερα και έτσι το οξύ γίνεται ισχυρότερο.



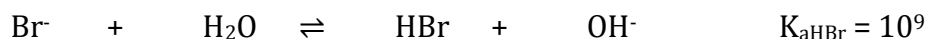
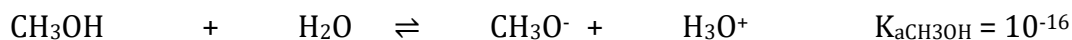
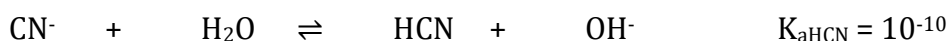
Αντίθετα η παρουσία ατόμων ή ομάδων χαμηλής ηλεκτραρνητικότητας (άτομα H, -CH₃, -CH₂-CH₃ κλπ) σε μια ουσία που δρα σαν βάση, ή αρνητικών φορτίων, δημιουργούν θετικό επαγωγικό φαινόμενο με αποτέλεσμα να έλκει ισχυρότερα τα γειτονικά της Υδρογόνα και να τα αποσπά ευκολότερα ως πρωτόνια (H⁺) κάνοντας την έτσι ισχυρότερη βάση.



Σημείωση: τα ηλεκτρόνια δεν έχουν συγκεκριμένες θέσεις ή τροχιές γύρω από το άτομο αλλά είναι απλωμένα στο χώρο σαν ένα σύννεφο. Η παρουσία πυρήνων που τα έλκουν ισχυρότερα τα ωθούν να βρίσκονται τον περισσότερο κοντά τους οπότε η πυκνότητα του νέφους διαφοροποιείται, είναι πυκνότερο κοντά στα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα. Υπενθυμίζεται ότι η πυκνότητα του νέφους σε ένα σημείο αντιπροσωπεύει την πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο στο σημείο αυτό.

Ασκήσεις

1. Να βρείτε προς ποια πλευρά είναι μετατοπισμένη η κάθε μια από τις παρακάτω ισορροπίες:



2. Να συγκρίνετε το βαθμό ιοντισμού του ιόντος HSO_4^- σε ένα διάλυμα H_2SO_4 1M και σε ένα διάλυμα KHSO_4 0,1M.

3. Να κατατάξετε τα παρακάτω οξέα κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος:

α. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ β. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ γ. $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}-\text{COOH}$ δ. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{COOH}$

4. Να κατατάξετε τις παρακάτω βάσεις κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος:

α. CH_3-NH_2 β. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ γ. NH_3 δ. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ε. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$

5. Πώς θα επηρεαστεί ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH σε ένα υδατικό του διάλυμα συγκέντρωσης 0,1M, αν:

- α. Γίνει προσθήκη ποσότητας στερεού CH_3COONa χωρίς μεταβολή του όγκου.
- β. Γίνει αραιώση του διαλύματος στο διπλάσιο όγκο.
- γ. Γίνει προσθήκη ποσότητας στερεού NaCl χωρίς μεταβολή του όγκου.
- δ. Γίνει προσθήκη μικρής ποσότητας CH_3COOH χωρίς αισθητή αλλαγή του όγκου.

6. Να υπολογίσετε την K_{a} του H_3O^+ και την K_{b} του OH^- στους 25°C . Πώς μεταβάλλονται οι σταθερές αυτές αν αυξηθεί η θερμοκρασία;

7. Να υπολογίσετε τον βαθμό ιοντισμού του οξέος HA σε ένα διάλυμά του συγκέντρωσης 0,01M και σε ένα διάλυμα συγκέντρωσης 1M αν η K_{a} του HA είναι 10^{-4} .

Σε όλες τις ασκήσεις, όπου απαιτείται, η θερμοκρασία είναι σταθερή στους 25°C και η $K_{\text{w}} = 10^{-14}$.