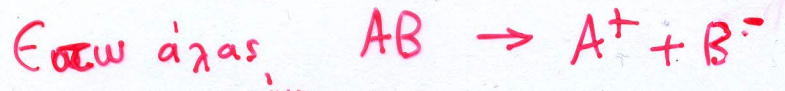


Οπότε μέχρι στιγμής έχουμε δει τα εξής:



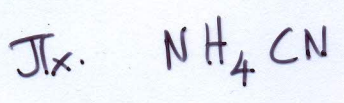
→ Αν υδρολύεται μόνο το B^- (ανιόν) → Το υδατικό διάλυμα του AB είναι βασικό (pH > 7)
(CH_3COONa)

→ Αν υδρολύεται μόνο το A^+ (κατιόν) → Το διάλυμα του AB είναι οξύ (pH < 7)
(NH_4Cl)

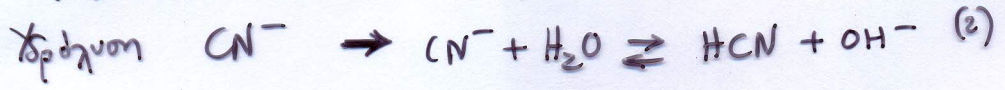
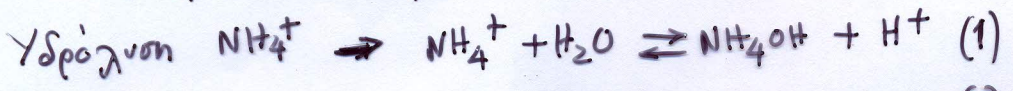
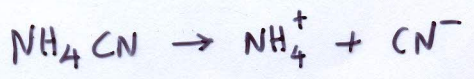
3^η περίπτωση: Τι συμβαίνει αν υδρολύονται και το A^+ και το B^- ;

Τότε το pH του υδατικού διαλύματος AB μπορεί να είναι οξύ (pH < 7), βασικό (pH > 7) ή ουδέτερο (pH = 7) αναλόγως με το ποιά σταθερά υδρολύσεως είναι μεγαλύτερη.

3α Αν K_h (ανιόντος) > K_h (κατιόντος) ⇒ Διάλυμα με pH > 7 (βασικό)



Γνωρίζουμε ότι $K_a(HCN) = 4,9 \cdot 10^{-10}$
 $K_b(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

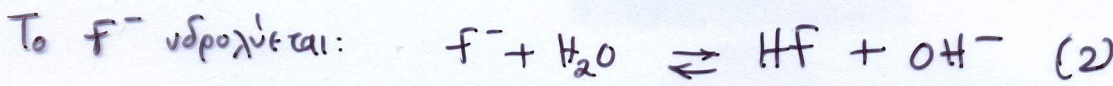
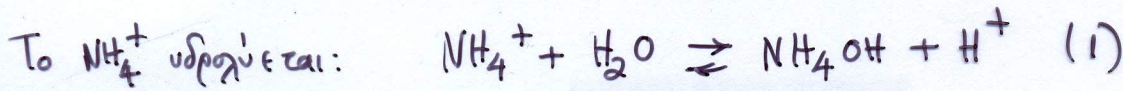
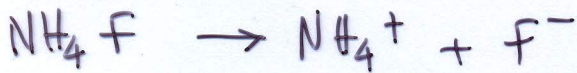
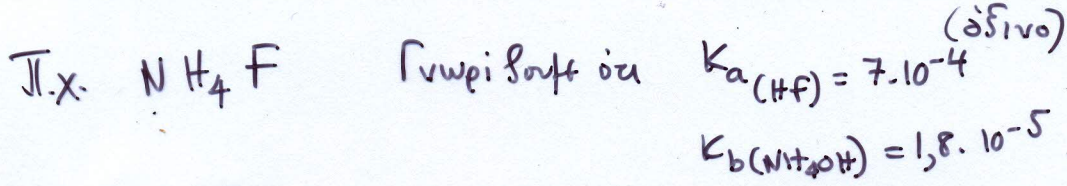


$K_{hCN^-} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4,9 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{-5}$

$K_{hNH_4^+} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$

Αρα $K_{hCN^-} \gg K_{hNH_4^+} \Rightarrow$ Η ισορροπία (2) ηγείται πιο πολύ προς τα δεξιά από την ισορροπία (1) ⇒ $[OH^-] > [H^+]$
⇒ Διάλυμα βασικό

3β) Αν $K_h(\text{ανιόντος}) < K_h(\text{κατιόντος}) \rightarrow$ Διάλυμα με $\text{pH} < 7$



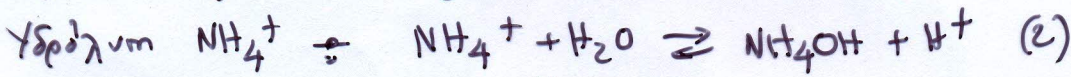
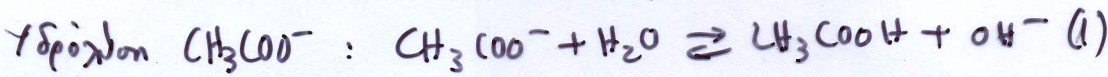
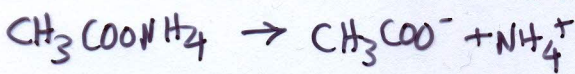
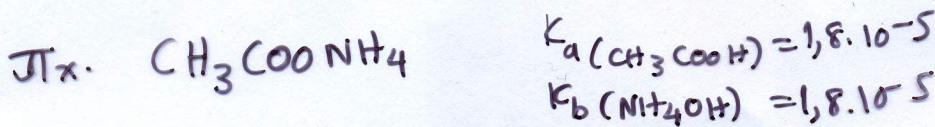
$$K_{h, \text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{h, \text{F}^-} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{7 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-11}$$

Άρα $K_{h, \text{F}^-} < K_{h, \text{NH}_4^+}$ δηλαδή η ισορροπία (1) πηγαίνει πιο πολύ προς τα δεξιά σε σχέση με την ισορροπία (2).

Άρα $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] \rightarrow \text{pH} < 7 \Rightarrow$ Διάλυμα όξινο

3γ) Αν $K_h(\text{ανιόντος}) = K_h(\text{κατιόντος}) \rightarrow$ Διάλυμα με $\text{pH} = 7$
ουδέτερο



$$K_{h, (\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{h, (\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10}$$

$\Rightarrow K_{h, \text{CH}_3\text{COO}^-} = K_{h, \text{NH}_4^+} \Rightarrow$

Οι δύο ισορροπίες προχωρούν το ίδιο \Rightarrow

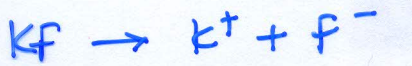
$\Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pH} = 7$ ουδέτερο διάλυμα.

1. Υδατικό διάλυμα ΚF έχει συγκέντρωση 0,05M. Να υπολογιστούν:

α) pH; β) οι συγκεντρώσεις όλων των σωματιδίων του διαλύματος.

Δίνονται: $K_{HF} = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$

Το άλας ΚF είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και διασπάται πλήρως:

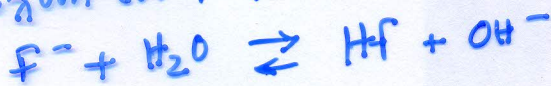


0,05M 0,05M 0,05M

Το K^+ δεν υδρολύεται γιατί προέρχεται από την ισχυρή βάση ΚΟΗ

Το F^- υδρολύεται γιατί προέρχεται από το ασθενές οξύ HF.

Υδρόλυση του F^- :



Αρχικά 0,05M

Αντιδρών/Παρ. x

Ισορροπία 0,05-x

$$K_h = \frac{x^2}{0,05-x} \Rightarrow$$

θεωρούμε $(0,05-x) \approx 0,05$ M

$$\Rightarrow K_h = \frac{x^2}{0,05}$$

$$\text{Η ασθενής } K_h = \frac{K_w}{K_a(HF)} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-4}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_h = 2 \cdot 10^{-11}$$

Όμως $K_h = 2 \cdot 10^{-11} \ll 1$ και διασποράται η προσέγγιση $0,05 \ll x \Rightarrow 0,05-x \approx 0,05$

$$\text{Οπότε } 2 \cdot 10^{-11} = \frac{x^2}{0,05} \Rightarrow x^2 = 10^{-12} \Rightarrow x = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Άρα } [OH^-] = 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow pOH = 6 \text{ . Άρα } pH = 14 - 6 = 8$$

$$\boxed{pH = 8} \Rightarrow [H^+] = [H_3O^+] = 10^{-8} \text{ M}$$

Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων είναι:

Στο διάλυμα έχουμε: K^+ , F^- , HF, OH^- και H_3O^+

$$[K^+] = 0,05 \text{ M} \quad [F^-] = 0,05 - x = 0,05 - 10^{-6} \approx 0,05 \text{ M}$$

$$[HF] = x = 10^{-6} \text{ M} \quad [OH^-] = x = 10^{-6} \text{ M}$$

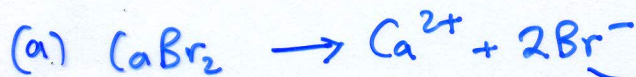
$$[H_3O^+] = [H^+] = 10^{-8} \text{ M}$$

Επίσης έχουμε και H_2O .
Η συγκέντρωση του $H_2O = 55,5 \text{ M}$ (πάντα σταθερή)

2) Να εξηγήσετε αν τα υδατικά διαλύματα των παρακάτω αλάτων είναι όξινα, βασικά ή ουδέτερα.

(α) CaBr_2 , (β) NaF , (γ) NH_4CN

Δίνονται $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{HCN}} = 4 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{HF}} = 5 \cdot 10^{-4}$



↓
Δεν υδραγιάται
γιατί προέρχεται
από την ισχυρή
βάση $\text{Ca}(\text{OH})_2$

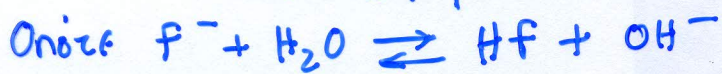
→ Δεν υδραγιάται
γιατί προέρχεται
από ισχυρό οξύ HBr

Άρα το υδ. διαλ. CaBr_2 είναι ουδέτερο

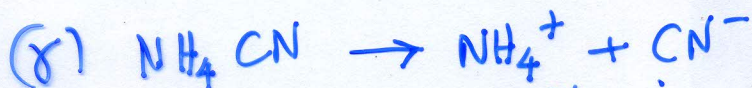


↓
Δεν υδραγιάται
ΝαOH: ισχυρή βάση

→ υδραγιάται γιατι HF
αδύνη οξύ

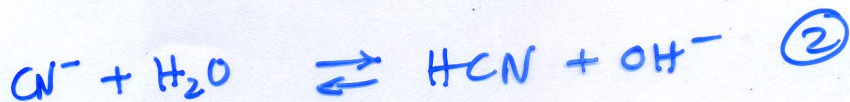
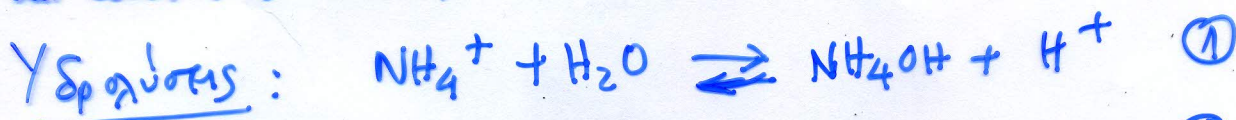


Άρα έχουμε παραγωγή ιόντων OH^- , άρα το διάλυμα NaF είναι βασικό



υδραγιάται και τα δύο ιόντα γιατί προέρχονται από αδύνη βάση
(NH_4^+) (CN^-) (NH_4OH)

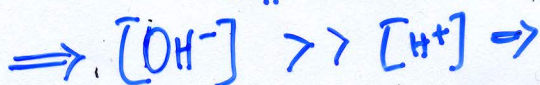
και αδύνη οξύ (HCN) αντίστοιχα.



$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_4\text{OH}}} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

} $\Rightarrow K_{h1} \ll K_{h2}$. Άρα η
ισορροπία (2) πηγαίνει πιο
πολύ δεξιά από την (1) \Rightarrow

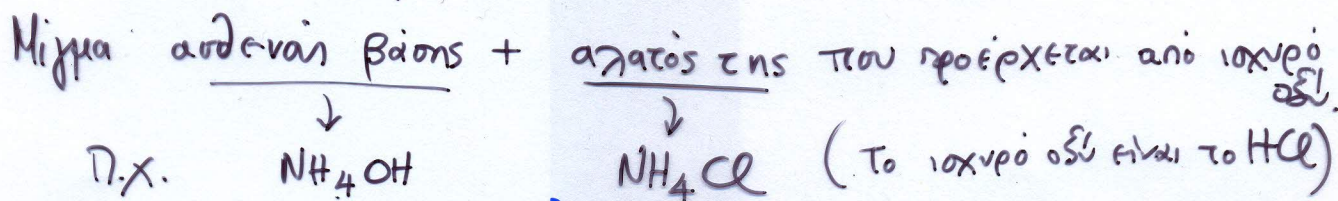
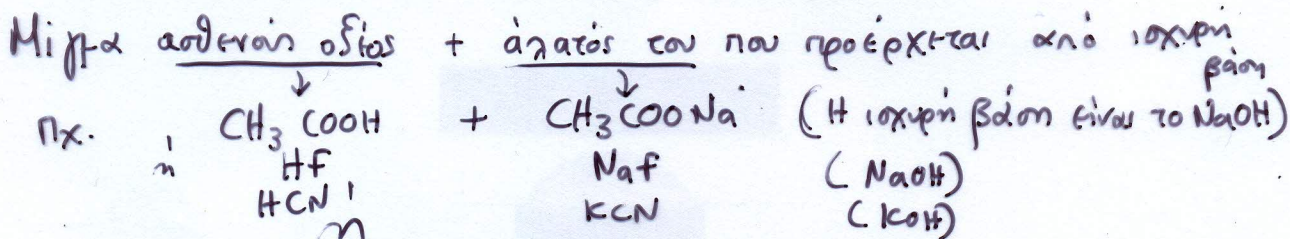


Διάλυμα βασικό

Ρυθμισικά Διαλύματα

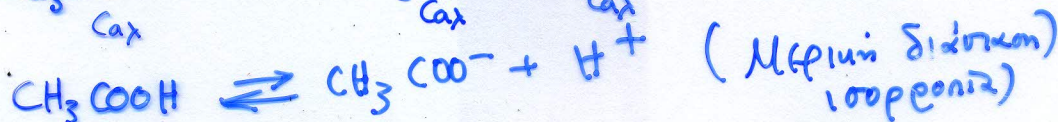
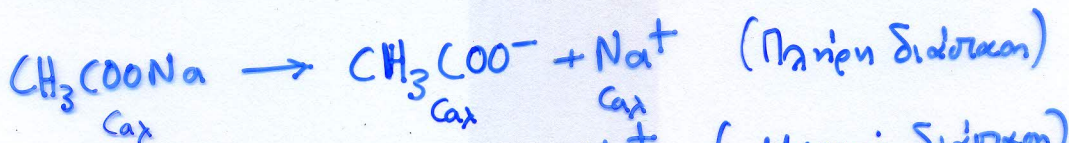
Είναι τα διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό με την προσθήκη μικρών αλλά υπολογίσιμων ποσοτήτων οξέος ή βάσης.

Από χημική άποψη ρυθμισικό διάλυμα είναι:



Επεξήγηση δράσης ρυθμισικού διαλύματος ποιοτικά

Εστω Ρ.Α. CH_3COOH , CH_3COONa Συμβαίνουν οι διασώσεις:



C_{05}	C_{02}	-
y	y	y
$C_{05} - y$	$C_{02} + y$	y

$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

$[\text{H}^+] = y$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{02} + y \approx C_{02}$ γιατί $y \ll C_{02}$ (αν $K_a \ll 1$)

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{05} - y \approx C_{05}$ γιατί

$y \ll C_{05}$ (αν $K_a \ll 1$)

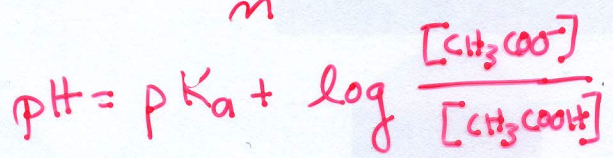
Άρα $K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{02}}{C_{05}} \Rightarrow$

$$\Rightarrow [H^+] = K_a \frac{C_{05}}{C_{a2}} \Rightarrow \log [H^+] = \log K_a + \log \frac{C_{05}}{C_{a2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{C_{05}}{C_{a2}}$$

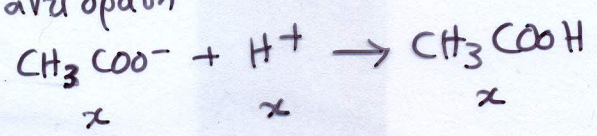
$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log \frac{C_{a2}}{C_{05}}}$$

Ιονία γενικά.
Εξίσωση Henderson-Hasselbach
(H-H)



Έστω τώρα ότι προσθέτουμε μία μικρή ποσότητα HCl ίση με x (Molarity)
Τότε τα ^{ιόντα} CH₃COO⁻ του αλάτος θα δεσμεύσουν τα H⁺ από το HCl.
(εξουδετέρωση)

δηλ. θα γίνει η αντίδραση



Κατ'αυτό τον τρόπο τα x H⁺ που προσέθηκαν "εξαφανίζονται" και δεν επηρεάζουν το pH του διαλύματος.

Μετά την προσθήκη H⁺ (από το HCl) οι συγκεντρώσεις των CH₃COO⁻ και CH₃COOH γίνονται:

$$[CH_3COO^-] = C_{a2} - x$$

$$[CH_3COOH] = C_{05} + x$$

Οπότε ως συμπέρασμα την εξίσωση H-H:

$$pH_{\text{πριν}} = pK_a + \log \frac{C_{a2}}{C_{05}}$$

Μετά την προσθήκη x M H⁺ είναι

$$pH_{\text{μετά}} = pK_a + \log \frac{C_{a2}-x}{C_{05}+x} \approx pK_a + \log \frac{C_{a2}}{C_{05}} = pH_{\text{πριν}}$$

Όσο μειώνεται ο αριθμητής, αυξάνει ο παρονομαστής ⇒
⇒ Κλάσμα πρακτικά σταθερό.

Αριθμητικό παράδειγμα

Έστω ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ με
αρχικές συγκεντρώσεις $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}] = 0,1\text{M}$
Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ $C_{\text{OH}} = C_{\text{λ}} = 0,1\text{M}$

Ποιο είναι το pH του;

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{λ}}}{C_{\text{OH}}} = 4,75 + \log \frac{0,1\text{M}}{0,1\text{M}} = 4,75$$

Προσθέτουμε $0,02\text{ mol HCl}$ σε 1 lt του ρυθμιστικού διαλύματος
 $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$

δηλ. $0,02\text{ M HCl}$.

Η νέα συζεύξη αλάτος είναι $C_{\text{λ}} - x = (0,1 - 0,02)\text{ M} = 0,08\text{M}$

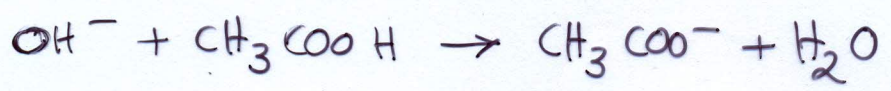
και η νέα συζεύξη οξέος είναι $C_{\text{OH}} + x = (0,1 + 0,02) = 0,12\text{M}$

$$\begin{aligned} \text{Άρα } \text{pH}_{\text{νέο}} &= \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{λ}}(\text{νέο})}{C_{\text{OH}}(\text{νέο})} = 4,75 + \log \frac{0,08}{0,12} = \\ &= 4,75 - 0,18 = 4,57 \Rightarrow \end{aligned}$$

$\Rightarrow \text{pH}_{\text{νέο}} = 4,57$. Βλέπουμε ότι η τιμή του pH του

ρυθμιστικού διαλύματος άλλαξε πολύ λίγο (μείωση κατά $3,8\%$ σε σχέση με αρχική τιμή) δηλ. έμεινε πρακτικά αμετάβλητη.

μοίως, αν στο ρυθμ. διαλ. CH_3COOH , CH_3COONa προστίθεται λίγη βάση π.χ. $x M NaOH$ τότε ~~τα~~ $x M OH^-$ που θα προστεθούν, θα εξουδετερωνών με την αντίδραση



και το pH του ρυθμιστικού διαλύματος θα μείνει πρακτικά σταθερό.

Διάλυμα ρυθμιστικό που φτιάχνεται με ασθενή βάση + άλας της
π.χ. $NH_4OH + NH_4Cl$

Ισχύει και πάλι η εξίσωση Henderson-Hasselbalch

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_{\alpha\lambda}}{C_{\beta\alpha\sigma\eta\varsigma}}$$

Εφαρμογές ρυθμιστικών διαλυμάτων

1. Ρυθμιστικό διάλυμα Δ περιέχει HA $0,1 M$ και NaA $0,2 M$.
Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος.
Δίνονται: για το HA : $K_a = 2 \cdot 10^{-8}$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\alpha\lambda}}{C_{\beta\alpha\sigma\eta\varsigma}}$$

$$pH = -\log 2 \cdot 10^{-8} + \log \frac{0,2}{0,1} = -\log 2 - \log 10^{-8} + \log 2 = = -(-8) = 8$$

2. Με ποιά αναλογία όγκων πρέπει να αναμιχθούν υδ. διαλ. οξέος ΗΑ 0,5 M και υδ. διαλ. άλατος NaA 0,25 M, ώστε να προκύψει ρυθμ. διαλ. με pH=6; Δίνεται $K_a = 2 \cdot 10^{-6}$ για το ΗΑ.

Πρέπει να ισχύει η εξίσωση

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{a2}}{C_{o2}} \Rightarrow 6 = -\log 2 \cdot 10^{-6} + \log \frac{C_{a2}}{C_{o2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 6 = -\log 2 - \log 10^{-6} + \log \frac{C_{a2}}{C_{o2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 6 = -\log 2 + 6 + \log \frac{C_{a2}}{C_{o2}} \Rightarrow \log \frac{C_{a2}}{C_{o2}} = \log 2$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{C_{a2}}{C_{o2}} = 2}$$

Είναι ότι αναμιγνύονται V_1 lt ΗΑ και V_2 lt NaA

$$V_{\text{τελ}} = V = V_1 + V_2$$

Τύπος αραιώσης για οξύ: $C_{o2, \text{αρχ}} \cdot V_{o2, \text{αρχ}} = C_{o2, \text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}}$

$$0,5 M \cdot V_1 = C_{o2, \text{τελ}} \cdot V \quad (1)$$

Τύπος αραιώσης για άλας:

$$C_{a2, \text{αρχ}} \cdot V_{a2, \text{αρχ}} = C_{a2, \text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}}$$

$$0,25 M \cdot V_2 = C_{a2, \text{τελ}} \cdot V \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{(1)}{(2)} = \frac{0,5 M V_1}{0,25 M V_2} = \frac{C_{o2, \text{τελ}} \cancel{V}}{C_{a2, \text{τελ}} \cancel{V}} \Rightarrow \frac{C_{a2, \text{τελ}}}{C_{o2, \text{τελ}}} = \frac{0,25 M V_2}{0,5 M V_1} = 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = 2 \frac{0,5}{0,25} = 4 \Rightarrow V_2 = 4V_1$$