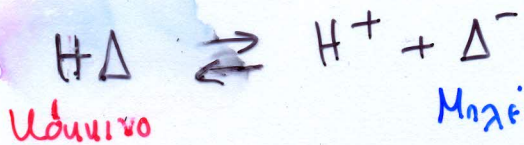


Σύνδεση προς Δίυκτη

(71)



Η περιοχή που αλλάζει χρώμα ο δείκτης εξαρτάται από το pK_{Δ} του δείκτη και είναι περίπου $pK_{\Delta} \pm 1$.

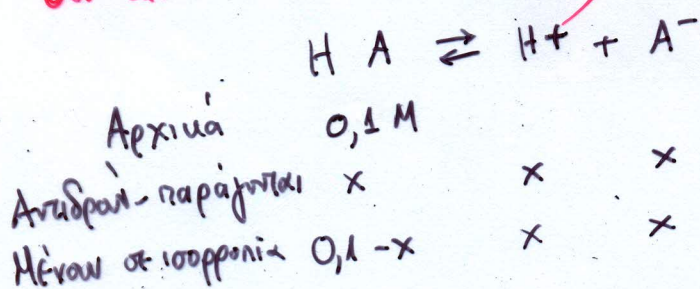
Αν $pH = pK_{\Delta} - 1$ ή ακόμα μικρότερο τότε επικρατεί η αδιάσπτη μορφή του δείκτη ($[\text{H}\Delta] \gg [\Delta^-]$) και το χρώμα είναι κόκκινο.

Αν $pH = pK_{\Delta} + 1$ ή ακόμα μεγαλύτερο τότε $[\Delta^-] \gg [\text{H}\Delta]$, δηλαδή η ισορροπία είναι προς τα δεξιά μετατοπισμένη \Rightarrow κυριαρχεί το χρώμα του Δ^- δηλ. το μπλε.

Εφαρμογή (Δείκτης - pH).

Ένα οξύ HA έχει $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$. Παρασκευάζουμε ένα διάλυμα του HA συγκέντρωσης 0,1 M. Πόσο είναι το pH του διαλύματος; Ρίχνουμε μέσα στο διάλυμα HA μια σταγόνα δείκτη HΔ που έχει $K_{\Delta} = 10^{-6}$ και του οποίου τα χρώματα είναι κίτρινο και μπλε για τα αδιάσπαστα και διασπασμένα μόρια αντίστοιχα. Τι χρώμα

θα αποκτήσει το διάλυμα;



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

Θεωρούμε $x \ll 0,1 \text{ M}$ επειδή $K_a \ll 1$

Ισχύς οξέων και βάσεων

Εξετάσουμε την σχετική ισχύ (κατά πόσο διστανται) οξέων και βάσεων σε υδατικά διαλύματα.

Υδροξυοξεία: $HF < \overbrace{HCl < HBr < HI}^{\text{Ισχυρά}}$
HCN: Υπεραισχύρως αδύνη
παρασθενή αδύνη
Ιονίζονται 100% (Διστανται)

Οξυγονοξεία: Πολύ αδύνη: $K_a < 10^{-7}$: Μορφή H_nXO_n
Π.χ. $HClO$: Υποχλωριώδες οξύ

Αδύνη: $K_a \approx 10^{-2}$: Μορφή H_nXO_{n+1}
Π.χ. ~~$HClO$~~ : Χλωριώδες $HClO_2$
 H_2SO_3 : Θειώδες
 H_3PO_4 : Φωσφορικό
 HNO_2 : Νιτρώδες
 CH_3COOH : Οξικό
 H_2CO_3 : Ανθρακικό

Ισχυρά: Μορφή H_nXO_{n+2}
Ιονίζονται πλήρως Π.χ. $HClO_3$: Χλωρικό
 H_2SO_4 : Θειικό
 HNO_3 : Νιτρικό

Αδύνη βάση: NH_4OH (NH_3): Βάση του αμμωνιακού αμμωνίου

Ισχυρή βάση: $NaOH$, $Ca(OH)_2$

Υδρόλυση

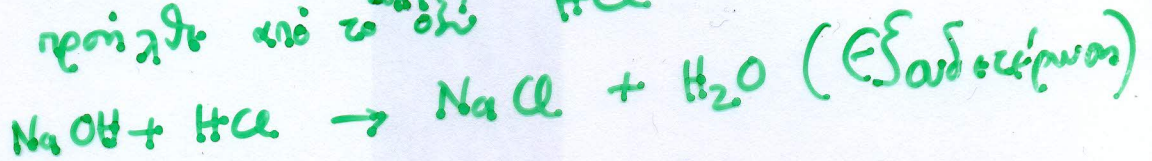
Υδρόλυση ονομάζουμε την αντίδραση των ιόντων ενός άλατος με το νερό (H_2O).

Ένα άλας "έχει" ένα θετικό και ένα αρνητικό ιόν.



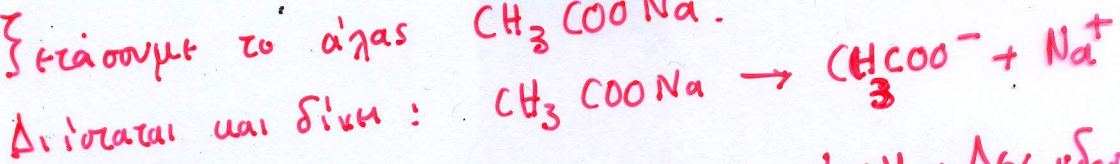
Το Na^+ προέρχεται από την ^{ισχυρή} βάση $NaOH$

Το Cl^- προέρχεται από το ^{ισχυρό} οξύ HCl



Τα ιόντα Na^+ και Cl^- επειδή και τα δύο προέρχονται από ισχυρούς ηλεκτρολύτες (βάσεις-οξέα) δεν αντιδρούν με το νερό, δηλαδή δεν υδρολύονται

Ας εξετάσουμε το άλας CH_3COONa .

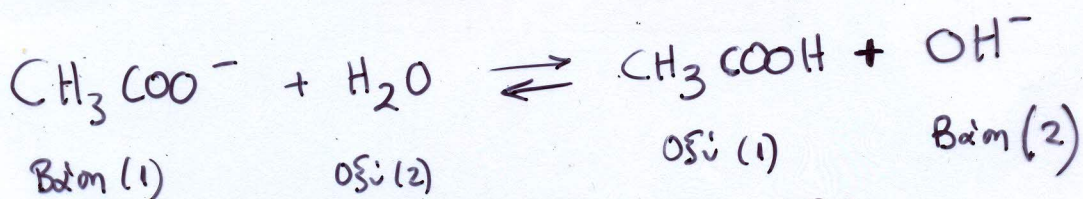


Το κατιόν Na^+ προέρχεται από την ισχυρή βάση $NaOH$ + Δεν υδρολύεται

Το ανιόν CH_3COO^- προέρχεται από το ασθενή οξύ CH_3COOH →

→ Άρα το CH_3COO^- υδρολύεται δηλαδή

αντιδρά με το H_2O .



Άρα το διάλυμα CH_3COONa είναι βασικό γιατί η υδρόλυση του CH_3COO^- δίνει OH^- . Άρα έχει $pH > 7$



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow$$

$$K_h = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] \Rightarrow \boxed{K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}}$$

Σταθερά υδρόλυσης K_h
(1)

Ομοίως ότι $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+)$

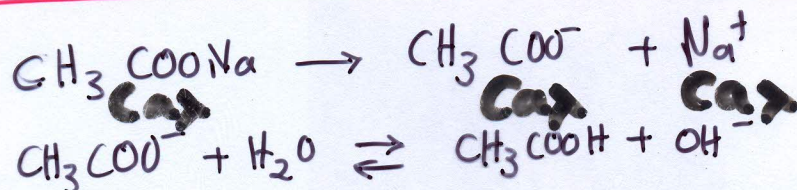
$$\rightarrow \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \boxed{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} \quad (2)$$

Αντικαθιστούμε την (2) στην (1) και έχουμε:

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_a} = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow \boxed{K_h = \frac{K_w}{K_a}}$$

Άρα αν μας δίνεται η K_a του οξέος μπορούμε να υπολογίσουμε την K_h .

Υπολογισμός pH διαλύματος CH_3COONa συγκέντρωσης $C_{\text{αλ}}$.



$C_{\text{αλ}}$			
x		x	x
$C_{\text{αλ}} - x$		x	x

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{C_{\text{αλ}} - x} \approx \frac{x^2}{C_{\text{αλ}}}$$

Σύνδεση των υπολογισμών pH διαλ. CH_3COONa συγκ/σης $C_{a\lambda}$

76

$$K_h = \frac{x^2}{C_{a\lambda}} \Rightarrow \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{C_{a\lambda}} \Rightarrow x^2 = \frac{C_{a\lambda} \cdot K_w}{K_a} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = \left(\frac{C_{a\lambda} \cdot K_w}{K_a} \right)^{1/2} = [\text{OH}^-].$$

$$\text{Όμως } [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\Rightarrow \sqrt{\frac{C_{a\lambda} \cdot K_w}{K_a}} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{H}^+]}{K_w} = \sqrt{\frac{K_a}{C_{a\lambda} \cdot K_w}} \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_w \sqrt{K_a}}{\sqrt{C_{a\lambda} \cdot K_w}} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{C_{a\lambda}}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \log [\text{H}^+] = \log \left(\frac{K_a K_w}{C_{a\lambda}} \right)^{1/2} = \frac{1}{2} \log \frac{K_a K_w}{C_{a\lambda}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \log [\text{H}^+] = \frac{1}{2} (\log K_a + \log K_w - \log C_{a\lambda}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\log [\text{H}^+] = \frac{1}{2} (-\log K_a - \log K_w + \log C_{a\lambda}) =$$
$$= \frac{1}{2} (pK_a + pK_w + \log C_{a\lambda}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a + 14 + \log C_{a\lambda})}$$

Έτσι ~~είναι~~ ένα διάλυμα 0,15M CH_3COONa έχει pH 8,96

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a + 14 + \log 0,15)$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

CH_3COOH

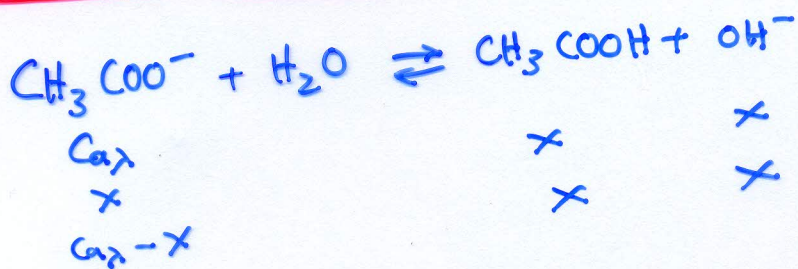
$$pK_a = -\log(1,8 \cdot 10^{-5})$$

$$= -\log 1,8 + 5 = 4,74$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (4,74 + 14 + 0,82) = 8,96$$

Βαθμός υδρόλυσης, α_h

77)



$$\alpha_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ υδρολυμένα}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{ συνολικά διαλυμένα}} = \frac{x}{c_{\text{αλ}}}$$

Είδαμε ότι $x^2 = \frac{c_{\text{αλ}} \cdot K_w}{K_a} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{c_{\text{αλ}} \cdot K_w}{K_a}} = \sqrt{\frac{0,15 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}}} \text{ M}$

$$\Rightarrow x = \sqrt{0,083 \cdot 10^{-9}} \text{ M} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-11}} \text{ M} \Rightarrow x = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Άρα $\alpha_h = \frac{9,1 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{0,15 \text{ M}} = 6,09 \cdot 10^{-5} \rightarrow \alpha_h \% = 6,09 \cdot 10^{-3} \% = \underline{\underline{0,0061 \%}}$

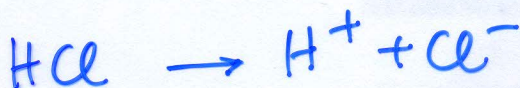
Γενικά $\alpha_h = \frac{[\text{Υδρολυμένο ιόν}]}{[\text{Συνολικά Διαλυμένο ιόν}]}$

Εφαρμογές υπολογισμού pH

- 1) Υπολογίστε το pH (α) ^{υδατικού} διαλύματος HCl $10^{-3}M$ και (β) ^{υδατικού} διαλύματος $Ba(OH)_2$ $0,02M$.

HCl: Ισχυρό οξύ (Πλήρης διάσταση)

$Ba(OH)_2$: Ισχυρή βάση (-H -H)



Αρχικά $10^{-3}M$

Αντ.-αντφ. 10^{-3}

Μείναν 0

10^{-3}

10^{-3}

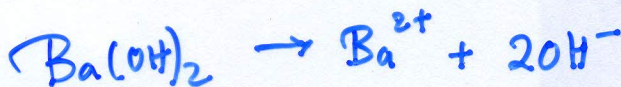
10^{-3}

10^{-3}

$$[H^+] = 10^{-3}M \rightarrow$$

$$\Rightarrow \log[H^+] = -3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\log[H^+] = 3 \Rightarrow pH = 3$$



0,02 M

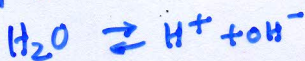
0,02M

2.0,02M

$$[OH^-] = 0,04M \rightarrow pOH = -\log 0,04 = 1,40 \rightarrow$$

$$\rightarrow pOH = 1,4 \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 1,4 = 12,60$$

Προσέξτε το ερώτημα: Δεν χάσαμε ποτέ τον ιονισμό του νερού



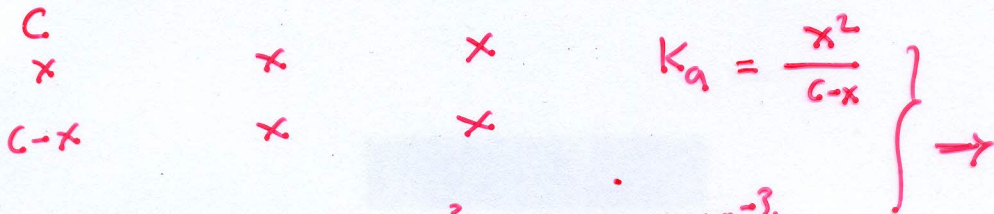
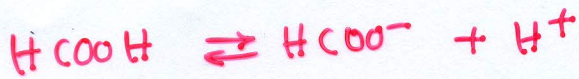
Η αγνόηση αυτή δικαιολογείται γιατί οι συγκεντρώσεις $[H^+]$ και $[OH^-]$ από τη διάσταση του νερού είναι $10^{-7}M$ δηλ. πολύ μικρότερες από τα $10^{-3}M$ και τα $0,04M$.

2) Ποια είναι η συγκέντρωση HCOOH (φορμικό οξύ) που

79

διαλύεται για να δώσει ένα διάλυμα με $\text{pH} = 3$;

Δίνεται $K_a = 10^{-4}$.



$$\text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow x = 10^{-3} \text{ M}$$

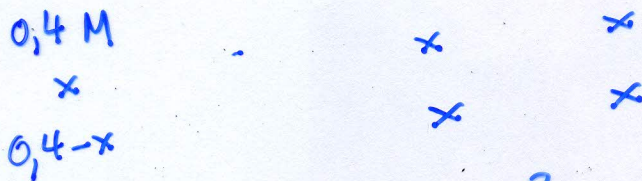
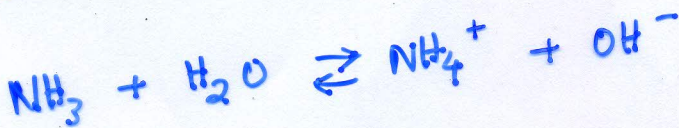
$$\Rightarrow 10^{-4} = \frac{10^{-6}}{C - 10^{-3}} \Rightarrow 10^{-4} \cdot C - 10^{-7} = 10^{-6} \Rightarrow 10^{-4} C = 10^{-6} + 10^{-7} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 10^{-4} C = 10^{-6} + 0,1 \cdot 10^{-6} = 1,1 \cdot 10^{-6} \Rightarrow C = 1,1 \cdot \frac{10^{-6}}{10^{-4}} \text{ M} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{C = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

3) Ποια είναι το pH ενός ^{δακτυλίου} διαλύματος NH_3 0,4 M;

Δίνεται $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{0,4 - x} = \frac{x^2}{0,4} \Rightarrow x = \sqrt{0,4 \cdot K_b}$$

$$\Rightarrow x = \sqrt{7,2 \cdot 10^{-6}} \text{ M} \Rightarrow x = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{Άρα } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (2,7 \cdot 10^{-3}) = 2,57$$

$$\text{Άρα } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2,57 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 11,43}$$

Συνέχεια στην υδρόλυση αλάτων

Άλατα που προέρχονται από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση



Το NH_4^+ προέρχεται από την ασθενή βάση NH_4OH άρα υδραγνίζεται

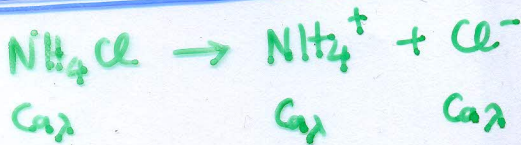
Το Cl^- προέρχεται από το ισχυρό οξύ HCl άρα δεν υδραγνίζεται.

Υδρόλυση NH_4^+



Άρα παράγονται H^+ \Rightarrow Το διάλυμα NH_4Cl είναι όξινο.

Υπολογισμός pH ^{υδατικού} διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης $C_{\alpha\lambda}$



$C_{\alpha\lambda}$
x

x x

$C_{\alpha\lambda} - x$

x x

$$K_h = \frac{x^2}{C_{\alpha\lambda} - x} \approx \frac{x^2}{C_{\alpha\lambda}}$$

Μας δίνεται η K_b (σταθερά διάστασης της βάσης NH_4OH)

και γνωρίζουμε ότι $K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{C_{\alpha\lambda}}$

Άρα $\frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{C_{\alpha\lambda}}$

όμως $x = [\text{H}^+]$

και $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{10^{-14}}{K_b} &= \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\alpha\lambda}} \Rightarrow \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+]^2 = C_{\alpha\lambda} \frac{10^{-14}}{K_b} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = \left(C_{\alpha\lambda} \frac{10^{-14}}{K_b} \right)^{1/2} \Rightarrow \log[\text{H}^+] = \frac{1}{2} (\log C_{\alpha\lambda} - 14 - \log K_b) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\log[\text{H}^+] = \frac{1}{2} (-\log C_{\alpha\lambda} + 14 + \log K_b)$$