

Πως επιδρά η θερμοκρασία στην K_c ;

Αν αντίδραση εξώθερμη (δηλ. απελευθερώνει θερμότητα)

→ Η αύξηση T ευνοεί τα αντιδρώντα γιατί προς αυτή την κατεύθυνση απορροφάται θερμότητα και εξουδετερώνεται η αύξηση της T

→ Η μείωση της T ευνοεί τα προϊόντα γιατί προς αυτή την κατεύθυνση απελευθερώνεται θερμότητα και εξουδετερώνεται η μείωση της T

Άρα στην εξώθερμη αντίδραση → K_c μηνώνεται με αύξηση της T
→ K_c αυξάνεται με μείωση της T

Αντίθετα: Αν αντίδραση ενδόθερμη (δηλ. απορρόφηση θερμότητας)

→ Η αύξηση της T ευνοεί τα προϊόντα

→ Η μείωση της T ευνοεί τα αντιδρώντα

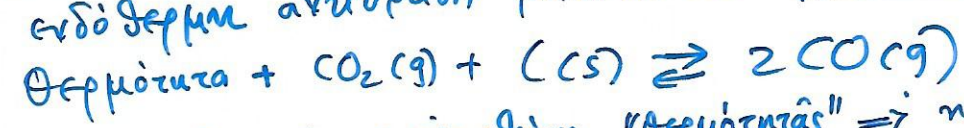
Άρα στην ενδόθερμη αντίδραση → K_c αυξάνεται με αύξηση της T
→ K_c μηνώνεται με μείωση της T

Παράδειγμα: $CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g)$ Ενδόθερμη
μαφίτης

Τι πρέπει να γίνει με την T προκειμένου να σχηματιστεί περισσότερο CO ;
Στην ενδόθερμη αντίδραση, η αύξηση T ευνοεί τα προϊόντα

Άλλος τρόπος: Θεωρούμε την "θερμοκρασία" συστατικό της αντίδρασης.

Στην ενδόθερμη αντίδραση μπαίνει ως αντιδρών.



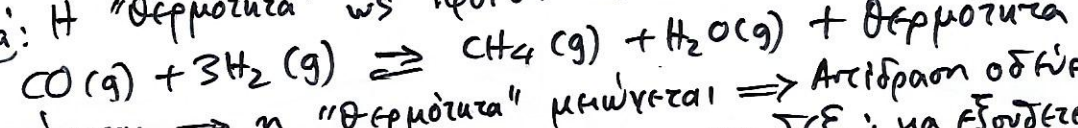
Αύξηση T ισοδυναμεί με πρόσθεση "θερμοκρασίας" ⇒ η αντίδραση οδεύει προς τα δεξιά για να εξουδετερωθεί την πρόσθεση

Παράδειγμα: $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$ είναι εξώθερμη.

Τι πρέπει να γίνει με την T για να παραχθεί περισσότερο CH_4 ;

Στην εξώθερμη αντίδραση η αύξηση της T ευνοεί τα αντιδρώντα και η μείωση της T ευνοεί τα προϊόντα. Πρέπει την T να μειωθεί

Εναλλακτικά: Η "θερμοκρασία" ως προϊόν της αντίδρασης



Αν T μηνώνεται ⇒ η "θερμοκρασία" μηνώνεται ⇒ Αντίδραση οδεύει προς τα δεξιά για εξουδετέρωση μείωσης

14.9 Επίδραση ενός καταλύτη

102

Καταλύτης: Μια ουσία που αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης χωρίς να καταναλώνεται από την αντίδραση.

Ο καταλύτης δεν ασκεί καμία επίδραση πάνω στη σύσταση του μίγματος ισορροπίας. Αλλά επιταχύνει την πορεία προς την ισορροπία.

Παράδειγμα: Η αντίδραση $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
έχει $K_c = 1,7 \cdot 10^{26} \gg \gg 1$ δηλ. πρέπει να οδύνη σχεδόν πλήρως προς την πλευρά των προϊόντων.

Αναμιγνύονται $2,00 \text{ mol SO}_2 + 1,00 \text{ mol O}_2$ σε δοχείο $100,0 \text{ L}$

Πολύ Αργά (π.χ. πηχς ημέρες) αναλύεται το μίγμα του δοχείου και βρίσκονται πρακτικά οι ίδιες ποσότητες SO_2 και O_2 .

Γιατί; Διότι η αντίδραση είναι πολύ αργή

↓ Προσθήκη καταλύτη
Pt ή V_2O_5

Σε σύντομο χρόνο αναδίσταται ισορροπία και στο μίγμα ισορροπίας ανιχνώνται κυρίως SO_3 ($2,00 \text{ mol}$) και ελάχιστα αντιδρώντα:

$$\text{SO}_2 = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$$
$$\text{O}_2 = 8,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$$

Αν η αντίδραση είναι βραδεία αλλά έχει πολύ μικρή K_c τότε ο καταλύτης δεν βοηθά αποτελεσματικά.

Π.χ. η αντίδραση $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$
 $K_c = 4,6 \times 10^{-31}$ στους 25°C

Για να παραχθεί υποχρήσιμη ποσότητα NO είναι αναγκαίο να αυξηθεί η K_c που γίνεται με αύξηση της T . Μετά η προσθήκη καταλύτη μπορεί να βοηθήσει στο να επιταχυνθεί αυτό δηλαδή.

Επίτευση γνώσεων για οξεία και βάσεις από το Κεφάλαιο 4.

Θεωρίες Οξείων-Βάσεων

Arrhenius

Bronsted-Lowry

Lewis

Μόνο σε υδατικά

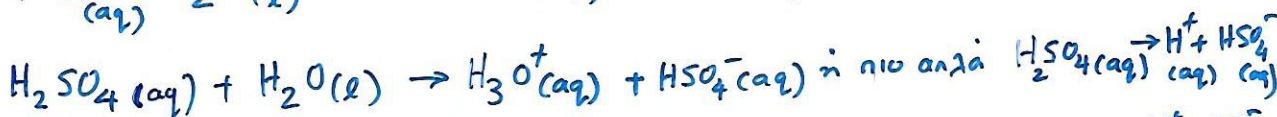
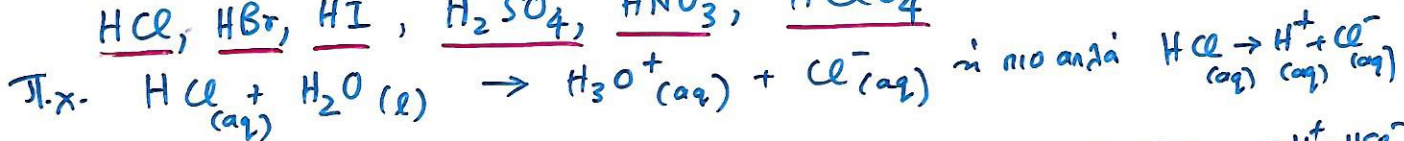
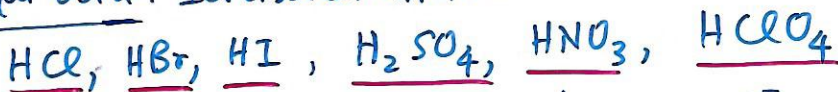
Σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα

Το OH^- είναι η μόνη υψηλή βασική χαρακτηριστική

15.1 Οξεία και βάσεις κατά Arrhenius (Πηλοριστικός ορισμός)

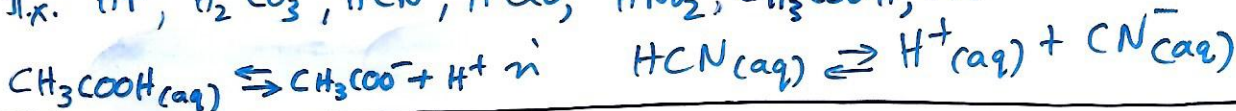
Οξύ (Arrhenius): Ουσία που όταν διαλύεται στο $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$) (ή πιο απλά των $\text{H}^+(\text{aq})$: υδρογονοκατιόντα)

Ισχυρά οξεία: Ιοντίζονται πλήρως



Τα περισσότερα από τα υπόλοιπα συνήθη οξεία είναι ασθενή Όχι πλήρης ιοντισμός

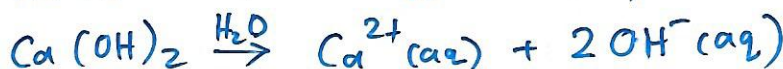
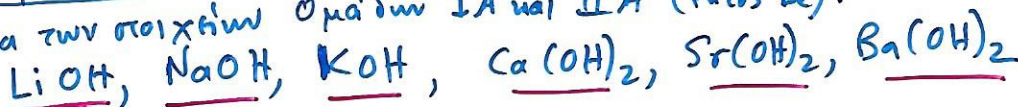
π.χ. HF, H_2CO_3 , HCN, HClO, HNO_2 , CH_3COOH , ...



Βάση (Arrhenius): Ουσία που όταν διαλύεται στο $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου ($\text{OH}^-(\text{aq})$)

Ισχυρές βάσεις: Ιοντίζονται πλήρως

Υδροξείδια των στοιχείων ομάδων IA και IIA (εκτός Be):



Ασθενής βάση: $\text{Be}(\text{OH})_2$, NH_4OH Όχι πλήρης ιοντισμός

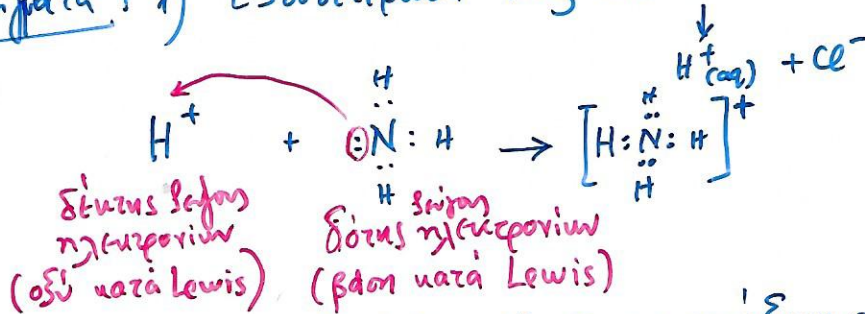


15.3 Οξεία και βάσεις κατά Lewis

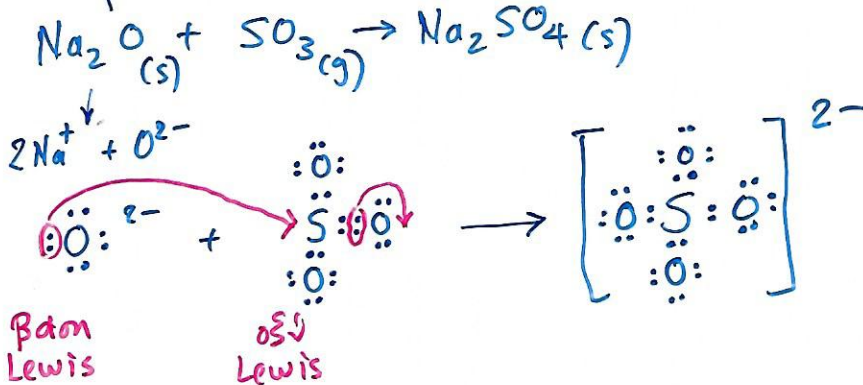
Χημικό είδος που δέχεται δέσιμο ηλεκτρονίων και σχηματίζει αμοιβαίο δέσιμο

Χημικό είδος που παρέχει δέσιμο ηλεκτρονίων και έτσι σχηματίζει αμοιβαίο δέσιμο

Παραδείγματα: 1) Εξουδετέρωση NH₃ από HCl σε υδατικό διάλυμα



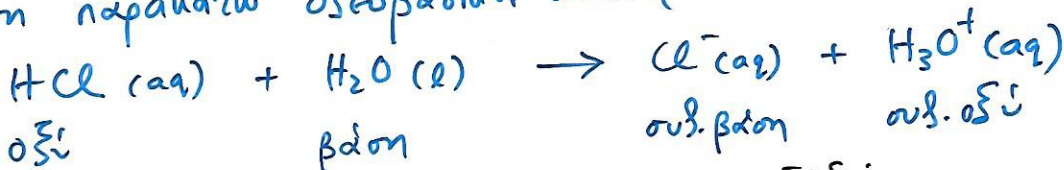
2) Αντίδραση του βασικού οξειδίου Na₂O με το όξινο οξείδιο SO₃



15.4 Σχετιωτή ισχύος οξέων και βάσεων

Οι αντιδράσεις οξέων-βάσεων πραγματοποιούνται περισσότερο προς την κατεύθυνση του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης (συμπριτυα)

Π.χ. λέμε ότι το HCl είναι ισχυρό οξύ επειδή στο νερό ιοντίζεται πλήρως. Συμβαίνει η παραπάνω οξοβασική αντίδραση



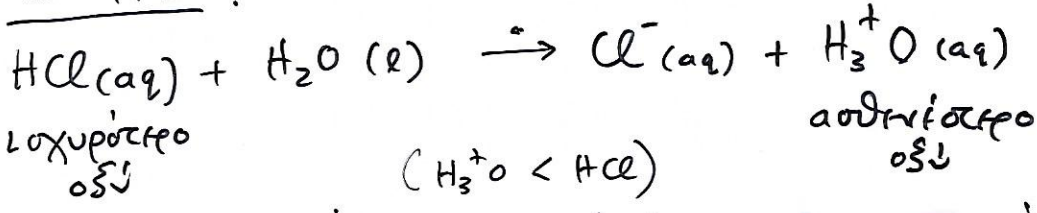
Η παραπάνω αντίδραση οδηγεί πλήρως προς τα δεξιά. Ας εξετάσουμε την αντιστροφή αντίδραση η οποία γίνεται σε εξαιρετικά μικρή ένταση (πραγματικά καθόλου)

Σε αυτή το H₃O⁺ είναι το οξύ.

Σε σύγκριση με το HCl, το H₃O⁺ θα πρέπει να έχει πολύ μικρότερη τάση να χάνει το πρωτόνιο του. Σε διαφορετική περίπτωση και η αντιστροφή αντίδραση θα συνέβαινε σε σημαντικό βαθμό

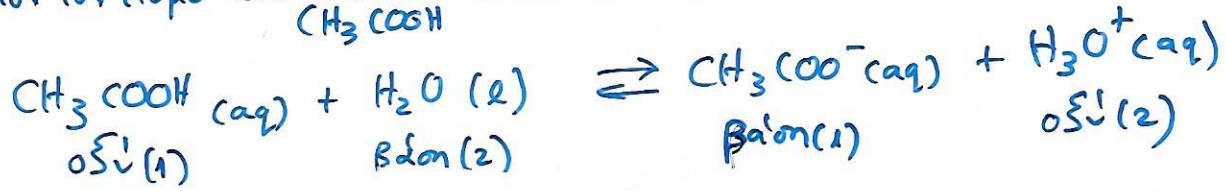
βλ. επόμενο σελίδα

→ Γι'αυτό καταλήγουμε στο ότι το H_3^+O είναι ασθενέστερο από το HCl .

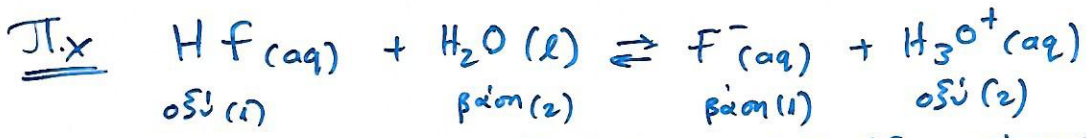


Σημαντικό: Οι όροι ισχυρότερο και ασθενέστερο χρησιμοποιούνται μόνο συχεριστικά

Έτσι το H_3O^+ σε σύγκριση με άλλα οξέα είναι ισχυρότερο.
Π.χ. στον ιοντισμό του οξιδιού οξέος στο H_2O έχουμε:



Γνωρίζουμε ότι σε διάλυμα 0,1M CH_3COOH μόνο το ~1% των μορίων CH_3COOH είναι ιοντισμένα. Άρα καταλαβαίνουμε ότι το CH_3COOH είναι ασθενέστερο σε σχέση με το H_3^+O
($CH_3COOH < H_3^+O$)



Πειραματικά, βρίσκουμε ότι σε διάλυμα 0,1M HF περίπου το 3% του HF έχει ιοντιστεί.
Άρα διαπιστώνουμε ότι $HF < H_3^+O$

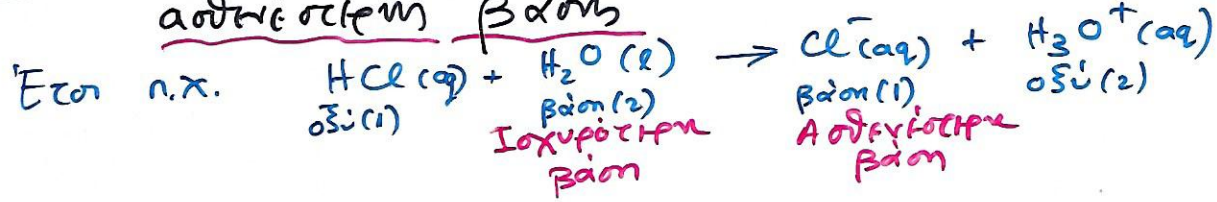
Εντάξει, αν συγκρίναμε CH_3COOH και HF έχουμε ότι $CH_3COOH < HF$

Οπότε αναλογικά $CH_3COOH < HF < H_3^+O < HCl$

Κατασκευάζεται λίκνας σχετικής ισχύος οξείων.

Όμοια ισχύουν και για τη σχετική ισχύ βάσεων μεταξύ τους.
Εδώ, εξετάζεται η ανωχία (ή όχι) πρόσχημης πρωτονίων.

Γενικά: Μια οξοβασική αντίδραση οδηγεί επίσης προς την κατεύθυνση της ασθενέστερης βάσης



Πίνακας σχετικής ισχύος οξέων και βάσεων

	<u>οξύ</u>		<u>Βάση</u>	
<p>Ισχυρότερα οξέα</p> <p>↓</p> <p>Ασθενέστερα οξέα</p>	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	<p>Ασθενέστερες βάσεις</p> <p>↑</p> <p>Ισχυρότερες βάσεις</p>
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HI	I ⁻	
	HBr	Br ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
	⋮			
	HNO ₂	NO ₂ ⁻	
	HF	F ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	⋮			
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HClO	ClO ⁻	
NH ₄ ⁺	NH ₃		
H ₂ O	OH ⁻		

Λογικό επαυόχουδο:

↓

Τα ισχυρότερα οξέα (που δηλ. εύκολα χάνουν H⁺) έχουν τις ασθενέστερες συζυγείς βάσεις (που δηλ. δύσκολα δέχονται H⁺)

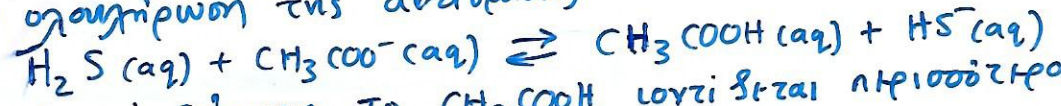
Π.χ. HClO₄ ClO₄⁻
 ισχυρότερο οξύ ασθενέστερη συζυγής βάση

ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΑ

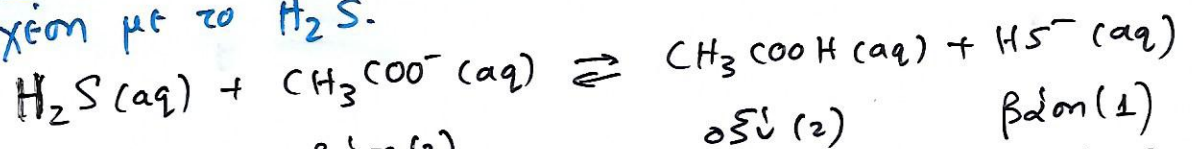
Οι ισχυρότερες βάσεις έχουν τα ασθενέστερα συζυγή οξέα

Π.χ. H₂O OH⁻
 ασθενέστερο συζυγής οξύ ισχυρότερη βάση

Παράδειγμα: 1) Προβλέψτε ποιά χημικά είδη (αντιδρώντα ή προϊόντα) ευνοούνται κατά την οξαυρήωση της αντίδρασης



Δεδομένο: Σε υδατικό διάλυμα, το CH₃COOH ιοντίζεται περισσότερο σε σχέση με το H₂S.

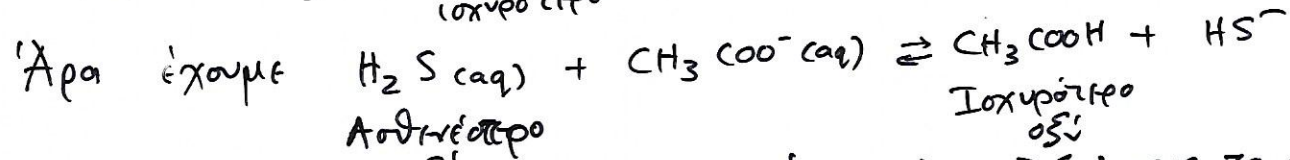


Αναγωγή ειδών

Αφού το CH₃COOH ιοντίζεται περισσότερο σε σύγκριση με H₂S →

$$CH_3COOH > H_2S$$

ισχυρότερο



Άρα η παραπάνω αντίδραση θα οδώνση από τα δεξιά προς τα αριστερά

Κατά συνέπεια ευνοούνται τα αντιδρώντα. (←)

15.5 Μοριακή δομή και ισχύς οξείων

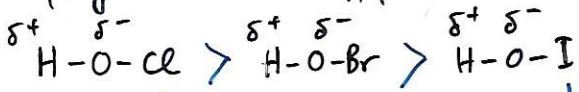
108

Καθορίζει πόσο εύκολα απομακρύνεται το H^+ από έναν δεσμό $H-X$ του οξέως

Δύο παράγοντες

Πολικότητα του δεσμού που σχηματίζει το άτομο H

Όσο πιο πολωμένος ο δεσμός $H-X$ τόσο ευκολότερα φεύγει το H^+ → ισχυρότερο οξύ



πιο ηλεκτραρνητικό

λιγότερο ηλεκτραρνητικό

ο δεσμός $O-H$ πιο πολωμένος

Ισχύς του δεσμού $H-X$ του οξέως

Όσο πιο ισχυρός αυτός ο δεσμός τόσο πιο ασθενές το οξύ

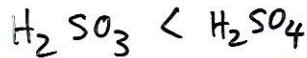
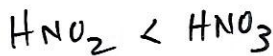
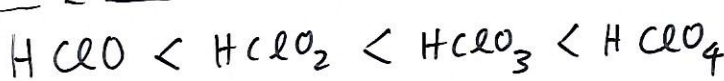


ισχυρός δεσμός

αδυνέστερο οξύ

ασθενής δεσμός

ισχυρότερο οξύ

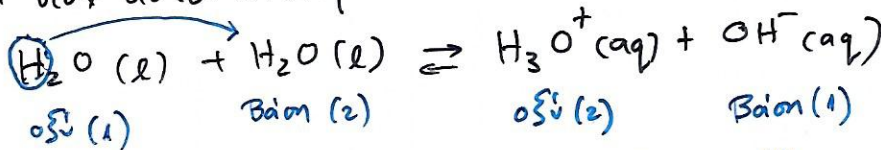


Γενικά στα οξοοξεία, η δύνη ισχύς αυξάνεται με τον αριθμό των ατόμων O .

15.6 Αυτοϊοντισμός του νερού

Ακριβείς μετρήσεις δείχνουν ότι το νερό έχει μια πολύ μικρή αγωγιμότητα

οφείλεται στον αυτοϊοντισμό του



Σταθερά ισορροπίας $K_W = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ στους $25^\circ C$

ή $K_W = [H^+] [OH^-]$

Σε καθαρό νερό $x = [H_3O^+] = [OH^-] \rightarrow K_W = x^2 \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ σε καθαρό νερό $25^\circ C$

Πρόσθεση οξέος ή βάσης → $[H_3O^+]$ και $[OH^-]$ αλλάζουν

Αλλά η σταθερά ισορροπίας $K_W = [H_3O^+] \cdot [OH^-] =$ σταθερή

($K_W = 2,5 \cdot 10^{-14}$ στους $37^\circ C$)

15.7 Διαλύματα ισχυρών οξέων και βάσεων

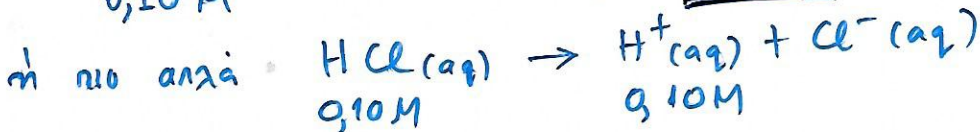
Υδατικό διάλυμα ^{των} ισχυρών οξέος HCl
 0,10 mol HCl σε 1,0 L H₂O → 0,10 M σε HCl

Ποιά είναι η συγκέντρωση [H₃O⁺];



0,10 M

πλήρης
αντίδραση 0,10 M



Επιπλέον, υπάρχει ο αυτοϊοντισμός του νερού που επίσης παράγει H₃O⁺

Σε καθαρό νερό [H₃O⁺] = 1,0 × 10⁻⁷ M από αυτοϊοντισμό!

Αλλά παρουσία του οξέος η ισορροπία αυτοϊοντισμού μετατοπίζεται προς τα αριστερά (Le Chatelier)



↓

[H₃O⁺] από αυτοϊοντισμό < 1,0 × 10⁻⁷ M

Έτσι πρακτικά [H₃O⁺] = 0,10 M και τα H₃O⁺ του αυτοϊοντισμού αγνοούνται (αμελητέα)

Προσοχή: Αν το HCl ήταν πολύ αραιό π.χ. [HCl] = 10⁻⁷ M τότε ο αυτοϊοντισμός δεν μπορεί να αγνοηθεί

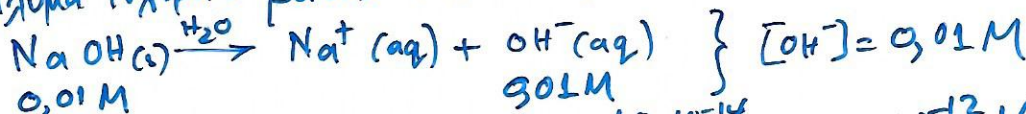
Υπολογισμός συγκέντρωσης [OH⁻]:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{[H_3O^+]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,10} M = 1,0 \times 10^{-13} M$$

Ομοίως σε υδατικό διάλυμα ισχυρής βάσης λαμβάνονται υπόψη τα OH⁻ που λαμβάνονται από την πλήρη διάσταση της βάσης στο νερό. Τα H₃O⁺ υπολογίζονται από την K_w

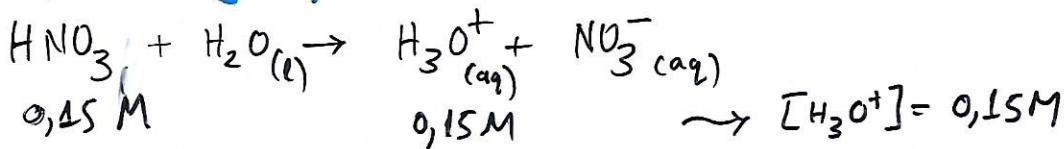
Π.χ. Διάλυμα ισχυρής βάσης NaOH 0,010 M



$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,01} = 1,0 \times 10^{-12} M$$

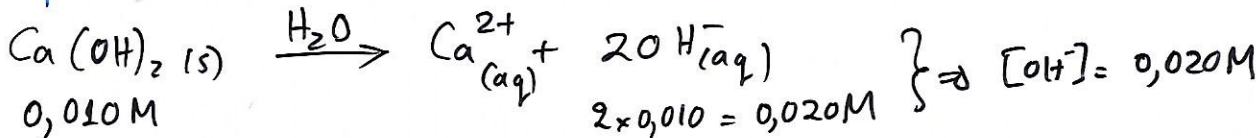
Άλλα παραδείγματα υπολογισμών $[H_3O^+]$ και $[OH^-]$ διαλυμάτων
λοχυρών οξέων ή βάσεων

α) Διαλυμα HNO_3 0,15M



$$K_w = [OH^-] \cdot 0,15M \Rightarrow [OH^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,15} = 6,7 \times 10^{-14}M$$

β) Διαλυμα $Ca(OH)_2$ 0,010M



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{0,020} M = 5,0 \times 10^{-13}M$$

Όξινο διάλυμα: $[H_3O^+] > 1,0 \times 10^{-7}M$

Ουδέτερο διάλυμα: $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-7}M$

Βασικό διάλυμα: $[H_3O^+] < 1,0 \times 10^{-7}M$

15.8 Το pH ενός διαλύματος

Επειδή οι συγκεντρώσεις $[H_3O^+]$ είναι συνήθως μικρές, εξοικονομείται να δίνουμε την οξύτητα συνάρτηση του pH που ορίζεται ως

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{ή} \quad \text{απλά} \quad pH = -\log [H^+]$$

Π.χ αν $[H^+] = 1,0 \times 10^{-3}M \Rightarrow pH = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,00$

Κρατάμε τόσα δεκαδικά ψηφία όσα σημαντικά ψηφία έχει η $[H^+]$

Ουδέτερο διάλυμα: $pH = 7,00$

Όξινο διάλυμα: $pH < 7,00$

Βασικό διάλυμα: $pH > 7,00$

Για συγκέντρωση $[OH^-]$ ορίζουμε $pOH = -\log [OH^-]$

Από την $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow$
Λογαριθμισμό

$$pH + pOH = pK_w = 14,00 \quad \downarrow 25^\circ C$$