

Επειδή $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow -pH = \log [H_3O^+] \Rightarrow$

$\Rightarrow 10^{-pH} = 10^{\log [H_3O^+]} \Rightarrow 10^{-pH} = [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$

111

Ομοίως βρίσκουμε ότι $[OH^-] = 10^{-pOH}$

Παραδείγματα: α) Δείγμα χυμού πορτοκαλιού έχει $[H_3O^+] = 2,9 \times 10^{-4} M$

Πόσο είναι το pH του; Είναι όξινο;

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (2,9 \times 10^{-4}) = 3,54 < 7,00$ άρα όξινο.

β) Το pH του αρτηριακού αίματος του ανθρώπου είναι 7,40. Πόση είναι η συγκέντρωση H_3O^+ ;

$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-7,40} = 4,0 \times 10^{-8} M$

Μέτρηση pH

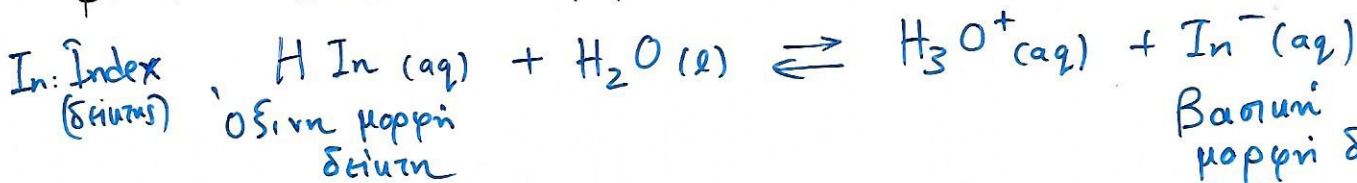
↳ Με πεχάμετρο (ακριβής μέτρηση)

↳ Με χρήση δεικτών (λιγότερο ακριβής μέτρηση)

Δείκτης: Ουσία που αλλάζει χρώμα σε μια μικρή περιοχή pH.

Υπάρχει μια ισορροπία ανάμεσα σε μία όξινη και μία βασική μορφή της ουσίας που έχουν διαφορετικά χρώματα

Μετατόπιση της ισορροπίας με αλλαγή $[H_3O^+]$ ύστερα από προσθήκη βάσης ή οξέος στο διάλυμα του δείκτη



Όξινη μορφή δείκτη

Βασική μορφή δείκτη
Ροζ

Φαινολογθαλγία: Άχρωμη

Προσθήκη βάσης: (OH^-) Η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά γιατί τα OH^- αντιδρούν με H_3O^+ δηλ. τα H_3O^+ απομακρύνονται \rightarrow Ροζ χρώμα

Προσθήκη οξέος: Η παραπάνω ισορροπία πάει αριστερά \rightarrow Άχρωμο διάλυμα

Η αλλαγή από άχρωμο σε ροζ γίνεται στην περιοχή pH: 8,0-9,7

Άρα αν σε άγνωστο διάλυμα ρίξουμε λίγο δείκτη φαινολογθαλγίας και γίνει ροζ \Rightarrow το διάλυμα έχει $pH \geq 9,7$

Κεφάλαιο 16 : Ισορροπίες Οξέων - Βάσεων

Διαλύματα ασθενών οξέων ή βάσεων

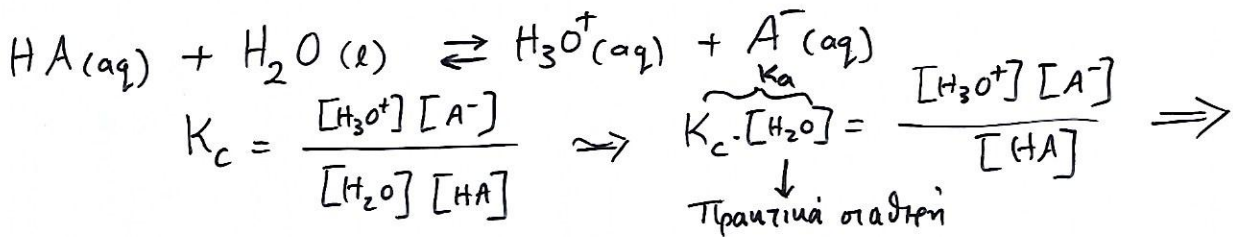
Οι αντιδράσεις τους με το νερό δίνονται σε πλήρη διάσταση
Πως βρίσκουμε τις συγκεντρώσεις H_3O^+ και OH^- σε αυτά τα διαλύματα;

16.1 Ισορροπίες ιοντισμού οξέων

Ιοντισμός ή διάσταση οξέος : Η αντίδραση οξέος με νερό που παράγει
ιόντα H_3O^+ (υδρονία) και ιόντα ανιόντος βάσης.

Για ασθενή οξύ \rightarrow Ζήτημα χημικής ισορροπίας \rightarrow υπολογισμός
συγκεντρώσεων ιόντων μέσω της αντίστοιχης σταθεράς ισορροπίας που
ονομάζεται σταθερά ιοντισμού του οξέος ή σταθερά διάστασης του οξέος

Γενικά : HA ασθενές μονοπρωτικό οξύ σε υδατικό διάλυμα



$$\Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\text{Βαθμός ιοντισμού ασθενούς ηλεκτρολύτη} = \frac{\text{Αριθμός μορίων (moles) που αντιδρούν με } H_2O}{\text{Συνολικός αριθμός μορίων (moles) ηλ/τυ}}$$

Υπολογισμοί με την K_a

Παράδειγμα 1 : Ένα διάλυμα του ασθενούς μονοπρωτικού οξέος νιαϊνική (νικωτινικό οξύ, $H C_6H_4NO_2$ ή πιο απλά $H Nic$) συγκέντρωσης $0,012 M$ έχει $pH=3,39$ στα $25^\circ C$. Πόση είναι η K_a ; Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του οξέος

αυτή σε αυτό το διάλυμα;
Σημείωση : Θεωρείστε ότι η $[H_3O^+]$ από τον αυτοϊοντισμό του νερού είναι πολύ μικρότερη από αυτήν που παρέχει η διάσταση του οξέος. \rightarrow Πρόβλημα υπολογισμού της K_a από το pH

Γράφουμε την αντίδραση του οξέος με το H_2O (διάσταση του οξέος)

Συμμενέωση (M)	$HNic(aq)$	$+ H_2O(l)$	\rightleftharpoons	$H_3O^+(aq)$	$+ Nic^-(aq)$
Αρχικώς	0,012			~ 0	0
Μεταβολή	-x			+x	+x
Ισορροπία	0,012-x			x	x

Έκφραση της $K_a = \frac{[H_3O^+][Nic^-]}{[HNic]} = \frac{x^2}{0,012-x}$

Η τιμή του $x = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,39} = 4,1 \times 10^{-4} = 0,00041 M$

Βρίσκουμε $[HNic] = 0,012 - x = 0,012 - 0,00041 = 0,01159 \approx 0,012$ (δύο σ.ψ.)

Παρατηρούμε ότι η συμμενέωση του μη ιοντισμένου οξέος $[HNic] = 0,012 - x$ είναι πρακτικά ίση με την αρχική συμμενέωση του οξέος (= 0,012) μέσα στα όρια ακρίβειας των δεδομένων (δηλ. 2 σημ. ψηφία)

Γενικά, η προσέγγιση αυτή (δηλ. ότι το x είναι αμελητέο σε σχέση με την συμμενέωση του οξέος C_a) μπορεί να γίνει με ασφάλεια (σφάλμα < 5%) αν ο λόγος $\frac{C_a}{K_a} \gg 100$ (και K_a μικρή)

Βρίσκουμε $K_a = \frac{x^2}{0,012-x} \approx \frac{x^2}{0,012} = \frac{(0,00041)^2}{0,012} = 1,4 \times 10^{-5}$

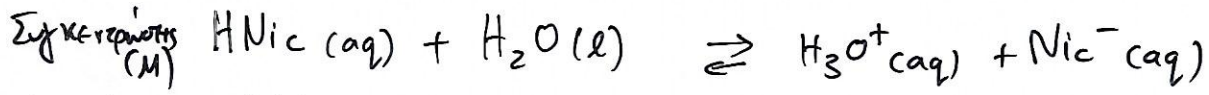
Έλεγχος: $\frac{C_a}{K_a} = \frac{0,012}{1,4 \times 10^{-5}} = 857 \approx 860 > 100$ και άρα η προσέγγιση που κάναμε είναι ασφαλής.

Βαθμός ιοντισμού $\alpha = \frac{x}{0,012} = \frac{0,00041}{0,012} = 0,034 \approx 3,4\%$

Παράδειγμα 2: Υπολογισμός συμμενέωσης χημικών ειδών σε διάλυμα μέσω της K_a (προσεγγιστική μέθοδος)

Να υπολογίσετε τις συμμενέωσης νιοστίνιου οξέος, ιόντων υδρογόνου και νιοστίνιου ανιόντος σε διάλυμα νιοστίνιου οξέος ($HNic$) 0,10M στους 25°C.

Πόσο είναι το pH του διαλύματος;
Ποιός ο βαθμός ιοντισμού του οξέος; Δίνεται $K_a = 1,4 \times 10^{-5}$



Αρχικά	0,10	~0	0
Μεταβολή	-x	+x	+x
Ισορροπία	0,10-x	x	x

$K_a = \frac{x^2}{0,10-x} = 1,4 \times 10^{-5}$

Επειδή $K_a \ll 1$, υποθέτουμε ότι $x \ll 0,10$ και ότι $0,10 - x \approx 0,10$

Έλεγχος ορθότητας προσέγγισης: $\frac{C_a}{K_a} = \frac{0,10}{1,4 \times 10^{-5}} = 7,1 \times 10^4 \gg 100$ άρα η προσέγγιση είναι ασφαλής.

Κατά συνέπεια $\frac{x^2}{0,10} = 1,4 \times 10^{-5} \Rightarrow x^2 \approx 1,4 \times 10^{-6} \Rightarrow x \approx 1,2 \times 10^{-3} = 0,0012$

(Επιπλέον έλεγχος: $0,10 - x = 0,10 - 0,0012 = 0,0988 \approx 0,10$ με ακρίβεια 2 σφκ. ψηφίων)

Έτσι $[H_3O^+] = [Nic^-] = 0,0012 M$ και $[HNic] = 0,10 M$

Το $pH = -\log [H_3O^+] = -\log(0,0012) = 2,92$

Βαθμίο ιοντισμού (α) = $\frac{x}{0,10} = \frac{0,0012}{0,10} = 0,012$ ή 1,2%

Παράδειγμα 3: Υπολογισμός συμμενέργειας χημικών ειδών σε διάλυμα ασθενούς οξέος μέσω της K_a με χρήση δευτεροβάθμιας εξίσωσης

Ποιο είναι το pH στον 25°C του διαλύματος που λαμβάνεται με διάλυση ενός δισκίου ασπιρίνης σε 0,500L νερό; Το δισκίο περιέχει 0,325g του ασθενούς οξέος ακετοχλωροσαλικυλικού οξέος, HC9H7O4 (ή σύντομα HAcS). Η K_a του HAcS είναι $3,3 \times 10^{-4}$ στον 25°C AcS

Υπολογίζουμε την γραμμομοριακή συμμενέργωση του διαλύματος HC9H7O4

M.M HC9H7O4 = 180,2 amu

Άρα moles δισκίου ασπιρίνης: $0,325g \times \frac{1mol}{180,2g} = 0,0018mol$

Συμμενέργωση διαλύματος ασπιρίνης $C_a = \frac{0,0018mol}{0,5L} = 0,0036M$

Εξετάζουμε το λόγο $\frac{C_a}{K_a} = \frac{0,0036}{3,3 \times 10^{-4}} = 11 < 100 \Rightarrow$

\Rightarrow η εξίσωση ισορροπίας πρέπει να επιλυθεί ενακρίβως χωρίς την προσέγγιση.

Συγκέντρωση (M)	$\text{HAc}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$	
Αρχικά	0,0036	~ 0 0
Μεταβολή	-x	+x +x
Ισορροπία	0,0036-x	x x

$$K_a = \frac{x^2}{0,0036-x} = 3,3 \times 10^{-4} \Rightarrow x^2 + 3,3 \times 10^{-4}x - 1,2 \times 10^{-6} = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{-3,3 \times 10^{-4} \pm 2,2 \times 10^{-3}}{2} = 9,4 \times 10^{-4}$$

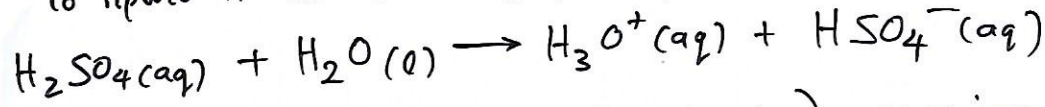
(η άλλη λύση απορρίπτεται ως αρνητική)

Άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,4 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = -\log(9,4 \times 10^{-4}) = 3,03$

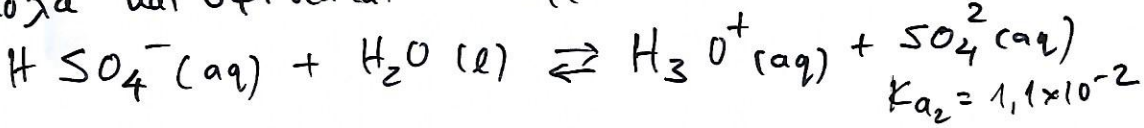
16.2 Πολυπρωτικά οξέα

οξέα που απελευθερώνουν 2 ή περισσότερα πρωτόνια σε διαδοχική ισορροπία ιοντισμού.

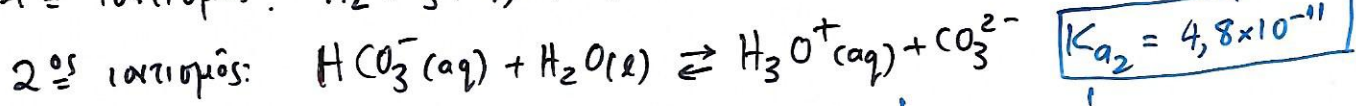
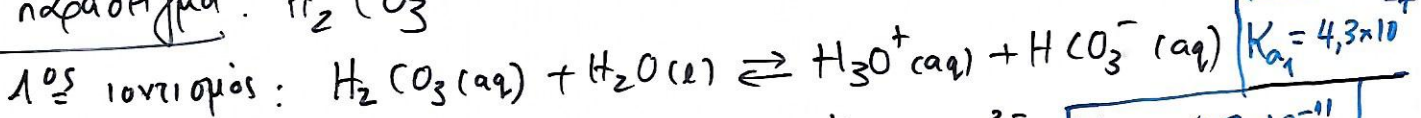
Π.χ. H_2SO_4 Το πρώτο H^+ αποσπάζεται πλήρως σύμφωνα με το παρακάτω:



Το 2^ο πρωτόνιο από το HSO_4^- (υδρογονοθειικό ιόν) αποσπάζεται πολύ πιο δύσκολα και υφίσταται η ισορροπία.



Άλλο παράδειγμα: H_2CO_3



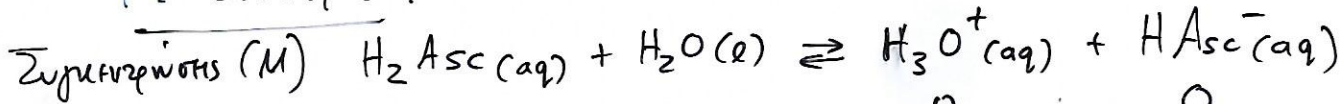
Διαπιστώνουμε ότι $K_{a1} \gg K_{a2}$ πράγμα που ισχύει γενικά
 Αν υπάρχει και 3^{ος} ιοντισμός τότε $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$

Παράδειγμα: Υπολογισμός συγκέντρωσεων χημικών ειδών σε διάλυμα διπρωτικού οξέος.

Προσέγγιση: Εφ' όσον $K_{a1} \gg K_{a2}$ θεωρούμε ότι στο τελικό διάλυμα η συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+]$ είναι αυτή που προκύπτει από τον πρώτο ιοντισμό μόνο.
 → Συνέχεια επόμενος παράδειγματος

Το ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C) είναι ένα διπρωτικό οξύ, $H_2C_6H_6O_6$ (116)
 (H_2Asc). Ποιο είναι το pH διαλύματος ασκορβικού οξέος 0,10 M;
 Πόση είναι η συγκέντρωση του ασκορβικού ανιόντος; (Asc^{2-} , $C_6H_6O_6^{2-}$)
 Δίνονται $K_{a1} = 7,9 \times 10^{-5}$ και $K_{a2} = 1,6 \times 10^{-12}$

1^{ος} Ιοντισμός :



Αρχικώς 0,10

~0

0

Μεταβολές -x

+x

+x

Ισορροπία 0,10-x

x

x

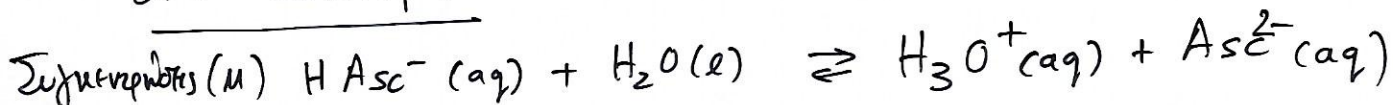
$$K_{a1} = \frac{x^2}{0,10-x} = 7,9 \times 10^{-5} \xrightarrow[\text{αφού } K_{a1} \ll 1]{\text{Υπόθεση } x \ll 0,10} \frac{x^2}{0,10} = 7,9 \times 10^{-5} \Rightarrow x^2 = 7,9 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow x = 2,8 \times 10^{-3} = 0,0028$$

Έλεγχος προσέγγισης: $0,10 - x = 0,10 - 0,0028 = 0,00972 = 0,10$ (2 σφ. ψηφία)
 Άρα όπως $0,10 - x \approx 0,10$ δηλ. η προσέγγιση ήταν ορθή.

$$x = [H_3O^+] = 0,0028 M \Rightarrow pH = -\log(0,0028) = 2,55$$

2^{ος} Ιοντισμός



Αρχικώς 0,0028

0,0028

0

Μεταβολές -y

+y

+y

Ισορροπία 0,0028-y

0,0028+y

y

$$K_{a2} = \frac{(0,0028+y) \cdot y}{0,0028-y} = 1,6 \times 10^{-12} \xrightarrow[\text{αφού } K_{a2} \ll 1]{\text{Υπόθεση } y \ll 0,0028} \frac{0,0028 \cdot y}{0,0028} = 1,6 \times 10^{-12}$$

$$\Rightarrow y = 1,6 \times 10^{-12}$$

Παρατηρούμε ότι όπως το $y = 1,6 \times 10^{-12}$ είναι πολύ μικρότερο του 0,0028.
 Οπότε όπως $[H_3O^+] = 0,0028 M$ μόνο από τον 1^ο ιοντισμό

$$\text{Και τέλος } [Asc^{2-}] = y = 1,6 \times 10^{-12} M = K_{a2}$$

→ Γενικά, στο διπρωτικό οξύ H_2A (με K_{a1} και K_{a2}) η συγκέντρωση των ιόντων A^{2-} ισούται με την K_{a2}

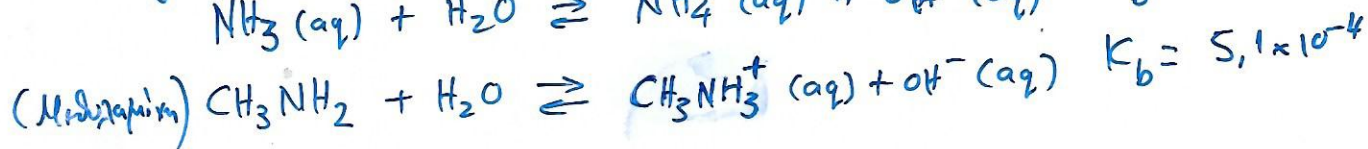
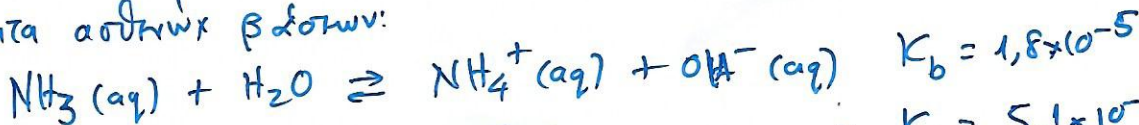
16.3 Ισορροπίες ιοντισμού βάσεων

Ασθενείς βάσεις αντιμετωπίζονται με τρόπο ανάλογο με τα ασθενή οξέα.



Σταθερά ιοντισμού της βάσης: $K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$

Παραδείγματα ασθενών βάσεων:



Πολλά φάρμακα και φυσιολογικές ουσίες είναι βάσεις: Καφεΐνη, μορφίνη, κινίνη.

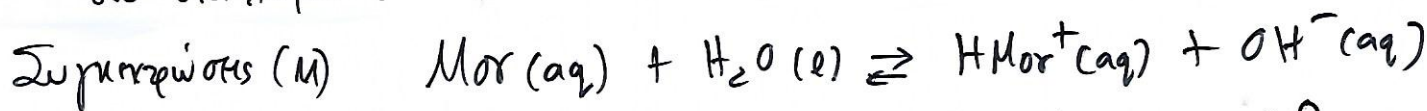
Παράδειγμα: Υπολογισμός συγκεντρώσεων χημικών ειδών σε διάλυμα ασθενούς βάσης χρησιμοποιώντας την K_b .

Η μορφίνη ($C_{17}H_{19}NO_3$) είναι μια βάση (αλκαλοειδής) που σπαστείται στη φύση. Πόσο είναι το pH διαλύματος μορφίνης 0,0075 Μ στον 25°C.

Δίνεται $K_b = 1,6 \times 10^{-6}$

Παρατηρούμε ότι $\frac{C_b}{K_b} = \frac{0,0075}{1,6 \times 10^{-6}} = 4700 > 100$ και κατά συνέπεια

τα μόρια x που δι'ίστανται είναι πολύ λιγότερα από τα αρχικά στο διάλυμα (= 0,0075 mole/l)



Αρχικά	0,0075	0	~0
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	0,0075-x	x	x

$$K_b = \frac{x^2}{0,0075-x} \approx \frac{x^2}{0,0075} = 1,6 \times 10^{-6} \Rightarrow x^2 = 1,2 \times 10^{-8}$$

$\Rightarrow x = [OH^-] = 1,1 \times 10^{-4}$

Επειδή $[H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = 9,1 \times 10^{-11}$

$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log(9,1 \times 10^{-11}) = 10,04$

Άλλος τρόπος: $pH + pOH = 14$ Υπολογίζουμε το pOH από $[OH^-]$ και στη συνέχεια το pH.

16.4 Οξφοβασικές ιδιότητες διαλυμάτων αλάτων

Άλας: Ιοντική ένωση που λαμβάνεται από μια αντίδραση εξουδετέρωσης

οξύ με βάση σε υδατικό διάλυμα

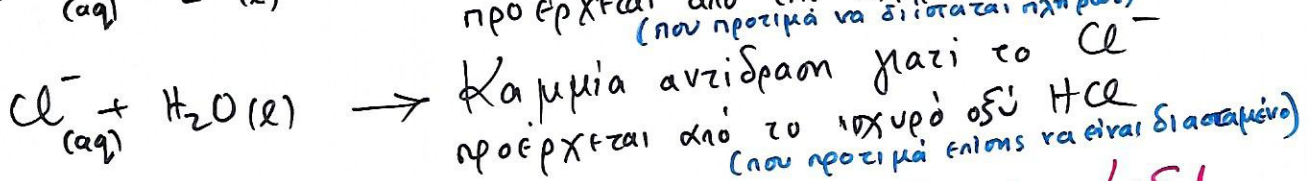
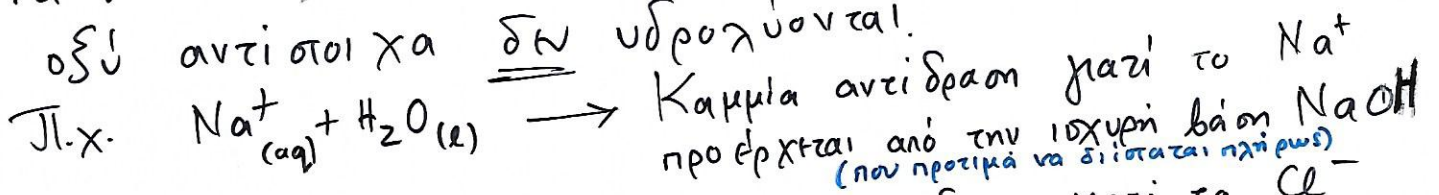
Το πρωτότερον υδατικό διάλυμα ενός αλάτος μπορεί να είναι



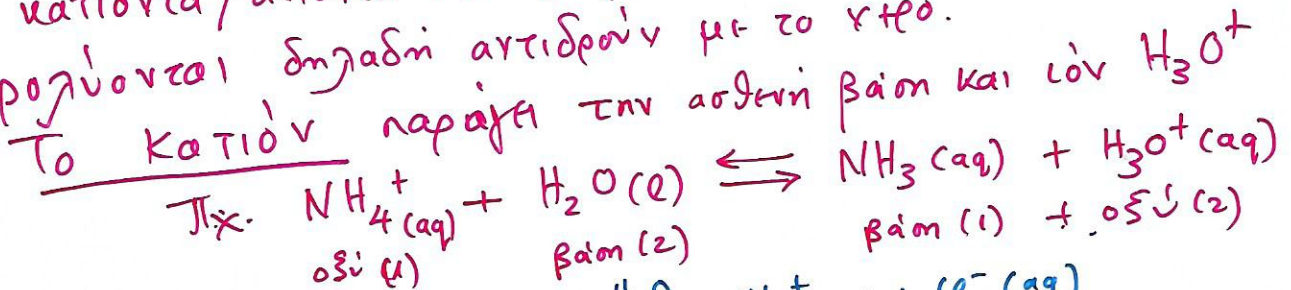
ανδρροφα με το αν κάποιο από τα ιόντα του αλάτος (κατιόν που προέρχεται από τη βάση ή ανιόν που προέρχεται από το οξύ) αντιδρά

ή όχι με το νερό δηλ. υδρολύεται

→ Τα κατιόντα ή ανιόντα που προέρχονται από ισχυρή βάση ή οξύ αντίστοιχα δεν υδρολύονται.



→ Τα κατιόντα/ανιόντα που προέρχονται από ασθενή βάση/οξύ υδρολύονται δηλαδή αντιδρούν με το νερό.



Έτσι διάλυμα αλάτος $NH_4Cl(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$
 Το Cl^- δεν υδρολύεται. Το NH_4^+ υδρολύεται και παράγει ιόντα H_3O^+

Το ανιόν παράγει το ασθενές οξύ και ιόν OH^-

Π.χ. $CN^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCN + OH^-$
βάση (2) οξύ (1) οξύ (2) βάση (1)

Έτσι διάλυμα αλάτος $NaCN(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$
 Το Na^+ δεν υδρολύεται. Το CN^- υδρολύεται και παράγει ιόντα OH^-

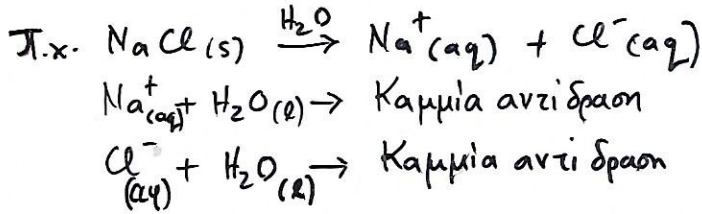
Διάλυμα $NaCN$ είναι βασικό. Έχει $pH > 7$

Κανόνες πρόβλεψης pH (όξινο, βασικό, ουδέτερο) υδατινού διαλύματος (119)

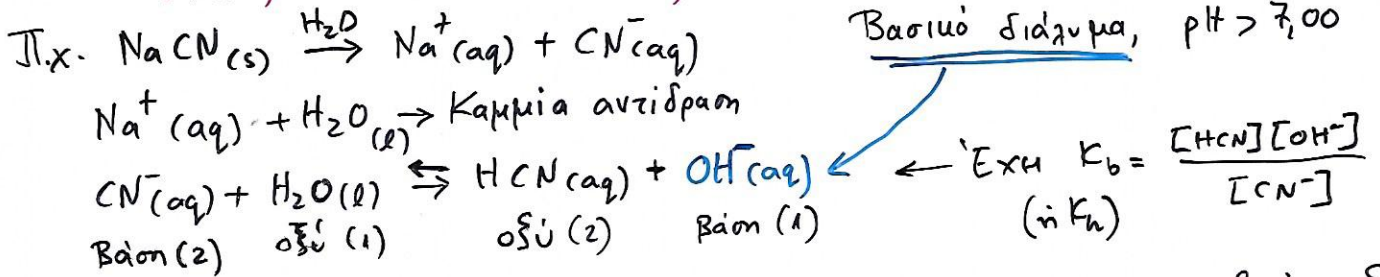
κανονικά άλατα

↓
το ανιόν να μην έχει όξινα άτομα υδρογόνου π.χ. NaHCO_3

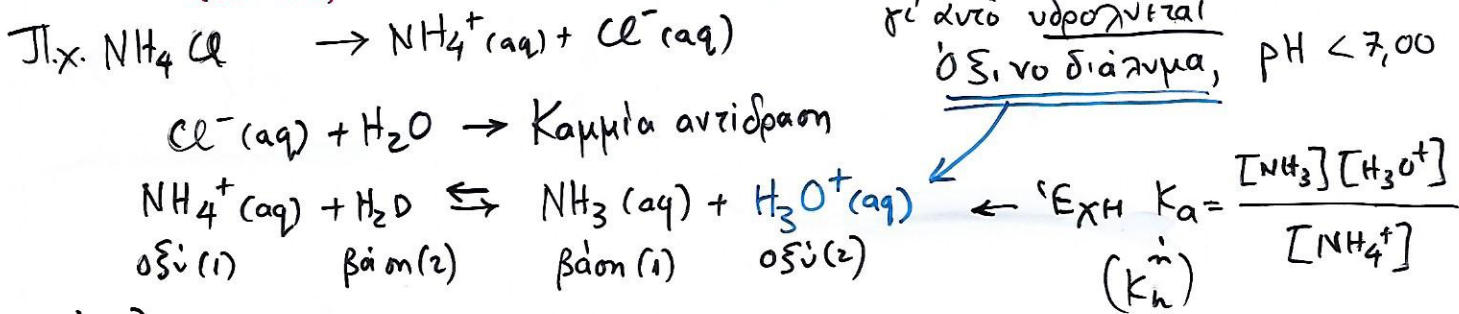
1. Άλας λοχυρής βάσης και λοχυρού οξέος: Δεν διαθίξει υδρολύση μα υπατιόντα ουδέτερο διάλυμα, pH = 7,00



2. Άλας λοχυρής βάσης και ασθενούς οξέος: Το ανιόν είναι η συνυγής βάση του ασθενούς οξέος και γι' αυτό υδρολύεται

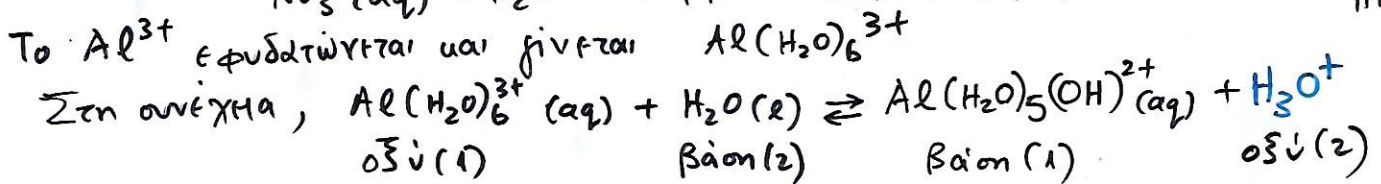
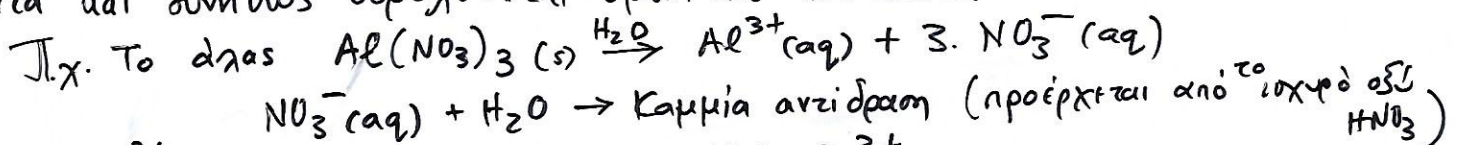


3. Άλας ασθενούς βάσης και λοχυρού οξέος: Το κατιόν είναι το συνυγές οξύ της ασθενούς βάσης και γι' αυτό υδρολύεται



(κατιόντα)
Τα ιόντα των μεταλλών των Ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ, εκτός του Βε, προέρχονται από λοχυρές βάσεις και δεν είναι υδρολύσιμα δηλ. δεν σχηματίζουν όξινο χαρακτήρα (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})

Τα υπόλοιπα μεταλλικά κατιόντα, κατά κανόνα σχηματίζουν εφυδατωμένα ιόντα και συνήθως υδρολύονται δρώντας ως οξέα.



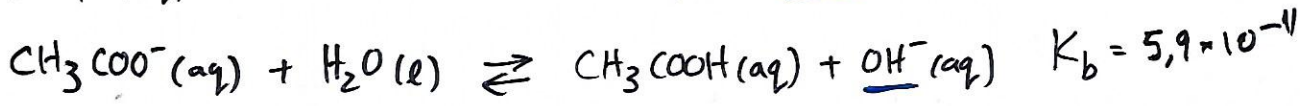
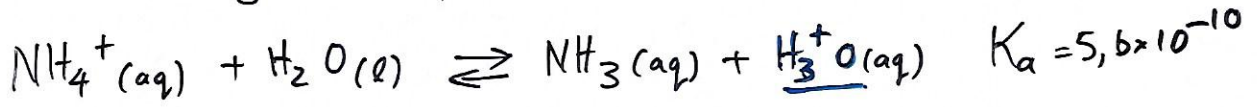
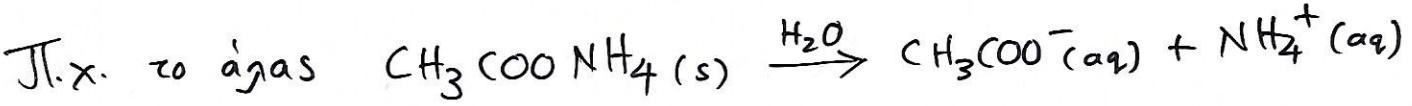
4. Άλας ασθενούς βάσης και ασθενούς οξέος (κατιόν) (ανιόν) : υδρολύεται και το κατιόν και το ανιόν.

Για την τιμή του pH (δηλ. όξινο, βασικό ή ουδέτερο) πρέπει να συγκριθούν οι K_a του κατιόντος με την K_b του ανιόντος.

Αν $K_a > K_b \Rightarrow [H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7,00$ όξινο

Αν $K_a < K_b \Rightarrow [H_3O^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7,00$ βασικό

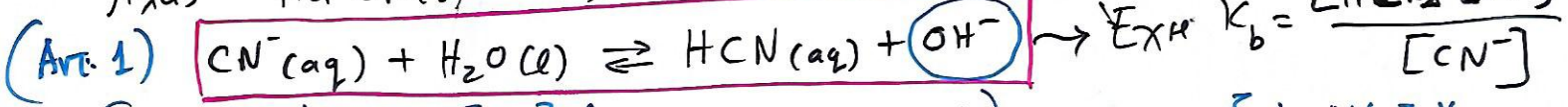
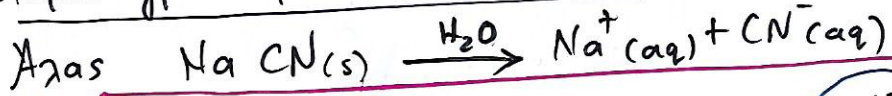
Αν $K_a = K_b \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 7,00$ ουδέτερο



Επειδή $K_a > K_b \rightarrow$ το διάλυμα αναμένεται να είναι όξινο.

Εύρεση pH διαλύματος άλατος

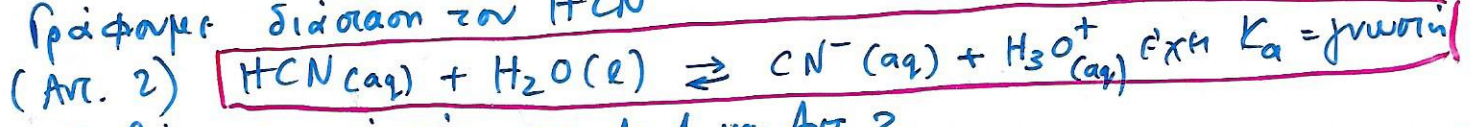
Παράδειγμα υδρολύσιμου ανιόντος



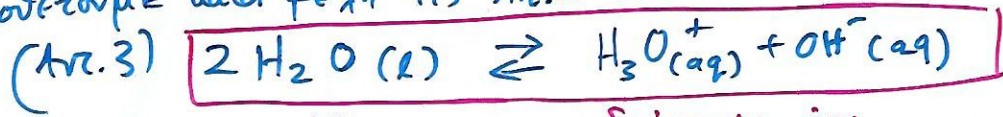
Για να βρούμε την $[OH^-]$ (και στη συνέχεια το pH) πρέπει να ξέρουμε την K_b της παραπάνω ισορροπίας λυσιμενίου της ασθενούς βάσης CN^-

Για το λόγο αυτό λαμβάνουμε υπόψη μας την γνωστή (μας δίνεται) K_a για τη διάσπαση του ασθενούς οξέος HCN του οποίου το CN^- είναι η ανυδρίσβαση.

Γράφουμε διάσπαση του HCN



Προσδίδουμε μαζί τέτοιες τις Αντ. 1 και Αντ. 2



Έχει $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

Γνωρίζουμε για το άθροισμα αντιδράσεων ότι $K_{ολ} = K_1 \cdot K_2 \rightarrow$

$K_w = K_a \cdot K_b$

Εύρεση της K_a αν ξέρουμε την K_b (υδρολύση κατιόντος)

Εύρεση της K_b αν ξέρουμε την K_a (υδρολύση ανιόντος)