1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΟΞΕΑ – ΒΑΣΕΙΣ

ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

ΘΕΩΡΙΕΣ ΟΞΕΩΝ – ΒΑΣΕΩΝ

ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ - ΙΣΧΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

ΑΥΤΟΪΟΝΤΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ

ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

ΝΟΜΟΣ ΑΡΑΙΩΣΗΣ OSTWALD

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΔΕΙΚΤΕΣ - ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

Επιμέλεια : Παπαματθαίου Κων/νος

Σχολικό έτος 2020-2021

ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Ηλεκτρολύτες είναι οι ουσίες των οποίων τα υδατικά διαλύματα επιτρέπουν την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, άρα είναι ηλεκτρικά αγώγιμα.

Τέτοιες ουσίες είναι :

- **τα οξέα** (π.χ. HCl, HBr, H_3PO_4, HNO_3, H_2SO_4, RCOOH κ.ά.).
- **οι βάσεις** (π.χ. NaOH, $Ca(OH)_2$, NH_3, RNH_2 (αμίνες) κ.ά.).
- **τα άλατα** (π.χ. NaCl, NH_4Cl, NaF, K_2SO_4, RCOONa κ.ά.).

Τους ηλεκτρολύτες, βάσει του τρόπου που συνδέονται τα άτομα που τις συνθέτουν, τις κατατάσσουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες : τις **ετεροπολικές ή ιοντικές** και τις **ομοιοπολικές**.

Στις ετεροπολικές ή ιοντικές ενώσεις, τα άτομα των στοιχείων που τις αποτελούν, συνδέονται με ισχυρές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ τους, πράγμα που τις εφοδιάζει με κατάλληλες ιδιότητες, όπως :

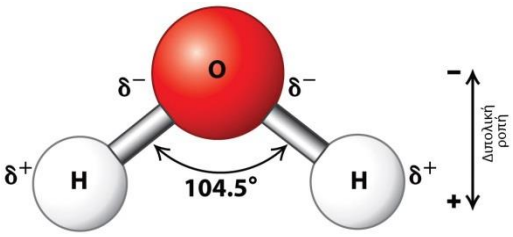
- οι ιοντικές ενώσεις αποτελούνται από κρυστάλλους και όχι από μόρια. Ο συντακτικός τύπος της ένωσης δείχνει την αναλογία των ατόμων στον κρύσταλλο της ένωσης,
- έχουν υψηλά σημεία τήξεως,
- είναι ευδιάλυτες στο νερό,
- σε στερεή κατάσταση είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, ενώ τα διαλύματά τους άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα.
- Τέτοιες ενώσεις είναι π.χ. τα άλατα (M_xA_y) και τα υδροξείδια (βάσεις) των μετάλλων ($M(OH)_x$).

Στις ομοιοπολικές ενώσεις, τα άτομα των στοιχείων που τις αποτελούν, συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, δηλαδή εμφανίζονται ζεύγη κοινών ηλεκτρονίων. Οι δυνάμεις που εμφανίζονται είναι ασθενέστερες, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ομοιοπολικές ενώσεις να :

- είναι μοριακές και όχι κρυσταλλικές,
- έχουν χαμηλότερα σημεία τήξης,
- είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού σε καθαρή κατάσταση, ενώ τα υδατικά τους διαλύματα να άγουν τον ηλεκτρισμό.
- Τέτοιες ενώσεις είναι π.χ. τα οξέα (H_xA), η αμμωνία (NH_3) και οι αμίνες (RNH_2, R_2NH (ή $\begin{array}{c} R \\ | \\ NH \\ | \\ R \end{array}$), R_3N (ή $\begin{array}{c} R \\ | \\ N-R \\ | \\ R \end{array}$)).

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΔΙΑΛΥΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ - ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΤΑΣΗ



Το νερό είναι ένα μόριο με έντονη διπολική ροπή λόγω της γεωμετρίας του. Έτσι όταν ένα μόριο ιοντικής ένωσης διαλυθεί σε νερό, το νερό αποσπά από το κρυσταλλικό πλέγμα τα προϋπάρχοντα ιόντα της ένωσης με αποτέλεσμα την εμφάνιση στο διάλυμα μεγάλου αριθμού ελεύθερων ένυδρων ιόντων.

Έτσι αν διαλύσουμε σε νερό χλωριούχο νάτριο, για παράδειγμα, πραγματοποιείται η αντίδραση :

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} \left[Na(H_2O)_x\right]^+ + \left[Cl(H_2O)_y\right]^-$$

ή απλούστερα :

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}.$$

Το παραπάνω φαινόμενο, δηλαδή **η απομάκρυνση ιόντων από το κρυσταλλικό πλέγμα, όταν η ιοντική ένωση διαλυθεί σε νερό, ονομάζεται <u>ηλεκτρολυτική διάσταση</u>**. Υπάρχουν ιοντικές ενώσεις που διαλύονται έντονα στο νερό και ονομάζονται **ευδιάλυτες**, και ιοντικές ενώσεις που διαλύονται λίγο στο νερό ονομάζονται **δυσδιάλυτες**. <u>Όταν διαλυθούν στο νερό οι ιοντικές ενώσεις, διίστανται πλήρως, οπότε είναι **ισχυροί ηλεκτρολύτες.**</u> Παραδείγματα ενώσεων που αποτελούν ισχυρούς ηλεκτρολύτες, είναι :

- τα άλατα ανόργανων (π.χ. $CaCO_3$ κ.ά.), οργανικών οξέων (π.χ. RCOONa κ.ά.), καθώς και τα άλατα αμινών (π.χ. RNH_3Cl κ.ά.).
- τα ευδιάλυτα υδροξείδια των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών.

ΔΙΑΛΥΣΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ - ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ

Οι περισσότερες ομοιοπολικές (μοριακές) ενώσεις είναι πρακτικά αδιάλυτες στο νερό. Όσες διαλύονται μπορεί να δημιουργήσουν :

- **μοριακά διαλύματα**, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι μόρια (π.χ. υδατικό διάλυμα ζάχαρης).
- **ιοντικά διαλύματα**, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι ιόντα (π.χ. υδατικό διάλυμα HCl ή NH_3).

Όταν διαλυθεί μία ομοιοπολική ένωση, δεν προϋπάρχουν ιόντα, όπως συμβαίνει στις ετεροπολικές, αλλά δημιουργούνται κατά την διαδικασία της διάλυσης της στο νερό.

Το φαινόμενο κατά το οποίο διαλύεται μία ομοιοπολική ένωση στο νερό με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ιόντων, ονομάζεται <u>ιοντισμός</u>. Παραδείγματα ομοιοπολικών ενώσεων που αποτελούν ηλεκτρολύτες, είναι :

- τα οξέα (π.χ. HCl, H_2SO_4, HCN, RCOOH κ.ά.).
- ορισμένες βάσεις (π.χ. NH_3, RNH_2 κ.ά.).

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Έτσι, αν για παράδειγμα διαλυθεί HCl σε νερό, πραγματοποιείται η αντίδραση :

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)},$$

δηλαδή, αποσπάται ένα πρωτόνιο από το οξύ με αποτέλεσμα την δημιουργία των ιόντων του χλωρίου (Cl^-) και του **οξωνίου** (H_3O^+).

Ανάλογα, όταν διαλύεται αμμωνία στο νερό, πραγματοποιείται η αντίδραση :

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)},$$

δηλαδή, αποσπάται ένα πρωτόνιο από το νερό με αποτέλεσμα την δημιουργία των ιόντων του αμμωνίου (NH_4^+) και του **υδροξυλίου** (OH^-).

Οι ομοιοπολικές ενώσεις διακρίνονται σε **ισχυρούς ηλεκτρολύτες όταν ιοντίζονται πλήρως** (ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι τα οξέα HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και το H_2SO_4 στο 1ο στάδιο ιοντισμού), και σε **ασθενείς ηλεκτρολύτες όταν ιοντίζονται μερικώς** (π.χ. όλα τα υπόλοιπα οξέα, η NH_3 και οι αμίνες).

ΘΕΩΡΙΕΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ

ΘΕΩΡΙΑ ARRHENIUS

Η πρώτη έγκυρη θεωρία που αναφέρθηκε στους ηλεκτρολύτες, διατυπώθηκε από τον Arrhenius κατά την οποία οξύ είναι η υδρογονούχα ένωση που όταν διαλυθεί στο νερό δίνει κατιόντα υδρογόνου (H^+)

$$H_xA_{(aq)} \xrightarrow{H_2O} xH^+_{(aq)} + A^-_{(aq)},$$

ενώ βάση είναι η ένωση εκείνη που όταν διαλυθεί στο νερό δίνει ανιόντα υδροξυλίου (OH^-).

$$M(OH)_{y(s)} \xrightarrow{H_2O} M^{+y}_{(aq)} + yOH^-_{(aq)}.$$

Στην πορεία, όμως χρειάστηκε να αναθεωρηθεί η θεωρία του Arrhenius γιατί περιοριζόταν μόνο στα υδατικά διαλύματα. Οπότε αναπτύχθηκε μια πιο γενική θεωρία, αυτή των Brönsted – Lowry.

ΘΕΩΡΙΑ BRÖNSTED - LOWRY

Σύμφωνα με την θεωρία των Brönsted – Lowry (B-L), οξύ είναι η χημική ουσία (μόριο ή ιόν) που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια (πρωτονιοδότης), ενώ βάση είναι η χημική ουσία (μόριο ή ιόν) που μπορεί να πάρει ένα ή περισσότερα πρωτόνια (πρωτονιοδέκτης).

Παραδείγματα :

⇨ $$\underset{\text{οξύ}}{HCl_{(aq)}} + \underset{\text{βάση}}{H_2O_{(\ell)}} \rightarrow \underset{\text{συζυγής βάση}}{Cl^-_{(aq)}} + \underset{\text{συζυγές οξύ}}{H_3O^+_{(aq)}}.$$

Σε αυτή την αντίδραση το HCl παίζει τον ρόλο του οξέως και το H_2O της βάσης. Δίνοντας το HCl το πρωτόνιο (H^+) μετατρέπεται σε Cl^- που είναι η **συζυγής βάση** του. Αντίστοιχα το H_2O, παίρνοντας το πρωτόνιο, μετατρέπεται σε H_3O^+ που είναι το **συζυγές οξύ** του H_2O. Άρα έχουμε τα **συζυγή ζεύγη** HCl/Cl^- και H_2O/H_3O^+

10ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

⇨ $$\underset{\text{βάση}}{NH_{3(aq)}} + \underset{\text{οξύ}}{H_2O_{(\ell)}} \rightleftarrows \underset{\text{συζυγές οξύ}}{NH^+_{4(aq)}} + \underset{\text{συζυγής βάση}}{OH^-_{(aq)}} \ .$$

Σε αυτή την αντίδραση η NH_3 παίζει τον ρόλο της βάσης και το H_2O του οξέος για την προς τα δεξιά αντίδραση, ενώ για την προς τα αριστερά το OH^- παίζει τον ρόλο της βάσης και το NH_4^+ του οξέος. Δίνοντας το H_2O το πρωτόνιο μετατρέπεται σε OH^- που είναι η **συζυγής βάση** του. Αντίστοιχα η NH_3, παίρνοντας το πρωτόνιο, μετατρέπεται σε NH_4^+ που είναι το **συζυγές οξύ** της NH_3. Άρα έχουμε τα **συζυγή ζεύγη** NH_3 / NH_4^+ και H_2O / OH^-

⇨ $$\underset{\text{οξύ}}{HCl_{(g)}} + \underset{\text{βάση}}{NH_{3(g)}} \rightarrow NH_4^+Cl^-_{(s)} \ .$$

<u>Παρατηρήσεις :</u>

- Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας μιας ουσίας χωρίς την ύπαρξη μιας άλλης ουσίας που παίζει τον ρόλο της βάσης, και το αντίθετο. Δηλαδή, για να δράσει μία ουσία ως οξύ, πρέπει μία άλλη ουσία να δράσει ως βάση.
- Τα οξέα και οι βάσεις κατά την θεωρία B-L, δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια. Μπορεί και ιόντα να παίζουν τον ρόλο οξέος ή βάσεως.
- Η θεωρία B-L, μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε υδατικά όσο και σε μη υδατικά διαλύματα.
- Όταν μία ουσία δρα ως οξύ ή βάση κατά Arrhenius, θα δρα και ως οξύ ή βάση κατά B – L, ενώ το αντίστροφο ΔΕΝ ισχύει υποχρεωτικά.

Όλα τα παραπάνω φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

ΘΕΩΡΙΑ Arrhenius	**ΘΕΩΡΙΑ B - L**
Ο όξινος και ο βασικός χαρακτήρας εμφανίζεται μόνο σε υδατικά διαλύματα.	Ο όξινος και ο βασικός χαρακτήρας εμφανίζεται και σε μη υδατικά διαλύματα.
Τα οξέα και οι βάσεις είναι ουδέτερα μόρια.	Τα οξέα και οι βάσεις μπορεί να είναι και ιόντα.
Ο όξινος και ο βασικός χαρακτήρας εκδηλώνεται ανεξάρτητα από την παρουσία βάσης ή οξέως, αντίστοιχα.	Για να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας, πρέπει να υπάρχει μια άλλη ουσία που να δρα ως βάση, και το αντίστροφο.
Μια ουσία δρα μόνο ως οξύ ή βάση.	Η δράση μιας ουσίας εξαρτάται από την αντίδραση στην οποία μετέχει.
Η εξουδετέρωση περιγράφεται από την αντίδραση: $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(\ell)}$.	Η εξουδετέρωση περιγράφεται από την αντίδραση: οξύ$_{(1)}$ + βάση$_{(2)}$ $\rightleftarrows$ οξύ$_{(2)}$ + βάση$_{(1)}$

10 ΤΕΛΑΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΣΥΖΥΓΕΣ ΖΕΥΓΟΣ ΟΞΕΟΣ - ΒΑΣΕΩΣ

Στα προηγούμενα παραδείγματα εμφανίστηκαν περιπτώσεις συζυγών ζευγών. Γενικά όταν ένα οξύ κατά B-L δίνει το πρωτόνιό του μετατρέπεται σε συζυγή βάση και αντίστοιχα όταν μία βάση πάρει το πρωτόνιο, μετατρέπεται σε συζυγές οξύ. Οπότε **συζυγές ζεύγος** οξέος - βάσης, είναι το ζεύγος οξέος - βά-σης, στο οποίο το οξύ διαφέρει κατά ένα πρωτόνιο (H^+) απ' την αντίστοιχη βάση. Μερικά παραδείγματα είναι :

ΟΞΥ	HNO_3	H_2S	RCOOH	NH_4^+	H_3O^+	H_2O	H_2SO_4
ΒΑΣΗ	NO_3^-	HS^-	$RCOO^-$	NH_3	H_2O	OH^-	SO_4^{-2}

Γενικά ισχύει ότι **όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και το αντίστροφο.**

Υπάρχουν και ουσίες, όπως το νερό ή το HCO_3^-, που δρουν άλλοτε ως βάσεις και άλλοτε ως οξέα, ανάλογα με την δράση των υπόλοιπων αντιδρώντων και ονομάζονται **αμφιπρωτικές** ή **αμφολύτες**. Συγκεκριμένα :

$NH_3 + \underset{\text{οξύ}}{H_2O} \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$HCl + \underset{\text{βάση}}{H_2O} \rightarrow Cl^- + H_3O^+$
$OH^- + \underset{\text{οξύ}}{HCO_3^-} \rightarrow CO_3^{-2} + H_2O$	$H_3O^+ + \underset{\text{βάση}}{HCO_3^-} \rightarrow H_2CO_3 + H_2O$
$\underset{\text{οξύ}}{H_2O} + \underset{\text{βάση}}{H_2O} \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$	

Άλλες ενώσεις με τέτοια δράση είναι και οι : HSO_3^-, HS^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{-2} κ.α.

ΙΣΧΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ - ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Όπως έχουμε αναφέρει και παραπάνω, ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος ή βάσης, στην ουσία είναι μια αντίδραση ιοντικής ισορροπίας μεταξύ της αδιάστατης μορφής και των αντίστοιχων ιόντων που προ-κύπτουν. Όσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του οξέος HX, τόσο περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά είναι η ισορροπία, οπότε η τάση του οξέος να αποβάλλει πρωτόνιο είναι μεγάλη. Αντίστοιχα και για τα διαλύματα βάσεων. Καταλαβαίνουμε οπότε ότι η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη, εξαρτάται από την **μοριακή του δομή**.

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου X που συνδέεται **απευθείας** με το υδρογόνο, ενώ επηρεάζεται και από την παρουσία άλλων ατόμων ή ομάδων που υπάρχουν στο μόριο του οξέος. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισχύ των οξέων είναι :

- το πόσο πολωμένος είναι ο ομοιοπολικός δεσμός μεταξύ των ατόμων H, X, άρα από την ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου του στοιχείου X. Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το στοιχείο X, τόσο

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

πιο πολωμένος είναι ο ομοιοπολικός δεσμός, τόσο πιο εύκολα αποσπάται το Η άρα ισχυρότερο είναι το οξύ.

- η ισχύς του δεσμού Η-Χ, που έχει άμεση εξάρτηση από την ατομική ακτίνα. Όσο πιο μεγάλο είναι το άτομο Χ, τόσο ασθενέστερος είναι ο ομοιοπολικός δεσμός Η-Χ άρα εύκολα αποσπάται το Η και μεγαλώνει η ισχύς του οξέος.
- η παρουσία υποκαταστατών που εμφανίζουν **επαγωγικό φαινόμενο (Ι)**, ο αριθμός αλλά και η θέση τους στο μόριο του οξέος. Υποκαταστάτες μπορούν να θεωρηθούν άτομα (π.χ. -Cl,- -Br, -I) ή και σύμπλεγμα ατόμων (π.χ. -CN, -OH, $-NH_2$)

Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων ενός σ δεσμού λόγω παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων. Οι υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια παρουσιάζουν **αρνητικό επα-γωγικό φαινόμενο (-Ι)**, ενώ αντίθετα όσοι υποκαταστάτες αποβάλλουν ηλεκτρόνια εμφανίζουν **θετικό επαγωγικό φαινόμενο (+Ι)**.

Αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο (-Ι) εμφανίζουν οι υποκαταστάτες που είναι δέκτες ηλεκτρονίων άρα ηλεκτραρνητικά άτομα ή συμπλέγματα ατόμων, όπως π.χ. : -Cl, -Br, -I, $-NO_2$, -CN, -OH), καθώς και οι θετικά φορτισμένες ομάδες, με σειρά αύξησης :

$$>C=C< \; < C_6H_5- < -NH_2 < -OH < -I < -Br < -Cl < -F < -CN < -NO_2 < -N^+R_3$$

$$\xrightarrow{\text{ΑΥΞΗΣΗ}}$$

Θετικό επαγωγικό φαινόμενο (+Ι) εμφανίζουν οι υποκαταστάτες που είναι δότες ηλεκτρονίων άρα ηλεκτροθετικά άτομα ή συμπλέγματα ατόμων, όπως π.χ. : τα μέταλλα, τα αλκύλια (-R), καθώς και οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες (π.χ. COO^-), με σειρά αύξησης :

$$R- < H- < CH_3- < C_2H_5- < -(CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C- < COO^- < O^-$$

$$\xrightarrow{\text{ΑΥΞΗΣΗ}}$$

Γενικά, υποκαταστάτες που εμφανίζουν –Ι επαγωγικό φαινόμενο, έχουν έντονη τάση απομάκρυνσης H^+, οπότε τα αντίστοιχα οξέα είναι ισχυρά, ενώ υποκαταστάτες που εμφανίζουν +Ι επαγωγικό φαινόμενο, έχουν έντονη τάση πρόσληψης H^+, οπότε οι αντίστοιχες βάσεις είναι ισχυρές.

Με βάση όλα τα παραπάνω :

- **ΜΗ ΟΞΥΓΟΥΝΟΥΧΑ ΟΞΕΑ : σε μία περίοδο** του Π.Π. η ισχύς (άρα και ο όξινος χαρακτήρας) των μη οξυγονούχων οξέων (H_xX) (ή υδρίδια οξέων) **αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά**, όπως και η ηλεκτραρνητικότητα του ατόμου του στοιχείου Χ. Π.χ. $H-CH_3$ <$H-NH_2$ <H-OH <H-F, SiH_4 <PH_3 <H_2S <HCl. **Σε μια ομάδα** του Π.Π. η ισχύς των υδριδίων των οξέων **αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω**, όπως ακριβώς και η ατομική ακτίνα του ατόμου του στοιχείου Χ. Π.χ. H-F <H-Cl <H-Br <H-I, H_2O <H_2S <H_2Se <H_2Te. Ειδικά για τα υδραλογόνα (HF, HCl ,HBr, HI) πρέπει να πούμε πως μεγαλύτερο ρόλο παίζει η ατομική ακτίνα παρά η ηλεκτραρνητικότητα. Το HF είναι

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ασθενές, όπως θα δούμε, είναι ασθενές οξύ γιατί ο ομοιοπολικός δεσμός H-F είναι ισχυρός οπότε δεν αποσπάται ευκολά το H^+.

- **ΟΞΥΓΟΝΟΥΧΑ ΟΞΕΑ :** το όξινο Η ενώνεται με το Ο, το οποίο με την σειρά του με το πολυατομικό σύμπλεγμα που απομένει, π.χ. HNO_3=H-O-NO_2, H_2SO_4=$(H-O)_2SO_2$ κ.λ.π. Εδώ, η ισχύς του οξέος εξαρτάται από την ηλεκτραρνητικότητα του κεντρικού στοιχείου. Όσο περισσότερο ηλεκτραρνητικό είναι το κεντρικό άτομο, τόσο πιο εύκολα αποσπάται ο δεσμός Η-Ο άρα ισχυρότερο είναι το οξύ. Π.χ. HOI <HOBr <HOCl. Οπότε σε **μια ομάδα** του Π.Π. η ισχύς των οξυγονούχων οξέων **αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω**, όπως και η ηλεκτραρνητικότητα του κεντρικού ατόμου, ενώ σε **μια περίοδο** του Π.Π. η ισχύς των οξυγονούχων οξέων **αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά**. Επίσης, για τα οξυγονούχα οξέα του ίδιου κεντρικού ατόμου, όσα περισσότερα οξυγόνα έχουν τόσο αυξάνεται η πόλωση του μορίου, οπότε αποσπάται ευκολότερα ο δεσμός Η-Ο και αυξάνεται η ισχύς του οξέος, π.χ.

$$HOCl < HOClO\ (HClO_2) < HOClO_2\ (HClO_3) < HOClO_3\ (HClO_4)$$

- **ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ :** η παρουσία υποκαταστατών στο μόριο του οξέος που έχουν -Ι επαγωγικό φαινόμενο διευκολύνει την απόσπαση H^+, οπότε το οξύ είναι ισχυρότερο, ενώ η παρουσία υποκαταστατών στο μόριο του οξέος που έχουν +Ι επαγωγικό φαινόμενο δεν διευκολύνει την απόσπαση H^+, οπότε το οξύ είναι ασθενέστερο. Π.χ.

$$C_2H_5COOH < CH_3COOH < HCOOH.$$

$$CH_3CH_2CH_2COOH < CH_2(Cl)CH_2CH_2COOH < CH_3CH(Cl)CH_2COOH < CH_3CH_2CH(Cl)COOH.$$

- **ΒΑΣΕΙΣ :** ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων **αυξάνεται σε μία περίοδο** του Π.Π. **από δεξιά προς τα αριστερά** και σε **μία ομάδα από κάτω προς τα πάνω**, λόγω της μεταβολής του μεγέθους των αντίστοιχων ατόμων των στοιχείων. Π.χ. :

$$SbH_3 < AsH_3 < PH_3 < NH_3.$$

$$H\text{-}NH_2\ (NH_3) < CH_3\text{-}NH_2 < CH_3CH_2\text{-}NH_2.$$

IIIταγής αμίνη (π.χ. $(CH_3)_3N$) <NH_3 <Ιταγής αμίνη (π.χ. CH_3NH_2) < IIταγής αμίνη (π.χ. $(CH_3)_2NH$).

ΒΑΘΜΟΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ (α) ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Όπως προαναφέρθηκε, η διάσταση ενός ιοντικού ηλεκτρολύτη είναι πλήρης, ενώ ο ιοντισμός ενός ομοιοπολικού ηλεκτρολύτη μπορεί να είναι είτε πλήρης είτε μερικός. Οπότε πρέπει να γνωρίζουμε την ισχύ του ιοντισμού του. Ένα μέγεθος με το οποίο μπορούμε να δούμε αν ο ομοιοπολικός ηλεκτρολύτης ιοντίζεται πλήρως ή όχι είναι ο **βαθμός ιοντισμού α.**

Ως **βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α)**, ορίζεται το πηλίκο του αριθμού των moles που ιοντίζονται προς τα αρχικά moles του διαλύτη που έχουν διαλυθεί. Δηλαδή :

10 ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

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

όπου $n_{\text{ιοντίζονται}}$ είναι τα moles που ιοντίζονται,

$n_{\text{αρχικά}}$ είναι τα αρχικά moles του ηλεκτρολύτη που διαλύονται,

x είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη που ιοντίζεται και

c είναι η αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.

Ο βαθμός ιοντισμού α παίρνει τιμές $0<\alpha \leq 1$.

- Όταν α=1, ο ηλεκτρολύτης είναι ισχυρός, δηλαδή ιοντίζεται πλήρως (μονόδρομη αντίδραση).
- Όταν α<1, ο ηλεκτρολύτης είναι ασθενής, δηλαδή ιοντίζεται μερικώς (αμφίδρομη αντίδραση).

Ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται από :

i. την φύση του ηλεκτρολύτη (π.χ. το HCl είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης, το HF ασθενής).

ii. την φύση του διαλύτη.

iii. την θερμοκρασία (η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση άρα με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο βαθμός ιοντισμού).

iv. την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη (όσο αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση, μειώνεται ο βαθμός ιοντισμού).

v. από την επίδραση κοινού ιόντος (δηλαδή η ύπαρξη και δεύτερου διαφορετικού ηλεκτρολύτη που δίνει κατά τον ιοντισμό του κοινό ιόν, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του βαθμού ιοντισμού).

Προκειμένου να συγκρίνουμε δύο διαφορετικούς ηλεκτρολύτες με βάση τον βαθμό ιοντισμού τους, θα πρέπει να διαλυθούν στον ίδιο διαλύτη, να βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, να έχουν την ίδια αρχική συγκέντρωση και να μην υπάρχει κοινό ιόν. Δηλαδή, παρατηρούμε, ότι η χρήση του βαθμού ιοντισμού είναι αρκετά ευαίσθητη από πολλούς παράγοντες και η σύγκριση των ηλεκτρολυτών γίνεται δύσκολα. Έτσι, κρίνεται αναγκαίο, να χρησιμοποιήσουμε ένα άλλο μέτρο σύγκρισης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, που να είναι λιγότερο πολυπαραγοντική. Ένα τέτοιο μέτρο σύγκρισης είναι η σταθερά ιοντισμού k_a ή k_b.

ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ ΑΣΘΕΝΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Έστω έχουμε την αντίδραση ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος, όπως :

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

Η σταθερά Χ.Ι. γράφεται :

$$k_c = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]\cdot[H_2O]}.$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Η συγκέντρωση όμως του νερού παραμένει σταθερή και ίση με $[H_2O]$=55,5M, οπότε η παραπάνω έκφραση γίνεται :

$$k_c \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]},$$

όπου η ποσότητα $k_c \cdot [H_2O]$ αποτελεί μια νέα σταθερά ισορροπίας, που ονομάζεται **σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος k_a**. Τελικά καταλήγουμε στην έκφραση :

$$k_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}.$$

Αντίστοιχα για την αντίδραση ιοντισμού μιας ασθενούς βάσης, ισχύουν :

$$B_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftarrows HB^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Η σταθερά Χ.Ι. γράφεται :

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

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

που αποτελεί την έκφραση της **σταθεράς ιοντισμού ασθενούς βάσεως k_b**.

Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς ηλεκτρολύτη, αποτελεί ένα δεύτερο μέτρο αξιολόγησης της ισχύος ιοντισμού του ηλεκτρολύτη, που εξαρτάται από :

i. την φύση του ηλεκτρολύτη, και

ii. από την θερμοκρασία (η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση άρα με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η σταθερά ιοντισμού).

Συνεπώς είναι πιο εύχρηστο μέτρο σύγκρισης της ικανότητα ιοντισμού δύο ηλεκτρολυτών. **Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς (στην ίδια θερμοκρασία) τόσο ισχυρότερος είναι ο ηλεκτρολύτης.** Στους ισχυρούς ηλεκτρολύτες που ιοντίζονται πλήρως, η τιμή της σταθεράς ιοντισμού παίρνει μεγάλες τιμές (10^2-10^9), εκεί που στους ασθενείς ηλεκτρολύτες παίρνει μικρές τιμές (10^{-4}-10^{-15}).

Επίσης οι **πολυπρωτικοί ηλεκτρολύτες** (δηλαδή οξέα που περιέχουν δύο ή και περισσότερα υδρογόνα και βάσεις που περιέχουν δύο ή και περισσότερα υδροξύλια), επειδή ιοντίζονται σε περισσότερα του ενός στάδια, έχουν για κάθε στάδιο και μία σταθερά ιοντισμού. Π.χ. :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$
$$HSO_4^- + H_2O \xrightleftharpoons{k_a} SO_4^{-2} + H_3O^+,$$

$$Ca(OH)_{2(s)} \xrightarrow{+H_2O} Ca^{+2}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}.$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΙΣΧΥΡΟΙ ΚΑΙ ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Οι βασικότεροι ισχυροί και ασθενείς ηλεκτρολύτες, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα :

	Ισχυροί ηλεκτρολύτες (α=1, μεγάλη σταθερά ιοντισμού) Μονόδρομη αντίδραση ιοντισμού	**Ασθενείς ηλεκτρολύτες** (α<1, μικρή σταθερά ιοντισμού) Αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού
ΑΛΑΤΑ	Όλα τα ευδιάλυτα	-
ΟΞΕΑ	HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4 (στο 1ο στάδιο ιοντισμού του)	Όλα τα υπόλοιπα ανόργανα οξέα και όλα τα οργανικά (RCOOH)
ΒΑΣΕΙΣ	Οι ευδιάλυτες βάσεις των αλκαλίων MOH (Li, K, Na) και αλκαλικών γαιών $M(OH)_2$ (Ca, Ba, Sr)	NH_3 (αμμωνία) RNH_2, R_2NH, R_3N (αμίνες)

Παραδείγματα :

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-.$$

$$HCN + H_2O \rightleftarrows CN^- + H_3O^+.$$

$$H_3PO_4 + H_2O \overset{k_{a1}}{\rightleftarrows} H_2PO_4^- + H_3O^+.$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \overset{k_{a2}}{\rightleftarrows} HPO_4^{-2} + H_3O^+.$$

$$HPO_4^{-2} + H_2O \overset{k_{a3}}{\rightleftarrows} PO_4^{-3} + H_3O^+.$$

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+.$$

$$NH_3 + H_2O \overset{k_b}{\rightleftarrows} NH_4^+ + OH^-.$$

$$NH_4^+ + H_2O \overset{k_a}{\rightleftarrows} NH_3 + H_3O^+.$$

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{+H_2O} Ca^{+2} + 2OH^-.$$

$$NaOH \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + OH^-.$$

$$NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-.$$

$$RNH_2 + H_2O \overset{k_b}{\rightleftarrows} RNH_3^+ + OH^-.$$

ΝΟΜΟΣ ΑΡΑΙΩΣΗΣ OSTWALD

Έστω έχουμε την αντίδραση ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος αρχικής συγκέντρωσης c, βαθμού ιοντισμού α. Τότε έχουμε :

Molarity	$HA_{(aq)}$ +	$H_2O_{(\ell)}$ $\rightleftarrows$	$A^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
Αρχικά	c			
Αντιδρούν	αc			
Παράγονται			αc	αc
Ιοντική ισορροπία	c(1-α)		αc	αc

Οπότε η έκφραση της k_a γίνεται :

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

$$k_a = \frac{\left[A^-\right]\left[H_3O^+\right]}{\left[HA\right]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}.$$

Στην περίπτωση όπου το οξύ είναι αρκετά ασθενής ηλεκτρολύτης, ο βαθμός ιοντισμού του (α) είναι πολύ μικρός (α<<1), μπορούμε να θεωρήσουμε ότι 1-α≃1, οπότε η τελευταία έκφραση γράφεται :

$$k_a = \alpha^2 c \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{k_a}{c}}.$$

Εντελώς αντίστοιχα, σε διάλυμα ασθενούς βάσεως Β, θα ισχύει :

$$k_b = \alpha^2 c \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{k_b}{c}}.$$

Οι τελευταίες δύο σχέσεις αποτελούν τον νόμο αραίωσης του Ostwald, ο οποίος περιγράφει την σχέ-ση μεταξύ της σταθεράς ιοντικής ισορροπίας ασθενούς ηλεκτρολύτη (k_a ή k_b) με τον βαθμό ιοντισμού του (α). Όπως φαίνεται από τις σχέσεις, κατά την αραίωση ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη σε σταθερή θερ-μο-κρασία, ελαττώνεται η αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ($c = \frac{n_{ηλεκτρ.}}{V}$) με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού ιοντισμού του. Άμεσο επακόλουθο της αραίωσης του διαλύματος του ασθενούς ηλεκτρο-λύτη, είναι **η ιοντική ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά**.

Να επισημανθεί ότι ο νόμος αραίωσης του Ostwald, ΔΕΝ ισχύει στην περίπτωση όπου υπάρχουν πολλές διαλυμένες ουσίες, δηλαδή ΔΕΝ ισχύει στην περίπτωση ύπαρξης κοινού ιόντος.

Εκμεταλλευόμενοι ότι για τα moles που αντιδρούν, ισχύει : x=αc, ο νόμος αραίωσης του Ostwald, δίνει

$$k_a = \alpha^2 c = \alpha x \Leftrightarrow x = \frac{k_a}{\alpha} \quad ή \quad x = \frac{k_a}{\frac{x}{c}} = \frac{k_a \cdot c}{x} \Leftrightarrow x^2 = k_a \cdot c,$$

και τελικά :

$$x = \sqrt{k_a \cdot c} \quad ή \quad x = \sqrt{k_b \cdot c},$$

σχέση που σχετίζει τα διασπασμένα moles με την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και την σταθερά ιοντισμού του. Όμως, όπως φαίνεται και από την αντίδραση ιοντισμού : $\left[H_3O^+\right] = \alpha c = x$, άρα :

$$\left[H_3O^+\right] = \sqrt{k_a \cdot c}$$

και αντίστοιχα :

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{k_b \cdot c}.$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ :

- **Οι προσεγγίσεις του Ostwald, ισχύουν όταν $\alpha \le 0,1$ (οπότε $\alpha = \frac{x}{c} \le 0,1 \Leftrightarrow x \le 0,1c$, άρα $c - x \simeq c$ και $1-\alpha \simeq 1$) και όταν $\frac{k_a}{c} \le 10^{-2}$, $\frac{k_b}{c} \le 10^{-2}$.**
- **Η σύγκριση της ισχύος δύο ασθενών μονοπρωτικών ηλεκτρολυτών, μπορεί να γίνει με βάση την τιμή της σταθεράς ιοντισμού (k_a, k_b) ή του βαθμού ιοντισμού α, με πιο αξιόπιστο μέτρο την σταθερά ιοντισμού λόγω της εξάρτησής της από λιγότερους παράγοντες.**

ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ ΣΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (Α΄ ΛΥΚΕΙΟΥ)

- ✓ % w/w περιεκτικότητα : εκφράζει τα gr της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 100gr διαλύματος.
- ✓ % w/v περιεκτικότητα : εκφράζει τα gr της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 100ml διαλύματος.
- ✓ % v/v περιεκτικότητα : εκφράζει τα ml της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 100ml διαλύματος.
- ✓ Molarity διαλύματος : εκφράζει τα moles της διαλυμένης ουσίας που περιέχονται σε 1lt(=1000ml) διαλύματος $\left(c = \frac{n}{V}\right)$.
- ✓ Πυκνότητα διαλύματος : ορίζεται το πηλίκο της μάζας του διαλύματος προς τον όγκο του $\left(\rho = \frac{m}{V}\right)$
- ✓ Αραίωση διαλύματος : είναι η προσθήκη διαλύτη νερού. Τα moles της διαλυμένης ουσίας διατηρούνται σταθερά οπότε ισχύουν : $n_{\alpha\rho\chi.} = n_{\tau\varepsilon\lambda.} \Leftrightarrow c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ και $V_2 = V_1 + V_{H_2O}$. Το pH του νέου διαλύματος θα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το αρχικό.
- ✓ Συμπύκνωση διαλύματος : είναι η αφαίρεση διαλύτη νερού. Τα moles της διαλυμένης ουσίας διατηρούνται σταθερά οπότε ισχύουν : $n_{\alpha\rho\chi.} = n_{\tau\varepsilon\lambda.} \Leftrightarrow c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ και $V_2 = V_1 - V_{H_2O}$. Το pH του νέου διαλύματος θα είναι μικρότερο σε σχέση με το αρχικό.

ή

η προσθήκη καθαρής διαλυμένης ουσίας. Η ποσότητα του διαλύτη παραμένει τότε σταθερή και ισχύουν : $n_{\tau\varepsilon\lambda.} = n_{\alpha\rho\chi.} + n_{\pi\rho o\sigma\theta.} \Leftrightarrow c_2 \cdot V_2 = c_1 \cdot V_1 + n_{\pi\rho o\sigma\theta.}$ και $V_2 \simeq V_1$.

- ✓ Ανάμιξη διαλυμάτων : ίδιου διαλύτη και διαλυμένης ουσίας. Ισχύουν : $V_{\tau\varepsilon\lambda.} = V_1 + V_2$ και $n_{\tau\varepsilon\lambda.} = n_1 + n_2 \Leftrightarrow c_{\tau\varepsilon\lambda.} \cdot V_{\tau\varepsilon\lambda.} = c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2$. Γενικά ισχύει ότι η τελική συγκέντρωση είναι μεταξύ των αρχικών.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΑΥΤΟΪΟΝΤΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ

Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι το καθαρό νερό, παρουσιάζει μια μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, πράγμα που φανερώνει την ύπαρξη ιόντων. Οπότε μπορούμε να τον θεωρήσουμε πολύ ασθενή ηλεκτρολύτη και να γράψουμε την αντίδραση αυτοϊοντισμού του :

$$\underset{\text{οξύ}}{H_2O_{(\ell)}} + \underset{\text{βάση}}{H_2O_{(\ell)}} \rightleftarrows \underset{\text{συζυγής βάση}}{OH^-_{(aq)}} + \underset{\text{συζυγές οξύ}}{H_3O^+_{(aq)}} \text{ , } \Delta H>0.$$

Η σταθερά χημικής ισορροπίας για την παραπάνω αντίδραση, γράφεται :

$$k_c = \frac{\left[OH^-\right]\cdot\left[H_3O^+\right]}{\left[H_2O\right]^2}.$$

Επειδή όμως η συγκέντρωση του νερού παραμένει σταθερή, θα έχουμε : $k_c \cdot \left[H_2O\right]^2 = \left[OH^-\right]\cdot\left[H_3O^+\right]$

$$k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right],$$

όπου $k_w = k_c \cdot \left[H_2O\right]^2$.

Η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του νερού k_w, εξαρτάται, όπως και κάθε σταθερά Χ.Ι. **ΜΟΝΟ** από την θερμοκρασία. Επειδή ο αυτοϊοντισμός του νερού είναι **ενδόθερμη αντίδραση (ΔΗ>0)**, η τιμή της k_w αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω Le Chatelier.

Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι στους 25°C, η τιμή της k_w έχει τιμή που ισούται με 10^{-14}, άρα :

$$k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right] = 10^{-14} \text{ , στους } 25^oC.$$

Όταν θ<25°C, τότε $k_w<10^{-14}$ και όταν θ>25°C, τότε $k_w>10^{-14}$.

- Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης του αυτοϊοντισμού του καθαρού νερού, παρατηρούμε ότι η αναλογία των ιόντων είναι 1:1, οπότε προκύπτει ότι θα παραχθεί ίση ποσότητα ιόντων στον ιοντισμό. Οπότε θα έχουμε **στους 25°C** :

$$k_w = x\cdot x = 10^{-14} \Leftrightarrow x^2 = 10^{-14} \Leftrightarrow x = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \Leftrightarrow$$

$$\left[H_3O^+\right] = \left[OH^-\right] = 10^{-7}M$$

- Σε **υδατικό διάλυμα οξέως (όξινο διάλυμα),** ισχύει στους 25°C :

$$k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right] = 10^{-14},$$

$$\left[H_3O^+\right] > \left[OH^-\right] \Leftrightarrow \left[H_3O^+\right] > 10^{-7}M > \left[OH^-\right].$$

- Σε **υδατικό διάλυμα βάσεως (βασικό διάλυμα),** ισχύει στους 25°C :

$$k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right] = 10^{-14},$$

$$\left[H_3O^+\right] < \left[OH^-\right] \Leftrightarrow \left[H_3O^+\right] < 10^{-7}M < \left[OH^-\right].$$

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ στους 25°C :

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Όλα τα υδατικά	$k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right] = 10^{-14}$.
Ουδέτερα διαλύματα	$\left[H_3O^+\right] = \left[OH^-\right] = 10^{-7}M$.
Όξινα διαλύματα	$\left[H_3O^+\right] > 10^{-7}M > \left[OH^-\right]$.
Βασικά διαλύματα	$\left[H_3O^+\right] < 10^{-7}M < \left[OH^-\right]$.
Σε κάθε υδατικό διάλυμα (οξέως ή βάσης) υπάρχουν πάντα H_3O^+ και OH^-. Στα **όξινα**, τα OH^-, προκύπτουν από τον αυτοϊοντισμό του H_2O, ενώ στα **βασικά,** τα H_3O^+, προκύπτουν από τον αυτοϊοντισμό του H_2O.	
Σε κάθε υδατικό διάλυμα (οξέος ή βάσης) οι $[H_3O^+]$ και $[OH^-]$ μεταβάλλονται κατά τέτοιο τρόπο έτσι ώστε πάντα $k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right] = 10^{-14}$.	

pH - pOH ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Η έννοια του pH ενός διαλύματος εισήχθη του 1909 από τον Δανό χημικό Sörensen στην προσπάθειά του να αντιμετωπίσει διαλύματα με αρκετά μικρές συγκεντρώσεις.

Ως **pH ενός διαλύματος εκφράζουμε τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των οξωνίων $[H_3O^+]$, δηλαδή :**

$$\mathbf{pH = -\log\left[H_3O^+\right]}.$$

Κατά αντιστοιχία, ορίζεται και το **pOH ενός διαλύματος ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των υδροξυλίων $[OH^-]$, δηλαδή :**

$$\mathbf{pOH = -\log\left[OH^-\right]}.$$

Βασικές ιδιότητες λογαρίθμων :

- $\log(a\cdot b) = \log a + \log b$. $\qquad \log\left(\frac{a}{b}\right) = \log a - \log b$.
- $\log\left(\frac{b}{a}\right) = \log b - \log a = -(\log a - \log b) = -\log\left(\frac{a}{b}\right)$.
- $\log a^y = y\cdot\log a$. $\qquad \log 1 = 0, \log 10 = 1, \log a = x \Leftrightarrow 10^x = \alpha$.

Γενικά ισχύει, ότι : $pX=-\log X$, άρα $pk_a=-\log k_a$, $pk_b=-\log k_b$, $pk_w=-\log k_w$. Αν δηλαδή, ένα οξύ έχει $k_a=10^{-5}$, τότε $pk_a=5$.

Εφ' όσον σε κάθε διάλυμα ισχύει : $k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right]$, μπορούμε να πάρουμε :

$$k_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right] \Leftrightarrow \log\left(\left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right]\right) = \log k_w \Leftrightarrow \log\left[H_3O^+\right] + \log\left[OH^-\right] = \log k_w$$

$$\Leftrightarrow -\log\left[H_3O^+\right] - \log\left[OH^-\right] = -\log k_w \Leftrightarrow$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

$$pH + pOH = pk_w .$$

Ειδικά στους 25ºC, θα έχουμε $pk_w = -\log 10^{-14} = 14$, άρα :

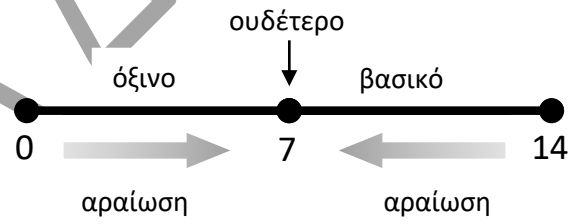
$$pH + pOH = 14 .$$

Οπότε έχουμε τις εξής περιπτώσεις (στους 25ºC) :

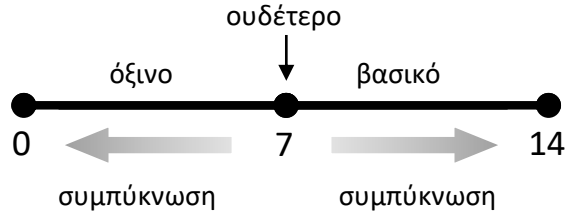
Όλα τα υδατικά	$k_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, pH+pOH=14.
Ουδέτερα διαλύματα	$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$, pH=pOH=7.
Όξινα διαλύματα	$[H_3O^+] > 10^{-7} M > [OH^-]$, pH<7<pOH.
Βασικά διαλύματα	$[H_3O^+] < 10^{-7} M < [OH^-]$, pH>7>pOH.

Όσο πιο μεγάλη είναι η συγκέντρωση των $[H_3O^+]$, τόσο μικρότερο pH έχει το διάλυμα, άρα τόσο πιο ισχυρό όξινο είναι. Αντίστοιχα, όσο πιο μεγάλη είναι η συγκέντρωση των $[OH^-]$, τόσο μεγαλύτερο pH έχει το διάλυμα, άρα τόσο πιο ισχυρό βασικό είναι.

Κατά την **αραίωση ενός διαλύματος**, προσθέτουμε διαλύτη H_2O, ενώ τα moles της διαλυμένης ουσίας παραμένουν σταθερά. Αφού αυξάνεται ο όγκος του διαλύματος, μειώνεται η συγκέντρωσή του άρα και οι συγκεντρώσεις $[H_3O^+]$ - $[OH^-]$, οπότε **το pH θα πλησιάζει προς την τιμή του 7**. Όσο όμως νερό και αν προσθέσουμε δεν θα μπορέσει ποτέ το pH του διαλύματος να γίνει ίσο με 7.



Αντίθετα είναι τα συμπεράσματα όταν **συμπυκνώνεται το διάλυμα**, που επιτυγχάνεται είτε με την προσθήκη ηλεκτρολύτη είτε με την απομάκρυνση νερού. Η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται και στις δύο παραπάνω διαδικασίες, άρα και οι συγκεντρώσεις $[H_3O^+]$ - $[OH^-]$, οπότε η τιμή του pH τείνει προς τις ακραίες της τιμές.



Έστω ότι έχουμε ένα ασθενές οξύ που ιοντίζεται, οπότε η αντίδραση ιοντισμού του θα είναι :

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3A^+ + A^- ,$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

με σταθερά ιοντισμού : $k_{a_{(HA)}} = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$.

Η αντίδραση ιοντισμού της συζυγούς βάσης του A^-, θα είναι :

$$A^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HA,$$

με σταθερά ιοντισμού : $k_{b_{(A^-)}} = \frac{[OH^-]\cdot[HA]}{[A^-]}$.

Πολλαπλασιάζοντας κατά μέλη τις τελευταίες εξισώσεις, παίρνουμε :

$$k_{a_{(HA)}} \cdot k_{b_{(A^-)}} = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[OH^-]\cdot[HA]}{[A^-]} \Leftrightarrow k_{a_{(HA)}} \cdot k_{b_{(A^-)}} = [H_3O^+]\cdot[OH^-] \Leftrightarrow$$

$$k_{a_{(HA)}} \cdot k_{b_{(A^-)}} = k_w,$$

άρα και :

$$pk_{a_{(HA)}} + pk_{b_{(A^-)}} = pk_w = 14 \text{ στους } 25^oC.$$

Έτσι, αποδείχτηκε αυτό που έχουμε προαναφέρει, ότι **όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και το αντίστροφο.**

ΣΗΜΑΝΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ

Κατά τον υπολογισμό του pH και pOH διαλύματος ασθενούς ηλεκτρολύτη, ο αυτοϊοντισμός του H_2O, θα λαμβάνεται υπ' όψη ΜΟΝΟ στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι αρκετά μικρή, της τάξης του 10^{-6} - 10^{-8} M, δηλαδή όταν $[H_3O^+]<10^{-6}$M και $[OH^-]<10^{-6}$M. Δηλαδή :

$[H_3O^+]_{οξ.} \geq 10^{-6}M$	$[H_3O^+]_{ολική} \simeq [H_3O^+]_{οξ.}$	Το pH καθορίζεται μόνο από το οξύ.
$10^{-8}M \leq [H_3O^+]_{οξ.} < 10^{-6}M$	$[H_3O^+]_{ολική} = [H_3O^+]_{οξ.} + [H_3O^+]_{H_2O}$	Λαμβάνεται υπ' όψη ο αυτοϊοντισμός του H_2O.
$[H_3O^+]_{οξ.} < 10^{-8}M$	$[H_3O^+]_{ολική} \simeq [H_3O^+]_{H_2O}$	Το pH $\simeq$ 7 (25°C) καθορίζεται μόνο από το H_2O.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΛΑΤΩΝ

Τα άλατα προέρχονται από την εξουδετέρωση ενός οξέος από μία βάση. Τα άλατα, ως ισχυροί ηλεκτρολύτες, ηλεκτρολύονται πλήρως, δίνοντας τα αντίστοιχα ανιόντα και κατιόντα. Αυτά, ανάλογα αν προέρχονται από ισχυρούς ή ασθενείς ηλεκτρολύτες, θα αντιδράσουν με νερό ή όχι. Συγκεκριμένα από τα ιόντα που θα προκύψουν με την ηλεκτρολυτική διάσταση ενός άλατος, αντιδρούν με το νερό (υδρο-λύονται) **ΜΟΝΟ** εκείνα των οποίων τα **συζυγή τους οξέα ή οι συζυγείς τους βάσεις είναι ασθενείς ηλε-κτρολύτες.** Παραδείγματα :

- $NaCl \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + Cl^-$. Κανένα από τα παραγόμενα ιόντα δεν υδρολύεται γιατί προέρχονται από ισχυρούς ηλεκτρολύτες (NaOH και HCl, αντίστοιχα).
- $CH_3COONa \xrightarrow{+H_2O} CH_3COO^- + Na^+$. Μόνο το CH_3COO^- θα υδρολυθεί επειδή προέρχεται από το ασθενές CH_3COOH.

Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις :

i. Άλατα των οποίων ΔΕΝ αντιδρά με το H_2O κανένα ιόν.

Τα άλατα αυτά προέρχονται από την εξουδετέρωση ισχυρών οξέων με ισχυρές βάσεις, π.χ. NaCl, KBr, $CaCl_2$, $NaNO_3$ κ.λ.π. Τα υδατικά τους διαλύματα είναι **ουδέτερα** αφού κανένα από τα ιόντα δεν αντιδρά με το νερό και ισχύει $[H_3O^+]=[OH^-]$.

ii. Άλατα των οποίων αντιδρά με το H_2O μόνο το ανιόν.

Τα άλατα αυτά προέρχονται από την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση, π.χ. Na_2S, RCOONa, KF, κ.λ.π. Τα υδατικά τους διαλύματα είναι **βασικά** γιατί το ανιόν π.χ. $RCOO^-$, συμπεριφέρεται ως βάση και παράγονται OH^{--}. Ισχύει $[OH^-]>[H_3O^+]$.

iii. Άλατα των οποίων αντιδρά με το H_2O μόνο το κατιόν.

Τα άλατα αυτά προέρχονται από την εξουδετέρωση ισχυρών οξέων με ασθενή βάση, π.χ. NH_4Cl, NH_4NO_3, κ.λ.π. Τα υδατικά τους διαλύματα είναι **όξινα** γιατί το κατιόν π.χ. NH_4^+, συμπεριφέρεται ως οξύ και παράγονται H_3O^+. Ισχύει $[OH^-]<[H_3O^+]$.

iv. Άλατα των οποίων αντιδρά με το H_2O και τα δύο ιόντα.

Τα άλατα αυτά προέρχονται από την εξουδετέρωση ασθενών οξέων με ασθενείς βάσεις, π.χ. NH_4F, NH_4PO_4, CH_3COONH_4 κ.λ.π. Τα υδατικά τους διαλύματα είναι **όξινα, βασικά ή και ουδέτερα,** ανάλογα με το ποια από τις δυο ισορροπίες είναι περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά, δηλαδή ανάλογα με την ισχύ των ασθενών ηλεκτρολυτών. Συγκεκριμένα :

$k_a=k_b$	$[H_3O^+]=[OH^-]$	Ουδέτερο διάλυμα
$k_a>k_b$	$[H_3O^+]>[OH^-]$	Όξινο διάλυμα
$k_a<k_b$	$[H_3O^+]<[OH^-]$	Βασικό διάλυμα

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

Επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.) είναι το φαινόμενο κατά το οποίο **όταν σε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε έναν άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) ο οποίος με τη διάστασή του ή τον ιοντισμό του δίνει <u>κοινό ιόν</u> με τον ασθενή ηλεκτρολύτη.** Τότε σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη μετατοπίζεται προς τα αριστερά, οπότε **ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη μειώνεται.**

Μερικά παραδείγματα ύπαρξης κοινού ιόντος είναι τα παρακάτω διαλύματα :

- **HF/NaF** $HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + \mathbf{F^-}$ και $NaF \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + \mathbf{F^-}$.
- **HCOOH/HCl** $HCOOH + H_2O \rightleftarrows HCOO^- + \mathbf{H_3O^+}$ και $HCl \xrightarrow{+H_2O} Cl^- + \mathbf{H_3O^+}$.
- **CH_3NH_2/NaOH** $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftarrows CH_3NH_3^+ + \mathbf{OH^-}$ και $NaOH \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + \mathbf{OH^-}$.
- **NH_4Cl/HCl** $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + \mathbf{H_3O^+}$ και $HCl \xrightarrow{+H_2O} Cl^- + \mathbf{H_3O^+}$.
- **CH_3COONa/KOH** $CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + \mathbf{OH^-}$ και $KOH \xrightarrow{+H_2O} K^+ + \mathbf{OH^-}$.
- **HF/CH_3COOH** $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + \mathbf{H_3O^+}$ και $CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + \mathbf{H_3O^+}$.

Για να έχουμε Ε.Κ.Ι. σε ένα διάλυμα, πρέπει το διάλυμα να περιέχει τουλάχιστον δύο ηλεκτρολύτες. Ο ένας τουλάχιστον ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι ασθενής, δηλαδή ο ιοντισμός του να είναι αμφίδρομη αντίδραση.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

- ✓ Η **ισορροπία ιοντισμού** ενός **ασθενούς οξέος ΗΑ**, επηρεάζεται από την προσθήκη του άλατος NaA. Επειδή έχουμε Ε.Κ.Ι. (ιόν A^-), με την προσθήκη NaA, η ισορροπία ιοντισμού του ΗΑ μετατοπίζεται προς τα αριστερά, οπότε ισχύουν : **α_{HA} ↓ και $[H_3O^+]$ ↓ άρα pH ↑ (V=σταθ.)**
- ✓ Ο ιοντισμός ενός **ισχυρού οξέος ΗΑ** είναι **μονόδρομη αντίδραση**, οπότε δεν επηρεάζεται από την προσθήκη του άλατος NaA (δεν έχουμε Ε.Κ.Ι.). Στην περίπτωση αυτή ισχύουν : **α_{HA}=1 (σταθ.) και $[H_3O^+]$ και pH=σταθ. (V=σταθ.)**
- ✓ Στην περίπτωση πολυπρωτικών ηλεκτρολυτών, η κάθε αντίδραση ιοντισμού έχει μία σταθερά ιοντισμού. Γενικά ισχύει ότι η σταθερά ιοντισμού του 1ου σταδίου είναι μεγαλύτερη από του 2ου σταδίου κ.λ.π. Για παράδειγμα :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + \mathbf{H_3O^+} \qquad k_{a_1} >> 1$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{-2} + \mathbf{H_3O^+} \qquad k_{a_2} = 0,01$$

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + \mathbf{H_3O^+} \qquad k_{a_1} = 0,007$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{-2} + \mathbf{H_3O^+} \qquad k_{a_2} = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{-2} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{-3} + \mathbf{H_3O^+} \qquad k_{a_3} = 10^{-12}$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Η εξήγηση είναι ότι επειδή στο 1ο στάδιο ιοντισμού απομακρύνεται ευκολότερα το πρωτόνιο από ένα ουδέτερο μόριο, ενώ στα επόμενα στάδια απομακρύνεται δυσκολότερα το πρωτόνιο από το ήδη υπάρχον ανιόν.

- ✓ Όταν γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, δεν πρέπει να γράφουμε και την αντίδραση ιοντισμού της συζυγούς βάσης του A^-. Για παράδειγμα : έχουμε διάλυμα HF/NaF. Τότε :

$$HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+ ,$$

$$NaF \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + F^- ,$$

$$\cancel{F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-} .$$

- ✓ Στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού (k_a ή k_b) του ασθενούς ηλεκτρολύτη αντικαθιστούμε την **συνολική συγκέντρωση του κοινού ιόντος.**
- ✓ Όταν σε ένα διάλυμα υπάρχει Ε.Κ.Ι. **δεν ισχύει ο νόμος αραίωσης του Ostwald.** Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού α του ασθενούς μονοπρωτικού ηλεκτρολύτη, υπολογίζεται από τον ορισμό του :

$$\alpha = \frac{n_{ιοντ.}}{n_{αρχ.}} .$$

- ✓ Κατά την επίλυση των ασκήσεων θα κάνουμε τις γνωστές προσεγγίσεις χρησιμοποιώντας τα εξής κριτήρια :

$$\mathbf{\frac{k_a}{c} \le 10^{-2}} \text{ ή } \mathbf{\frac{k_b}{c} \le 10^{-2}} \text{ , } \mathbf{c \pm x \simeq c} \text{ , } \mathbf{1 - \alpha \simeq 1} .$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται τα υδατικά διαλύματα που έχουν την ιδιότητα να **διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό** όταν προστεθεί σε αυτά **μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρού ηλεκ-τρολύτη ή όταν αραιωθούν εντός κάποιων ορίων.**

Τα ρυθμιστικά διαλύματα περιέχουν :

- ⇨ **Ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (ΗΑ - A^-), που προκύπτει από το άλας του με ισχυρή βάση** π.χ. HF - NaF , RCOOH - RCOONa, κ.ά.
- ⇨ **Μία ασθενής βάση και το συζυγές της οξύ (Β - BH^+), που προκύπτει από το άλας της με ισχυρό οξύ** π.χ. NH_3 - NH_4Cl, RNH_2 - RNH_3Cl.

!!!! ΠΡΟΣΟΧΗ :

Θα πρέπει οι συγκεντρώσεις του συζυγικού ζεύγους να είναι υψηλές (συνήθως 0,1Μ -1Μ) και να έχουν παραπλήσιες τιμές (ο λόγος των συγκεντρώσεων να έχει λόγο 1:10 – 10:1).

10 ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Παραδείγματα :

- **Υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,5M - CH_3COONa 0,5M.**

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$CH_3COONa \xrightarrow{+H_2O} CH_3COO^- + Na^+$$

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό επειδή περιέχει το ασθενές οξύ CH_3COOH και την συζυγή του βάση CH_3COO^-.

- **Υδατικό διάλυμα NH_3 0,25M - NH_4Cl 0,5M.**

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \xrightarrow{+H_2O} NH_4^+ + Cl^-$$

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό επειδή περιέχει την ασθενή βάση NH_3 και το συζυγές της οξύ NH_4^+.

- **Υδατικό διάλυμα H_2S 0,1M - NaHS 0,1M.**

$$H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$$

$$NaHS \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + HS^-$$

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό επειδή περιέχει το ασθενές οξύ H_2S και τη συζυγή του βάση HS^-.

- **Υδατικό διάλυμα NaH_2PO_4 0,2M - Na_2HPO_4 0,4M.**

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + H_2PO_4^-$$

$$Na_2HPO_4 \xrightarrow{+H_2O} 2Na^+ + HPO_4^{-2}$$

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό επειδή περιέχει το ασθενές οξύ $H_2PO_4^-$ και τη συζυγή του βάση HPO_4^{-2}.

- **Υδατικό διάλυμα $NaHSO_4$ 0,2M - Na_2SO_4 0,2M.**

$$NaHSO_4 \xrightarrow{+H_2O} Na^+ + HSO_4^-$$

$$Na_2SO_4 \xrightarrow{+H_2O} 2Na^+ + SO_4^{-2}$$

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό επειδή περιέχει το ασθενές οξύ HSO_4^- και τη συζυγή του βάση SO_4^{-2}.

ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ :

- **Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα υπάρχει Ε.Κ.Ι., ενώ δεν ισχύει υποχρεωτικά το αντίστροφο.**
- **Επειδή οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι αρκετά μεγάλες (της τάξης 0,1M - 1M), μπορούν να εφαρμοστούν οι γνωστές προσεγγίσεις.**
- **Δεν πρέπει να συγχέουμε την αντίδραση ιοντισμού με την έννοια του ρυθμιστικού διαλύματος. Η συγκέντρωση συζυγούς βάσης [A^-] που από την αντίδραση ιοντισμού του ασθενούς οξέος HA, είναι πολύ μικρή σε σχέση με την συγκέντρωση του οξέος [HA]. Στο ρυθμιστικό διάλυμα, το συζυγιακό ζεύγος HA/A^-, προκύπτει από την διάσταση ή τον ιοντισμό <u>διαφορετικών ηλεκτρολυτών.</u>**

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα παρασκευάζονται με τους εξής τρόπους :

1. Με ανάμειξη των δύο συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος, π.χ. διάλυμα CH_3COOH αναμιγνύεται με CH_3COONa, οπότε προκύπτει το ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH/CH_3COO^-.

2. Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση η οποία βρίσκεται σε έλλειμμα, π.χ. x mol CH_3COOH αντιδρούν με y mol NaOH όπου x>y, οπότε προκύπτει τελικά ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από τα υπόλοιπα (x-y) mol CH_3COOH και από y mol CH_3COONa.

3. Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς βάσεως από ισχυρό οξύ το οποίο βρίσκεται σε έλλειμμα, π.χ. x mol NH_3 αντιδρούν με y mol HCl όπου x>y, οπότε προκύπτει τελικά ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από τα υπόλοιπα (x-y) mol NH_3 και από y mol NH_4Cl.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ pH ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Έστω υδατικό διάλυμα που περιέχει το ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA με συγκέντρωση c_1 M και το άλας του NaA συγκέντρωσης c_2 M. Το διάλυμα που θα προκύψει είναι ρυθμιστικό HA/A^- με συγκεντρώσεις $c_{οξέος}=c_1$ και $c_{βάσης}=c_2$.

Θα ισχύει :

$$\underset{c_2}{NaA_{(aq)}} \rightarrow \underset{c_2}{Na^+_{(aq)}} + \underset{c_2}{A^-_{(aq)}}$$

και

Molarity	$HA_{(aq)}$	+ $H_2O_{(\ell)}$	$\rightleftarrows$ $A^-_{(aq)}$	+ $H_3O^+_{(aq)}$
Αρχικά	c_1		c_2	
Αντιδρούν	x			
Παράγονται			x	x
Ιοντική ισορροπία	c_1-x		c_2+x	x

$$k_a = \frac{\left[H_3O^+\right]\cdot\left[A^-\right]}{\left[HA\right]} = \frac{x\cdot\left(c_2+x\right)}{c_1-x}.$$

Αν ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις $[HA]=c_1-x \simeq c_1=c_{οξέος}$ και $[A^-]=c_2+x \simeq c_2=c_{βάσης}$, οπότε η τελευταία σχέση γίνεται :

$$k_a = \frac{x\cdot c_2}{c_1} \Leftrightarrow x = \frac{k_a\cdot c_1}{c_2} \Leftrightarrow \left[H_3O^+\right] = \frac{k_a\cdot c_1}{c_2} \Leftrightarrow$$

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{k_a\cdot c_{οξέος}}{c_{βάσης}}.$$

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Η τελευταία σχέση μας δίνει την συγκέντρωση των οξωνίων. Αν λογαριθμήσουμε θα πάρουμε :

$$\log\left[H_3O^+\right]=\log\frac{k_a\cdot c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}=\log k_a+\log\frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}\Leftrightarrow -\log\left[H_3O^+\right]=-\log k_a-\log\frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}\Leftrightarrow$$

$$pH=pk_a+\log\frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}.$$

Αντίστοιχα ισχύει και η :

$$pOH=pk_b+\log\frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}.$$

Οι τελευταίες σχέσεις δίνουν το **pH και το pOH, αντίστοιχα, ενός ρυθμιστικού διαλύματος**, και ονομάζονται **εξισώσεις Henderson – Hasselbalch (H-H).**

ΒΑΣΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

- Η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας πρέπει να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $\mathbf{c_{\text{οξέος}}=[HA]_{\text{αρχική}}}$**.**
- Η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης A^- στην κατάσταση ισορροπία να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή $\mathbf{c_{\text{βάσης}}=[A^-]_{\text{αρχική}}}$**.**
- Μπορεί δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων ρυθμιστικά διαλύματα ίδιων ηλεκτρολυτών, στην ίδια θερμοκρασία, να έχουν το ίδιο pH, αρκεί να έχουν τον ίδιο λόγο συγκεντρώσεων.
- Ένα ρυθμιστικό διάλυμα (HA/A^-), σε θερμοκρασία 25^oC, μπορεί να έχει pH>7, pH<7 ή pH=7, ανάλογα με τις τιμές των σταθερών ιοντισμού k_a και k_b.
- **Οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος έχουν παραπλήσιες τιμές. Επειδή ο λόγος των συγκεντρώσεων κυμαίνεται από 1/10 μέχρι 10/1, η περιοχή των τιμών του pH του ρυθμιστικού διαλύματος είναι συνήθως από pk_a-1 μέχρι pk_a+1. Έτσι, για να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα με ορισμένη τιμή του pH, επιλέγουμε ένα ασθενές οξύ με τιμή pk_a όσο πλησιέστερα γίνεται στο επιθυμητό pH (ή αντίστοιχα μία ασθενή βάση με τιμή pk_b όσο πλησιέστερα γίνεται στο επιθυμητό pOH).**

Απόδειξη :

$$pH=pk_a+\log\frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}=pk_a+\log\frac{1}{10}=pk_a+\left(\log 1-\log 10\right)=pk_a-1,$$

και αντίστοιχα :

$$pH=pk_a+\log\frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}=pk_a+\log 10=pk_a+1.$$

- **<u>Όταν χαθεί η ρυθμιστική ικανότητα του Ρ.Δ. τότε τόσο το pH αποκλίνει από το εύρος των δύο μονάδων (της παραπάνω παρατήρησης) αλλά και ο βαθμός ιοντισμού είναι αρκετά διαφορετικός</u>**

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

<u>από τον βαθμό ιοντισμού του αρχικού διαλύματος. Σε αυτή την περίπτωση ΔΕΝ ισχύουν οι προ-σεγγίσεις που συνήθως παίρνουμε στην σταθερά ιοντισμού k_a ή k_b.</u>

Έτσι, τώρα, γίνεται αντιληπτή η ικανότητα των ρυθμιστικών διαλυμάτων να μην μεταβάλλουν το pH όταν αραιωθούν εντός κάποιων ορίων ή όταν προστεθεί ισχυρός ηλεκτρολύτης. Συγκεκριμένα :

⇨ **<u>Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος.</u>** Αν αραιώσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα, τότε οι αρχικές συγκεντρώσεις των δύο συστατικών μειώνονται κατά τον ίδιο αριθμό. Οπότε ο λόγος των συγκεντρώσεων παραμένει σταθερός, άρα αν δεν μεταβληθεί η θερμοκρασία, παραμένει σταθερό και το pH. Να επισημάνουμε ότι η αραίωση πρέπει να γίνει εντός κάποιων ορίων, για να συνεχίσουν να ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις. Σε μεγάλη αραίωση, οι προσεγγίσεις πλέον της εξίσωσης Η-Η παύουν να ισχύ-ουν και το ρυθμιστικό διάλυμα, χάνει την ρυθμιστική του ικανότητα. Το pH τότε τείνει να γίνει ίσο με 7.

⇨ **<u>Προσθήκη ισχυρού ηλεκτρολύτη σε ρυθμιστικό διάλυμα.</u>** Όταν προσθέσουμε σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα μικρή ποσότητα ισχυρού ηλεκτρολύτη, π.χ. HCl, τα παραγόμενα H_3O^+, αντιδρούν πρακτικώς πλήρως με τη βάση του ρυθμιστικού διαλύματος, με αποτέλεσμα την πλήρη δέσμευσή τους, και έτσι την διατήρηση του pH. Αντίστοιχα, αν προσθέσουμε στο ρυθμιστικό διάλυμα, μικρή ποσότητα ισχυ-ρής βάσης, π.χ. NaOH, τα παραγόμενα OH^-, αντιδρούν πρακτικώς πλήρως με το οξύ του ρυθμιστικού διαλύματος, με αποτέλεσμα την πλήρη δέσμευσή τους, και έτσι την διατήρηση του pH.

Π.χ. **ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 / NH_4Cl.**

Παρατηρούνται οι παρακάτω αντιδράσεις ιοντισμού :

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-,$$

$$NH_4Cl \xrightarrow{+H_2O} NH_4^+ + Cl^-.$$

i) Αν προσθέσουμε στο διάλυμα μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος, τα ιόντα H_3O^+ που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του, αντιδρούν πρακτικά πλήρως με την βάση NH_3.

$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O.$$

i) Αν προσθέσουμε στο διάλυμα μικρή ποσότητα ισχυρής βάσης, τα ιόντα OH^- που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό της, αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το οξύ NH_4^+.

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O.$$

ΔΕΙΚΤΕΣ

Δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί δείκτες ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι ουσίες των οποίων το **χρώμα μεταβάλλεται ανάλογα με το pH του διαλύματος** στο οποίο προστίθενται. Είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, των οποίων τα αδιάστατα μόρια και τα ιόντα που προκύ-

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

πτουν μετά τον ιοντισμό, έχουν διαφορετικό χρώμα. Άρα η αδιάστατη μορφή και η ιοντισμένη μορφή, απορροφούν σε διαφορετικό μήκος κύματος του ορατού φάσματος.

Έστω ένας ηλεκτρολυτικός δείκτης ΗΔ που είναι ένα ασθενές μονοπρωτικό οξύ. Όταν διαλυθεί σε νερό, παρατηρείται η αντίδραση ιοντισμού :

$$\underset{\text{χρώμα 1}}{H\Delta} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{χρώμα 2}}{\Delta^-} + H_3O^+ .$$

Τα αδιάστατα μόρια (όξινη μορφή δείκτη) εμφανίζουν ένα χρώμα 1 και τα ιόντα (βασική μορφή δείκτη) ένα διαφορετικό χρώμα 2.

Πειραματικά έχει βρεθεί ότι :

- **Το χρώμα 1 της όξινης μορφής (ΗΔ) του δείκτη, επικρατεί όταν :** $\mathbf{\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} > 10}$**.**
- **Το χρώμα 2 της βασικής μορφής (Δ^-) του δείκτη, επικρατεί όταν :** $\mathbf{\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} < \frac{1}{10}}$**.**

Όταν ο δείκτης ΗΔ προστεθεί σε ένα **διάλυμα οξέος (αυξημένη [H_3O^+])**, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία ιοντισμού του δείκτη μετατοπίζεται **προς τα αριστερά**. Επομένως, επικρατεί στο διάλυμα το **χρώμα 1 τα όξινης μορφής**.

Αντίθετα, όταν ο δείκτης ΗΔ προστεθεί σε ένα **διάλυμα βάσης (αυξημένη [OH^-], μειωμένη [H_3O^+])**, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η ισορροπία ιοντισμού του δείκτη μετατοπίζεται **προς τα δεξιά**. Επομένως, επικρατεί στο διάλυμα το **χρώμα 2 τα βασικής μορφής.**

ΠΕΡΙΟΧΗ pH ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΟΥ ΧΡΩΜΑΤΟΣ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ

Η αντίδραση ιοντισμού του δείκτη είναι :

$$H\Delta + H_2O \rightleftarrows \Delta^- + H_3O^+ .$$

Η σταθερά ιοντισμού του οξέος - δείκτη δίνει :

$$k_{a_{(H\Delta)}} = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]} \Leftrightarrow \frac{[H_3O^+]}{k_{a_{(H\Delta)}}} = \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} \xrightarrow[\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]}>10]{\text{όξινο χρώμα}} \frac{[H_3O^+]}{k_{a_{(H\Delta)}}} > 10 \Leftrightarrow \log[H_3O^+] - \log k_{a_{(H\Delta)}} > 1 \Leftrightarrow -pH + pk_{a_{(H\Delta)}} > 1 \Leftrightarrow$$

$$\mathbf{pH < pk_{a_{(H\Delta)}} - 1} .$$

Αντίστοιχα, για το βασικό χρώμα 2 του δείκτη :

$$k_{a_{(H\Delta)}} = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]} \Leftrightarrow \frac{[H_3O^+]}{k_{a_{(H\Delta)}}} = \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} \xrightarrow[\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]}<0,1]{\text{βασικό χρώμα}} \frac{[H_3O^+]}{k_{a_{(H\Delta)}}} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log[H_3O^+] - \log k_{a_{(H\Delta)}} < -1 \Leftrightarrow -pH + pk_{a_{(H\Delta)}} < -1 \Leftrightarrow$$

$$\mathbf{pH > pk_{a_{(H\Delta)}} + 1} .$$

1ο ΓΕΛ ΑΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Δηλαδή, η περιοχή του pH στην οποία αλλάζει το χρώμα ενός δείκτη έχει εύρος περίπου δύο μονάδες, μία μονάδα εκατέρωθεν του $pk_{a(HΔ)}$ του δείκτη.

Η μετάβαση από το χρώμα της όξινης μορφής ΗΔ στο χρώμα της βασικής μορφής $Δ^-$, δεν γίνεται απότομα αλλά σταδιακά, αν δηλαδή το χρώμα στην όξινη μορφή του δείκτη είναι κόκκινο και στην βασική μορφή είναι κίτρινο, τότε στην ενδιάμεση περιοχή το χρώμα θα προκύπτει από την ανάμιξη των παραπάνω χρωμάτων, δηλαδή από κόκκινο θα γίνεται σταδιακά πορτοκαλί για να καταλήξει σε κίτρινο.

ΠΡΟΣΟΧΗ !!!

- **Ο κάθε δείκτης έχει την δική του περιοχή pH αλλαγής χρώματος η οποία εξαρτάται από την σταθερά ιοντισμού $k_{a(HΔ)}$ του δείκτη.**
- **Με τους δείκτες μπορούμε να προσδιορίσουμε μια περιοχή του pH του διαλύματος, και όχι να διαπιστώσουμε αν το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο. Το χρώμα της όξινης περιοχής επικρατεί σε διάλυμα με $pH<pk_{a(HΔ)}-1$ και όχι απαραίτητα σε διάλυμα με pH<7.**

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ

Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία με την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε την συγκέντρωση (ή τον όγκο) μιας ουσίας Α, μετρώντας τον όγκο ενός διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης μιας άλλης ουσίας Β που απαιτείται γα την πλήρη αντίδρασή της με την ουσία Α.

Πρότυπο διάλυμα ονομάζεται το διάλυμα της ουσίας με την γνωστή συγκέντρωση, στην περίπτωσή μας της ουσίας Β, ενώ το άγνωστο διάλυμα της ουσίας Α ονομάζεται **ογκομετρούμενο διάλυμα.**

Ισοδύναμο σημείο, ονομάζεται το σημείο εκείνο της ογκομέτρησης στο οποίο έχουν αντιδράσει **πλήρως (στοιχειομετρικά)** η ογκομετρούμενη ουσία με συγκεκριμένο όγκο πρότυπου διαλύματος. Ο προσδιορισμός - εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου γίνεται με την βοήθεια ενός ηλεκτρολυτικού δείκτη του οποίου το χρώμα αλλάζει στο ισοδύναμο σημείο.

Τελικό σημείο (ή πέρας της ογκομέτρησης) ονομάζεται το σημείο της διαδικασίας στο οποίο παρατηρείται η χρωματική αλλαγή κατά την παραπάνω αντίδραση ογκομετρούμενου και πρότυπου διαλύματος.

Πρέπει να επισημανθεί, ότι, το **ισοδύναμο σημείο** είναι το σημείο της διαδικασίας το οποίο θεωρητικά, **βάσει της στοιχειομετρίας**, προσδιορίζει το πέρας της ογκομέτρησης, ενώ το **τελικό σημείο (πειραματικό σημείο)** είναι το σημείο στο οποίο παρατηρούμε, στο εργαστήριο, το πέρας της ογκομέτρησης μέσω του **αποχρωματισμού του δείκτη**. Όσο πιο κοντά είναι αυτά τα δύο σημεία, τόσο πιο επιτυχής είναι η διαδικασία της ογκομέτρησης και μικρότερο σφάλμα παρουσιάζεται. Αν το τελικό σημείο έχει pH μικρότερο από το pH του ισοδύναμου σημείου έχουμε **αρνητικό σφάλμα**, ενώ αν το pH του τελικού σημείου έχει pH μεγαλύτερο από το pH του ισοδύναμου σημείου, τότε έχουμε **θετικό σφάλμα.** Η αντίδραση μεταξύ του

10 ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

πρότυπου και του ογκομετρούμενου διαλύματος, πρέπει να είναι μονόδρομη (συνήθως είναι μία αντίδραση εξουδετέρωσης), για να μπορέσουμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια το ισοδύναμο σημείο.

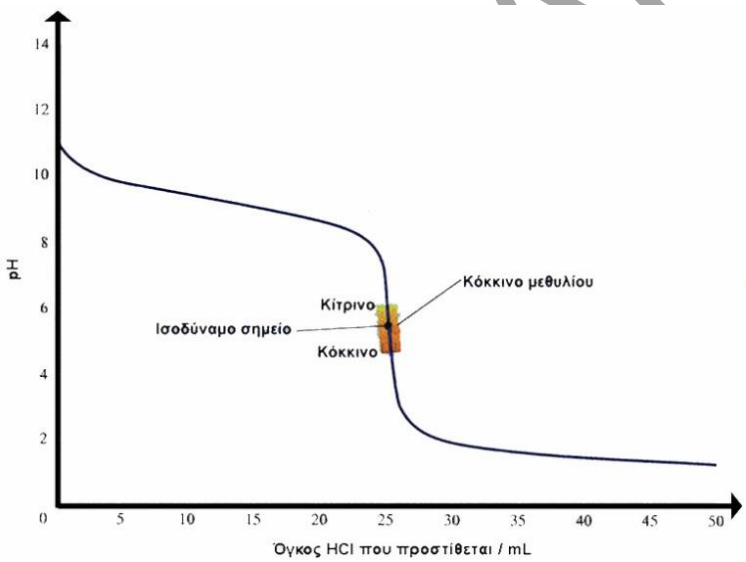
Οξυμετρία, ονομάζεται η περίπτωση ογκομέτρησης κατά την οποία προσδιορίζεται η άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος βάσης (ογκομετρούμενο διάλυμα) μετρώντας τον όγκο διαλύματος οξέος (πρότυπο διάλυμα) που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση της βάσης.

Αλκαλιμετρία, ονομάζεται η περίπτωση ογκομέτρησης κατά την οποία προσδιορίζεται η άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος οξέος (ογκομετρούμενο διάλυμα) μετρώντας τον όγκο διαλύματος βάσης (πρότυπο διάλυμα) που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση του οξέος.

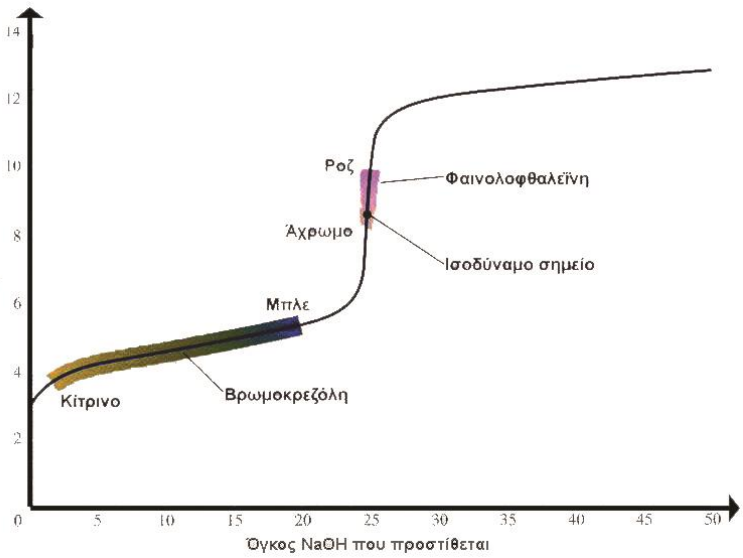
Και στις δύο περιπτώσεις, το πρότυπο διάλυμα, είναι συνήθως διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη, π.χ. HCl ή NaOH. Οπότε, η ογκομέτρηση είναι ουσιαστικά μία αντίδραση εξουδετέρωσης, δηλαδή μία αντίδραση της μορφής :

$$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)}$$

Το ισοδύναμο σημείο προσδιορίζεται με την βοήθεια της **καμπύλης ογκομέτρησης,** η οποία είναι η **γραφική παράσταση της τιμής του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος συναρτήσει του όγκου του πρότυπου διαλύματος.** Με την βοήθεια της καμπύλης ογκομέτρησης, μπορούμε να επιλέξουμε τον κα-τάλληλο δείκτη για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου. Επιλέγουμε εκείνο τον δείκτη, του οποί-ου η χρωματική αλλαγή πρέπει να συμβαίνει εντός των ορίων του ισοδύναμου σημείου. Πρακτικά, επιλέγουμε τον δείκτη εκείνο, του οποίου το εύρος του pH στο οποίο συμβαίνει η χρωματική αλλαγή, πρέπει να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης. Οι χαρακτηριστικές καμπύλες της οξυμετρίας και αλκαλιμετρίας, αντίστοιχα, φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Οξυμετρία



Αλκαλιμετρία

ΚΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

Για παράδειγμα, στο διάγραμμα της αλκαλιμετρίας, παρατηρούμε, ότι μεταξύ των δύο δεικτών (βρωμοκρεζόλη και φαινολοφθαλεϊνη), χρησιμότερος είναι ο δείκτης της φαινολοφθαλεϊνης, του οποίου η περιοχή του pH της χρωματικής μεταβολής του βρίσκεται εντός του κατακόρυφου τμήματος της καμπύλης, αλλά ταυτόχρονα περιέχει και το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.

Παρατηρούμε, επίσης, πως στην περίπτωση της οξυμετρίας, το αρχικό ογκομετρούμενο διάλυμα έχει pH>7 και με την προσθήκη του πρότυπου όξινου διαλύματος το pH μειώνεται. Αντίστοιχα, στην αλκαλιμετρία, το αρχικό ογκομετρούμενο διάλυμα έχει p<7 και με την προσθήκη του πρότυπου βασικού διαλύματος το pH αυξάνεται.

Πειραματικά, η ογκομέτρηση γίνεται με τον παρακάτω τρόπο. Θα περιγράψουμε την περίπτωση αλκαλιμετρίας. Έστω υδατικό διάλυμα HCl άγνωστης συγκέντρωσης xM, το οποίο ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH γνωστής συγκέντρωσης c_2M. Εισάγουμε γνωστό όγκο από το ογκομετρούμενο διάλυμα και λίγες σταγόνες κατάλληλου ηλεκτρολυτικού δείκτη και σιγά σιγά προσθέτουμε όγκο από το πρότυπο διάλυμα. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας πραγματοποιείται η αντίδραση :

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O.$$

Προσθέτοντας το πρότυπο διάλυμα, το pH του ογκομετρούμενου HCl συνεχώς αυξάνεται. Όταν γίνει πλήρης εξουδετέρωση (ισοδύναμο σημείο), προκαλείται απότομη μεταβολή του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος και ταυτόχρονα παρατηρούμε την χρωματική μεταβολή του ηλεκτρολυτικού δείκτη.

1ο ΓΕΛ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ