

# ΟΞΕΑ & ΒΑΣΕΙΣ - ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

## ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Διάλυμα ονομάζεται ένα ομογενές μείγμα από δύο ή και περισσότερες χημικές ενώσεις στο οποίο όλα τα σωματίδια βρίσκονται υπό την μορφή μορίων ή ιόντων. Τα κυριότερα στοιχεία ενός διαλύματος είναι:

- **Ο διαλύτης**, είναι η ένωση με την μεγαλύτερη συγκέντρωση (συνήθως το νερό).
- **Η διαλυμένη ουσία**, η ένωση (ή ενώσεις) με μικρότερες συγκεντρώσεις.

Χρήσιμη μονάδα **συγκέντρωσης (C)** για τα υπό μελέτη διαλύματα είναι η **μοριακότητα κατά όγκο M (Molarity)** η οποία μας δείχνει πόσα mol διαλυμένης ουσίας υπάρχουν ανά L διαλύματος

$$C = \frac{n}{V}$$

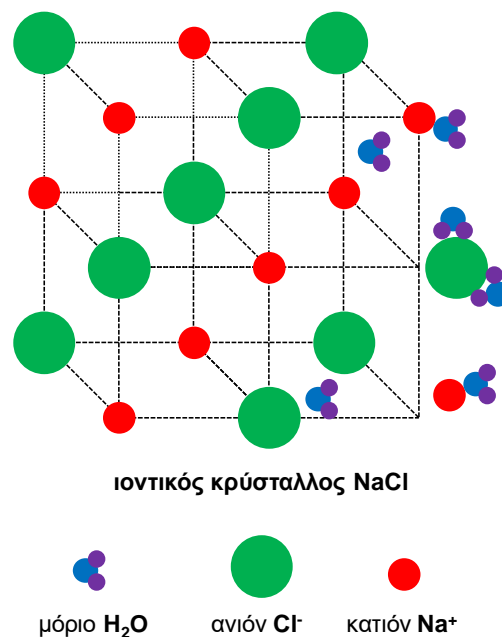
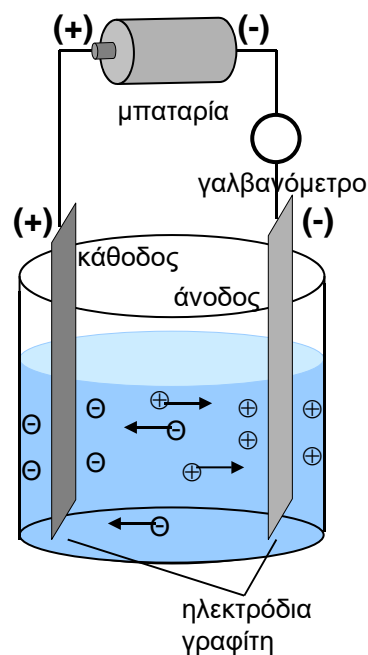
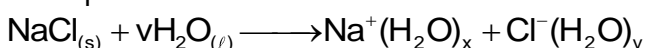
## ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ - ΔΙΑΣΤΑΣΗ – ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ

**Ηλεκτρολύτες** ονομάζονται οι χημικές ενώσεις των οποίων τα υδατικά διαλύματα είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, δηλαδή επιτρέπουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος με ταυτόχρονη αλλοίωση της μορφής τους. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών οφείλεται στην διάσπαση (ή ιοντισμό) των υδατικών διαλυμάτων των χημικών ενώσεων σε ιόντα (ανιόντα και κατιόντα). Στους ηλεκτρολύτες ανήκουν τα οξέα, οι βάσεις και τα άλατα.

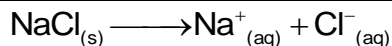
Ηλεκτρολυτική διάσπαση ονομάζεται το φαινόμενο της διάσπασης των ηλεκτρολυτών σε αντίθετα φορτισμένα ιόντα, όταν αυτοί βρεθούν σε υδατικό διάλυμα. Η διάσπαση των ηλεκτρολυτών οφείλεται καθαρά στο γεγονός ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί στο μόριο του νερού είναι πολικοί, δηλαδή το μόριο του νερού συμπεριφέρεται σαν δίπολο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το μόριο του νερού να παρεμβάλλεται μεταξύ των ιόντων της διαλυμένης ουσίας με τον "αρνητικό του πόλο" ( $O^{2-}$ ) να "προσκολλάται" στο θετικό ιόν και τον "θετικό πόλο" ( $H^+$ ) στο αρνητικό. Με αυτή τη διαδικασία εξασθενούν οι δυνάμεις μεταξύ των ιόντων με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους στο διάλυμα.

Αν μέσα στο διάλυμα τοποθετήσουμε δύο ηλεκτρόδια, τα οποία είναι συνδεδεμένα με πηγή συνεχούς ρεύματος (όπως φαίνεται στο σχήμα), θα παρατηρηθεί μετακίνηση των θετικών ιόντων (κατιόντων) προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και των αρνητικών ιόντων (ανιόντων) προς το θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Η κίνηση αυτή των φορτίων ισοδυναμεί με ρεύμα το οποίο έχουμε τη δυνατότητα να μετρήσουμε με τη χρήση ενός γαλβανόμετρου. Το φαινόμενο αυτό της διόδου του ρεύματος μέσα από το διάλυμα του ηλεκτρολύτη ονομάζεται **ηλεκτρόλυση**. Τα ιόντα φτάνοντας στα ηλεκτρόδια αποβάλλουν ή δέχονται ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να μετατρέπονται σε ουδέτερα σώματα.

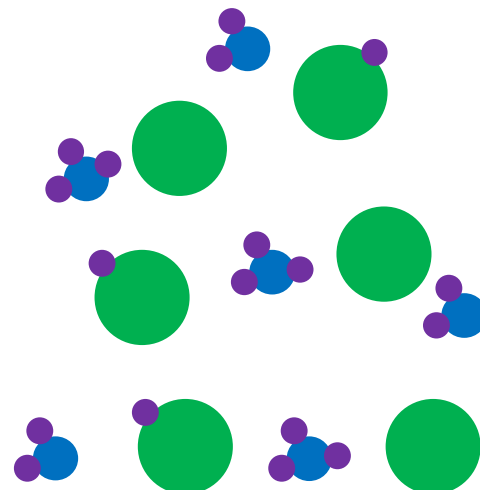
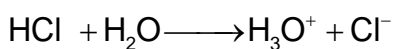
**Ηλεκτρολυτική διάσπαση** ονομάζεται η διαδικασία εμφάνισης ιόντων όταν μια **ετεροπολική (ιοντική) ένωση** διαλύεται στο νερό. Κατά την διαδικασία διάσπασης η ετεροπολική (ιοντική) ένωση διίστανται στα ιόντα που την απαρτίζουν. **Ετεροπολικές ενώσεις είναι τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων** ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$  κ.τ.λ.). Στο διπλανό σχήμα φαίνεται η ηλεκτρολυτική διάσπαση του  $NaCl$  στο νερό.



ή πιο απλά:



**Ιοντισμός** ονομάζεται η διαδικασία εμφάνισης ιόντων όταν μια **ομοιοπολική (μοριακή) ένωση** διαλύεται στο νερό. **Ομοιοπολικές (μοριακές) ενώσεις είναι τα οξέα** (της μορφής  $\text{H}_x\text{A}$ ) και **όσες βάσεις δεν είναι ετεροπολικές (ιοντικές)** π.χ. η  $\text{NH}_3$  και οι αμίνες  $\text{R-NH}_2$ . Στο διπλανό σχήμα φαίνεται ο ιοντισμός του  $\text{HCl}$  στο νερό η οποία ονομάζεται και **αντίδραση ιοντισμού**.



μόριο  $\text{H}_2\text{O}$     μόριο  $\text{HCl}$     οξώνιο  $\text{H}_3\text{O}^+$      $\text{Cl}^-$

### ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ

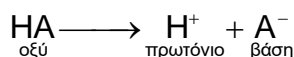
Σύμφωνα με τη θεωρία του **Arrhenius**:

**Οξέα** ονομάζονται οι υδρογονούχες ενώσεις οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίστανται και δίνουν **κατιόντα υδρογόνου ( $\text{H}^+$ )**.

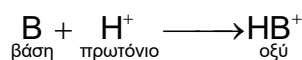
Αντίστοιχα, **βάσεις** ονομάζονται οι ενώσεις οι οποίες όταν διαλυθούν στο νερό δίστανται και δίνουν **ανιόντα υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ )**.

Σύμφωνα με τη θεωρία των **Bronsted – Lowry**:

**Οξύ** ονομάζεται η ένωση η οποία μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια σε διάλυμα αυτής.



**Βάση** ονομάζεται η ένωση η οποία μπορεί να πάρει ένα ή περισσότερα πρωτόνια σε διάλυμα αυτής.



Τα ζευγάρια  $\text{HA}$ ,  $\text{A}^-$  και  $\text{B}$ ,  $\text{HB}^+$  ονομάζονται **συζυγή ζευγάρια** και πιο συγκεκριμένα η  $\text{A}^-$  είναι η συζυγής βάση του οξέος  $\text{HA}$  και το  $\text{HB}^+$  το συζυγές οξύ της βάσης  $\text{B}$ .

Παραδείγματα:



Η βάση 1 είναι συζυγής του οξέος 1 και το οξύ 2 είναι συζυγές της βάσης 2.



Το οξύ 1 είναι συζυγές της βάσης 1 και η βάση 2 είναι συζυγής του οξέως 2.

### Διαφορές μεταξύ θεωρίας Arrhenius και Bronsted-Lowry

- Υπάρχουν ουσίες όπως το  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HS}^-$  που άλλοτε συμπεριφέρονται ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις και ονομάζονται **αμφιπρωτικές** ή **αμφολύτες**.
- Ως οξέα ή βάσεις συμπεριφέρονται ουσίες που μπορεί να είναι μόρια ή ιόντα π.χ.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4^+$ .
- Ο όξινος ή βασικός χαρακτήρας μιας ουσίας μπορεί να εκδηλωθεί σε οποιοδήποτε διαλύτη και όχι μόνο στο νερό.

Τα οξέα ανάλογα με τον αριθμό των κατιόντων  $\text{H}^+$  που δίνει το μόριό τους κατά τον ιοντισμό τους διακρίνονται σε:

- **μονοπρωτικά** (ή μονοβασικά), π.χ.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$
- **διπρωτικά** (ή διβασικά), π.χ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$
- **τριπρωτικά** (ή τριβασικά), π.χ.  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Τα οξέα ανάλογα με το αν η διάστασή τους είναι πλήρης ή μερική διακρίνονται σε:

- **ισχυρά** (πλήρης ιοντισμός), **HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>** και το **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** στον 1<sup>ο</sup> ιοντισμό του.
- **ασθενή** (μερικός ιοντισμός), π.χ. HCN, HF, H<sub>2</sub>S, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και όλα τα οργανικά οξέα HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH κ.τ.λ..

Οι βάσεις ανάλογα με το αν η διάστασή τους είναι πλήρης ή μερική διακρίνονται σε:

- **ισχυρές** (πλήρης διάσταση), οι περισσότερες ανόργανες βάσεις (κυρίως τα υδροξείδια των δραστικών μετάλλων π.χ. NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> κ.τ.λ.
- **ασθενείς** (μερική διάσταση), η NH<sub>3</sub> και οι οργανικές βάσεις όπως οι αμίνες R-NH<sub>2</sub>.

Η αντίδραση οξέως και βάσης ονομάζεται **πρωτολυτική αντίδραση**.

### **ΒΑΘΜΟΣ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ ή ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ**

Βαθμός διάστασης ή ιοντισμού α ονομάζεται το πηλίκο της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη που έχει ιοντισθεί x, προς την αρχική του συγκέντρωση C:

$$\alpha = \frac{x}{C} \quad \text{καθαρός αριθμός με } 0 < \alpha \leq 1$$

Όσο ο α πλησιάζει την μονάδα τόσο πιο ισχυρός είναι ο ηλεκτρολύτης.

Ο βαθμός διάστασης ή ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τα εξής:

- φύση του ηλεκτρολύτη
- θερμοκρασία (με αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει ο α)
- φύση διαλύτη
- συγκέντρωση διαλύματος (με αύξηση της συγκέντρωσης, ελαττώνεται ο α)
- επίδραση κοινού ιόντος (ελαττώνεται το x άρα ελαττώνεται ο α).

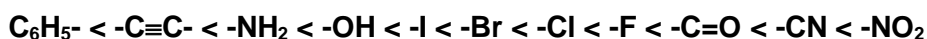
### **ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ – ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ**

Αν ένας ηλεκτρολύτης είναι οξύ της μορφής H<sub>x</sub>A (όπου A ένα στοιχείο), η ισχύς του εξαρτάται από:

- **την ηλεκτραρνητικότητα του A:** όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το στοιχείο A τόσο πιο ισχυρά έλκει το κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού με συνέπεια να είναι πιο εύκολη η αποβολή του H. Συνεπώς κατά μήκος μιας περιόδου του Π.Π. η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά π.χ. το HCl είναι ισχυρότερο του H<sub>2</sub>S. Το αντίθετο ισχύει για τις βάσεις, από δεξιά προς τα αριστερά αυξάνει ο βασικός χαρακτήρας π.χ. η NH<sub>3</sub> είναι βασικότερη του H<sub>2</sub>O.
- **το μέγεθος του ατόμου A:** όσο πιο μεγάλο σε διαστάσεις είναι το άτομο τόσο ευκολότερα αποσπάται το H ή τόσο δυσκολότερα προσλαμβάνεται. Το μέγεθος του ατόμου υπερισχύει της ηλεκτραρνητικότητας με αποτέλεσμα κατά μήκος μιας ομάδας του Π.Π. η ισχύς των οξέων να αυξάνει από πάνω προς τα κάτω (σε αντίθεση με την ηλεκτραρνητικότητα) π.χ. το HI να είναι ισχυρότερο οξύ από το HCl παρόλο που το Cl είναι ηλεκτραρνητικότερο του I. Για τις βάσεις ισχύει το αντίστροφο π.χ. η NH<sub>3</sub> είναι ισχυρότερη βάση της PH<sub>3</sub>.

Στην περίπτωση που η μορφή του οξέως είναι πιο πολύπλοκη όπως είναι τα οξυγονούχα οξέα της μορφής H<sub>x</sub>ΣO<sub>y</sub> ή είναι οργανικό οξύ τότε την ισχύ του την καθορίζει το επαγωγικό φαινόμενο I (inductive). Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων ενός ομοιοπολικού δεσμού λόγω της γειννίας ενός από τα άτομα που συμμετέχουν στο δεσμό με το H (π.χ. του Σ) με κάποιο άτομο ή ομάδα ατόμων που ονομάζονται **υποκαταστάτες**.

Αν ο υποκαταστάτης είναι ηλεκτραρνητικός δηλαδή έλκει τα ηλεκτρόνια προς το μέρος του το **επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται -I** και όσο περισσότερο είναι ηλεκτραρνητικός τόσο πιο ηλεκτραρνητικό καθίσταται το στοιχείο Σ και άρα ενισχύεται η ισχύς των οξέων (ευνοείται η απόσπαση του H). Η σειρά αύξησης της ηλεκτραρνητικότητας των υποκαταστατών είναι η ακόλουθη:

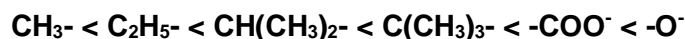


|

Για παράδειγμα:

- το  $\text{HClO}_3$  είναι ισχυρότερο οξύ από το  $\text{HBrO}_3$ , γιατί το Cl είναι ηλεκτραρνητικότερο του Br,
- το  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  ισχυρότερο του  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το H και καθιστά λόγω επαγωγικού φαινομένου I τον C του COOH πιο ηλεκτραρνητικό από την αντίστοιχο C στην ένωση  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ισχυρότερο του  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , γιατί τα περισσότερα O στο  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καθιστούν το S πιο ηλεκτραρνητικό από το S στο  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

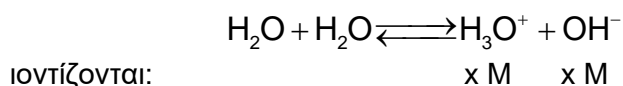
Αν ο υποκαταστάτης είναι ηλεκτροθετικός, δηλαδή απωθεί τα ηλεκτρόνια, το **επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται +I** και όσο περισσότερο είναι ηλεκτροθετικός τόσο ενισχύεται η ισχύς των βάσεων (ευνοείται η έλξη του H). Η σειρά αύξησης της ηλεκτροθετικότητας των υποκαταστατών είναι η ακόλουθη:



Για παράδειγμα η  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  είναι ισχυρότερη βάση της  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  και αυτή ισχυρότερη από την  $\text{NH}_3$ , γιατί το  $(\text{CH}_3)_2^-$  καθιστά το N πιο ηλεκτροθετικό από ότι το  $\text{CH}_3^-$  και αυτό με τη σειρά του το N πιο ηλεκτροθετικό από ότι στην  $\text{NH}_3$ .

### ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ $\text{H}_2\text{O}$ – pH & pOH

Το καθαρό νερό ιοντίζεται ελάχιστα σύμφωνα με την αντίδραση:



Η σταθερά (ισορροπίας) ιοντισμού της παραπάνω αντίδρασης είναι:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow \boxed{K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}$$

όπου  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w$  η σταθερά ιοντισμού του νερού με  $[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,5\text{M}$  η συγκέντρωση του νερού η οποία είναι σταθερή (πυκνότητα σταθερή =  $1\text{Kg/L}$ ).

Στους  $25^\circ\text{C}$  έχουμε  $K_w = 10^{-14}$ , οπότε για **κάθε** υδατικό διάλυμα ισχύει:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Στο καθαρό νερό ισχύει:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{M}$

**Όξινα διαλύματα:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}\text{M}$  και  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}\text{M}$

**Βασικά διαλύματα:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}\text{M}$  και  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}\text{M}$

**Ουδέτερα διαλύματα:**  $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 10^{-7}\text{M}$  και  $[\text{OH}^-] \approx 10^{-7}\text{M}$

Το pH ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  σε ένα υδατικό διάλυμα:

$$\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Το pOH ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{OH}^-$  σε ένα υδατικό διάλυμα:

$$\boxed{\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]}$$

Είναι προφανές ότι για κάθε υδατικό διάλυμα στους  $25^\circ\text{C}$  ισχύει:

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14}$$

Συνεπώς:

**Όξινα διαλύματα:**  $pH < 7$  και  $pOH > 7$

**Βασικά διαλύματα:**  $pH > 7$  και  $pOH < 7$

**Ουδέτερα διαλύματα:**  $pH \approx 7$  και  $pOH \approx 7$

**Παρατήρηση:** Οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι **ενδόθερμες**. Αυτό σημαίνει ότι σε θερμοκρασία  $>25^\circ C$  η ιοντική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά δηλαδή η  $K_w$  μεγαλώνει με αποτέλεσμα  $pH+pOH < 14$ .

### ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ-ΒΑΣΕΩΝ

Διάσταση ασθενούς οξέως:  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

Η σταθερά ισορροπίας για την παραπάνω αντίδραση είναι:

$$K = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]} \Leftrightarrow K \cdot [H_2O] = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Leftrightarrow K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

όπου  $K_a = K[H_2O]$  η σταθερά ιοντισμού που αντιστοιχεί στο ασθενές οξύ HA.

Διάσταση ασθενούς βάσης:  $B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-$

Κατά ανάλογο τρόπο η σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης B είναι:

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

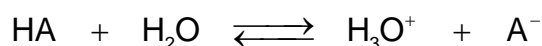
Οι σταθερές  $K_a$  και  $K_b$  καθορίζουν την ισχύ των οξέων και των βάσεων αντίστοιχα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή τους, τόσο ισχυρότερος είναι ο ηλεκτρολύτης.

Η σταθερές ιοντισμού  $K_a$  και  $K_b$  εξαρτώνται από:

- τη θερμοκρασία
- τη φύση του διαλύτη
- τη φύση του ηλεκτρολύτη

### ΝΟΜΟΣ ΑΡΑΙΩΣΗΣ ΤΟΥ OSTWALD

Κατά τον ιοντισμό ενός ασθενούς οξέως HA συγκέντρωσης C και βαθμού ιοντισμού α, έχουμε:



αρχικά ιοντίζονται παράγονται ισορροπία	C		
	αC (ή x)		
		αC (ή x)	αC (ή x)
	C(1-α) (ή C-x)	αC (ή x)	αC (ή x)

Συνεπώς:  $K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow K_a = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} \Rightarrow K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$  ή  $K_a = \frac{x^2}{C-x}$

Αντίστοιχα για ασθενής βάση B ισχύει:

$$K_b = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$
 ή  $K_b = \frac{x^2}{C-x}$

**Παρατήρηση:** Προσεγγίσεις:

- $\alpha \leq 0,1$ , τότε  $1-\alpha \approx 1$
- ή  $\frac{K_a}{C} \leq 0,01$ , τότε  $C-x \approx C$

οπότε οι παραπάνω σχέσεις παίρνουν την μορφή:

$$K_a = \alpha^2 C \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad \text{ή} \quad K_a = \frac{x^2}{C} \Leftrightarrow x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a C}$$

$$K_b = \alpha^2 C \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad \text{ή} \quad K_b = \frac{x^2}{C} \Leftrightarrow x = [OH^-] = \sqrt{K_b C}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις γίνεται φανερό ότι:

- ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του, **όσο μικραίνει η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη** π.χ. σε μια αραιώση **ο βαθμός ιοντισμού του αυξάνεται**.
- Η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη περιγράφεται από τη σταθερά ιοντισμού του (και όχι από το βαθμό ιοντισμού, ο οποίος εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του) και **όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ιοντισμού, τόσο ισχυρότερος είναι ο ηλεκτρολύτης**.
- Όταν οι σταθερές ιοντισμού για έναν ηλεκτρολύτη λαμβάνουν πολύ μικρές τιμές ( $<10^{-15}$ ) τότε πρακτικά δεν έχουμε ιοντισμό. Για μεγάλες σταθερές ιοντισμού ( $>10$ ) ο ιοντισμός θεωρείται πλήρης.

### Αραίωση διαλύματος

Γενικά στην αραιώση ενός αρχικού διαλύματος όγκου  $V_1$  και συγκέντρωσης  $C_1$  στο οποίο προστίθεται όγκος  $V$  νερού ισχύει ότι ο αριθμός των mol της διαλυμένης ουσίας παραμένει σταθερός, συνεπώς:

$$n_1 = n_2 \Leftrightarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

όπου  $C_2$  η τελική συγκέντρωση του διαλύματος και  $V_2 = V_1 + V$  ο τελικός όγκος του τελικού διαλύματος.

### Προσθήκη διαλυμένης ουσίας

Σε διαλύματα όγκου  $V_1$  μιας διαλυμένης ουσίας συγκέντρωσης  $C_1$  είναι δυνατόν να προστεθεί επιπλέον διαλυμένη ουσία είτε σε στερεή μορφή, είτε σε αέρια είτε υπό τη μορφή διαλύματος. Σε κάθε περίπτωση αλλάζει η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας σε  $C$ .

- Αν είναι σε στερεή μορφή και μας δίνεται η μάζα  $m$  που προστίθεται τότε:

$$C = \frac{n_{\text{αρχ}} + n_{\text{προστέθηκαν}}}{V} \quad \text{με} \quad n_{\text{αρχ}} = C_1 V_1 \quad \text{και} \quad n_{\text{προστέθηκαν}} = \frac{m}{M_r}$$

- Αν είναι σε αέρια μορφή και μας δίνεται ο όγκος  $V'$  που προστίθεται σε STP τότε:

$$C = \frac{n_{\text{αρχ}} + n_{\text{προστέθηκαν}}}{V} \quad \text{με} \quad n_{\text{αρχ}} = C_1 V_1 \quad \text{και} \quad n_{\text{προστέθηκαν}} = \frac{V'}{22,4(L)}$$

- Αν αναμειξουμε το διάλυμα όγκου  $V_1$  και συγκέντρωσης  $C_1$  με διάλυμα όγκου  $V_2$  και συγκέντρωσης  $C_2$  ίδιου ηλεκτρολύτη τότε προκύπτει διάλυμα όγκου  $V$  και συγκέντρωσης  $C$  του ηλεκτρολύτη όπου ισχύει:

$$n_{\text{τελ}} = n_1 + n_2 \Leftrightarrow C \cdot V = C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2$$

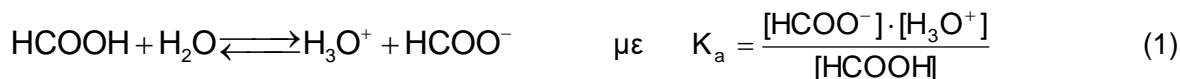
όπου  $V = V_1 + V_2$  ο τελικός όγκος του διαλύματος. Επίσης θα ισχύει:

$$C_1 < C < C_2 \quad \text{αν} \quad C_1 < C_2 \quad \text{ή} \quad C_2 < C < C_1 \quad \text{αν} \quad C_2 < C_1$$

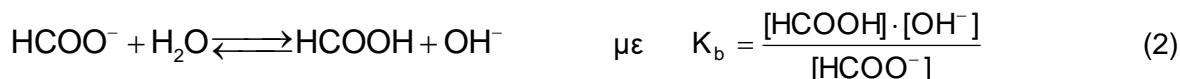
### ΣΧΕΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ $K_a$ ΚΑΙ $K_b$ (ΥΔΡΟΛΥΣΗ)

Έστω το συζυγές ζεύγος οξέως-βάσεως  $\text{HCOOH} - \text{HCOO}^-$ .

Αν η σταθερά ιοντισμού του οξέως είναι  $K_a$ , τότε:



Αν η σταθερά ιοντισμού της βάσεως είναι  $K_b$ , τότε:



Από (1) και (2) με πολλαπλασιασμό έχουμε:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{HCOO}^-]} \Rightarrow K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow$$

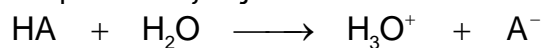
$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}} \quad \text{ή} \quad \boxed{\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14} \quad \text{στους } 25^\circ\text{C}$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ (μεγάλη τάση αποβολής  $\text{H}^+$ ) τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση (μικρή τάση πρόσληψης  $\text{H}^+$ ). Αν ένας ηλεκτρολύτης είναι ισχυρός (πλήρης ιοντισμός-διάσταση) τότε το συζυγές του ζεύγος είναι πολύ ασθενές και πρακτικά δεν υδρολύεται.

### Υπολογισμός του pH (ή pOH) διαλύματος μιας διαλυμένης ουσίας

➤ **Διάλυμα ισχυρού οξέως συγκέντρωσης C:**

Γράφουμε την εξίσωση του ιοντισμού του οξέως:

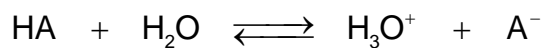


αρχικά	C		
τελικά		C	C

$$\text{pH} = -\log C \quad \text{με} \quad \text{pH} < 7 \quad (25^\circ\text{C})$$

➤ **Διάλυμα ασθενούς οξέως συγκέντρωσης C:**

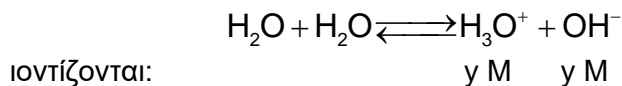
Γράφουμε την εξίσωση του ιοντισμού του οξέως:



αρχικά	C		
ιοντίζονται	$\alpha C$ (ή x)		
παράγονται		$\alpha C$ (ή x)	$\alpha C$ (ή x)
ιοντική ισορ.	$C(1-\alpha)$ (ή C-x)	$\alpha C$ (ή x)	$\alpha C$ (ή x)

$$\text{pH} = -\log x \quad \text{ή} \quad \text{pH} = -\log(\alpha C) \quad \text{με} \quad \text{pH} < 7 \quad (25^\circ\text{C})$$

**Παρατήρηση:** Στην περίπτωση που  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-6}\text{M}$  είμαστε υποχρεωμένοι να λάβουμε υπόψη μας και τον ιοντισμό του νερού που ούτως ή αλλιώς πραγματοποιείται σε μικρό ποσοστό σε κάθε υδατικό διάλυμα (στο καθαρό νερό  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{M}$ ). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η ιοντική ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά οπότε η συγκέντρωση των οξωνίων από τον ιοντισμό του νερού είναι πολύ μικρή  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}\text{M}$  και άρα είναι αμελητέα σε σχέση με την αντίστοιχη από το οξύ. Συνεπώς:



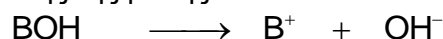
με:  $\text{pH} = -\log(\text{C} + y)$  για ισχυρά οξέα και  $\text{pH} = -\log(x + y)$  για ασθενή

όπου το  $y$  υπολογίζεται από τη σχέση:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  άρα

$(\text{C} + y) \cdot y = 10^{-14}$  για ισχυρά οξέα και  $(x + y) \cdot y = 10^{-14}$  για ασθενή

➤ **Διάλυμα ισχυρής βάσης συγκέντρωσης C:**

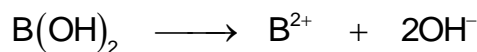
Γράφουμε την εξίσωση διάστασης της βάσης:



αρχικά	C
τελικά	C      C

$\text{pOH} = -\log C$  με  $\text{pOH} < 7$  άρα  $\text{pH} > 7$  (25°C)

Αν η βάση είναι δισόξινη τότε:

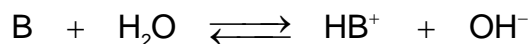


αρχικά	C
τελικά	C      2C

$\text{pOH} = -\log 2C$

➤ **Διάλυμα ασθενούς βάσης συγκέντρωσης C:**

Γράφουμε την εξίσωση του ιοντισμού της βάσης:



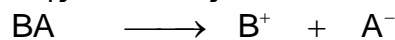
αρχικά	C
ιοντίζονται	αC (ή x)
παράγονται	αC (ή x)      αC (ή x)
ιοντική ισορ.	C(1-α) (ή C-x)      αC (ή x)      αC (ή x)

$\text{pOH} = -\log x$  ή  $\text{pOH} = -\log(\alpha C)$  με  $\text{pOH} < 7$  άρα  $\text{pH} > 7$  (25°C)

**Παρατήρηση:** Στην περίπτωση που  $[\text{OH}^-] < 10^{-6} \text{ M}$  είμαστε υποχρεωμένοι να λάβουμε υπόψη μας και τον ιοντισμό του νερού όπως πράξαμε και στα οξέα.

➤ **Διάλυμα άλατος συγκέντρωσης C:**

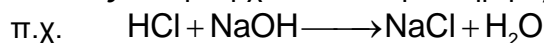
Γράφουμε την εξίσωση διάστασης του άλατος:



αρχικά	C
τελικά	C      C

Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

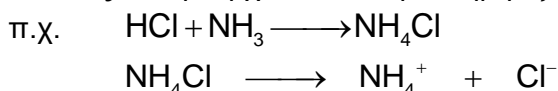
i. Το άλας να προέρχεται από την πλήρη εξουδετέρωση ισχυρού οξέως με ισχυρή βάση.



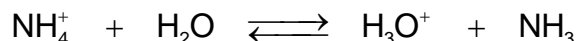


Στην περίπτωση αυτή δεν υδρολύεται κανένα από τα δύο ιόντα (είναι πολύ ασθενή αφού τα συζυγή τους ζεύγη είναι ισχυρά) με αποτέλεσμα το διάλυμα να είναι ουδέτερο pH=7 (25°C).

- ii. Το άλας να προέρχεται από την πλήρη εξουδετέρωση ισχυρού οξέως με ασθενή βάση.



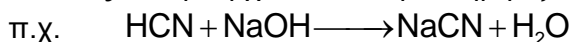
Στην περίπτωση αυτή υδρολύεται το κατιόν B<sup>+</sup> (το NH<sub>4</sub><sup>+</sup>):



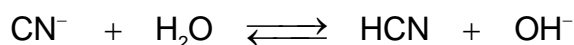
αρχικά ιοντίζονται παράγονται ιοντική ισορ.	C		
	αC (ή x)		
		αC (ή x)	αC (ή x)
	C(1-α) (ή C-x)	αC (ή x)	αC (ή x)

$$\text{pH} = -\log x \quad \text{ή} \quad \text{pH} = -\log(\alpha C) \quad \text{με } \text{pH} < 7 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

- iii. Το άλας να προέρχεται από την πλήρη εξουδετέρωση ασθενούς οξέως με ισχυρή βάση.



Στην περίπτωση αυτή υδρολύεται το ανιόν A<sup>-</sup> (το CN<sup>-</sup>):



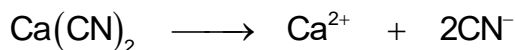
αρχικά ιοντίζονται παράγονται ιοντική ισορ.	C		
	αC (ή x)		
		αC (ή x)	αC (ή x)
	C(1-α) (ή C-x)	αC (ή x)	αC (ή x)

$$\text{pOH} = -\log x \quad \text{ή} \quad \text{pOH} = -\log(\alpha C) \quad \text{με } \text{pOH} < 7 \quad \text{άρα } \text{pH} > 7 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Αν η εξουδετέρωση προέρχεται από ασθενές οξύ και δισόξινη βάση:



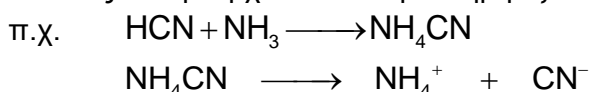
τότε:



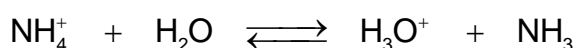
αρχικά τελικά	C	
	C	2C

Όπου έχουμε την ίδια διαδικασία υδρόλυσης με πριν με [CN<sup>-</sup>]=2C.

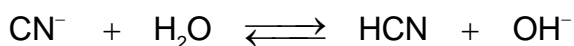
- iv. Το άλας να προέρχεται από την πλήρη εξουδετέρωση ασθενούς οξέως με ασθενή βάση.



Στην περίπτωση αυτή υδρολύεται το ανιόν A<sup>-</sup> (το CN<sup>-</sup>) και το κατιόν B<sup>+</sup> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).



και



Ο υπολογισμός του pH (pOH) είναι πιο πολύπλοκος διότι τα  $\text{H}_3\text{O}^+$  και τα  $\text{OH}^-$  αντιδρούν μεταξύ τους ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ) με αποτέλεσμα οι δύο ισορροπίες να μετατοπίζονται προς τα δεξιά (αρχή Le Chatelier). Παρόλα αυτά μπορούμε να προβλέψουμε ποιοτικά την οξύτητα του διαλύματος ως εξής:

- Αν  $K_{a(\text{B}^+)} = K_{b(\text{A}^-)}$  (ή  $K_{a(\text{HA})} = K_{b(\text{B})}$ ) το διάλυμα είναι ουδέτερο (pH=7 στους 25°C).
- Αν  $K_{a(\text{B}^+)} > K_{b(\text{A}^-)}$  (ή  $K_{a(\text{HA})} < K_{b(\text{B})}$ ) το διάλυμα είναι όξινο (pH<7 στους 25°C).
- Αν  $K_{a(\text{B}^+)} < K_{b(\text{A}^-)}$  (ή  $K_{a(\text{HA})} > K_{b(\text{B})}$ ) το διάλυμα είναι όξινο (pH<7 στους 25°C).

## ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΔΥΟ Ή ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

### 1. Διαλύματα ηλεκτρολυτών που αντιδρούν μεταξύ τους

Αν αναμείξουμε διάλυμα όγκου  $V_1$  και συγκέντρωσης  $C_1$  ηλεκτρολύτη A (π.χ. βάσης NaOH) με διάλυμα όγκου  $V_2$  και συγκέντρωσης  $C_2$  ηλεκτρολύτη B (π.χ. οξέως HCl) τότε:

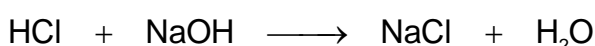
- ❖ Υπολογίζουμε τα mol κάθε ηλεκτρολύτη από τις συγκεντρώσεις τους  $n_A = C_1 \cdot V_1$  και  $n_B = C_2 \cdot V_2$ .

Στην περίπτωση που σε ένα διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη προσθέσουμε τον δεύτερο ηλεκτρολύτη σε στερεή ή αέρια μορφή τότε τα mol υπολογίζονται με τις γνωστές σχέσεις:

$$n_{\text{προστέθηκαν}} = \frac{m}{M_r} \quad \text{και} \quad n_{\text{προστέθηκαν}} = \frac{V'}{22,4(\text{L})}$$

- ❖ Γράφουμε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης και από τη στοιχειομετρία της υπολογίζουμε τα mol κάθε ηλεκτρολύτη στο τελικό διάλυμα μετά το πέρας της αντίδρασης (εννοείται ότι στο τελικό διάλυμα θα υπάρχουν και τα mol των αντιδρώντων που δεν αντέδρασαν λόγω περίσσειας).

π.χ. εξουδετέρωση HCl από NaOH όπου έστω ότι  $n_{\text{HCl}} > n_{\text{NaOH}}$

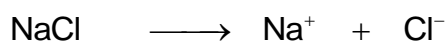


αρχικά αντιδρούν παράγονται τελικά	$n_{\text{HCl}}$	$n_{\text{NaOH}}$	
	$-n_{\text{NaOH}}$	$-n_{\text{NaOH}}$	
			$n_{\text{NaOH}}$
	$n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}}$		$n_{\text{NaOH}}$

- ❖ Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των ουσιών στο **τελικό διάλυμα**, δηλαδή στην περίπτωση μας στο τελικό διάλυμα έχουμε:

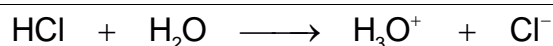
$$\text{NaCl με } C_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_1 + V_2} \quad \text{και} \quad \text{HCl με } C_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V_1 + V_2}$$

- ❖ Γράφουμε τις αντιδράσεις διάστασης ή ιοντισμού του κάθε ηλεκτρολύτη (προηγούνται οι ισχυροί ηλεκτρολύτες). Στο παράδειγμά μας θα έχουμε:



αρχικά	$C_{\text{NaCl}}$		
τελικά		$C_{\text{NaCl}}$	$C_{\text{NaCl}}$

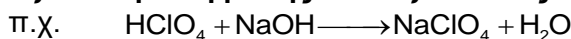
και



αρχικά τελικά	$C_{\text{HCl}}$		
		$C_{\text{HCl}}$	$C_{\text{HCl}}$

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

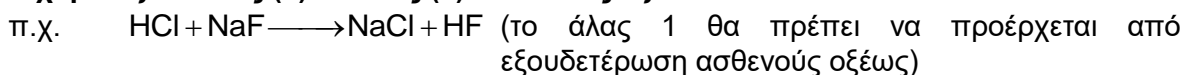
#### ❖ Εξουδετέρωση βάσης από οξύ → άλας + (νερό)



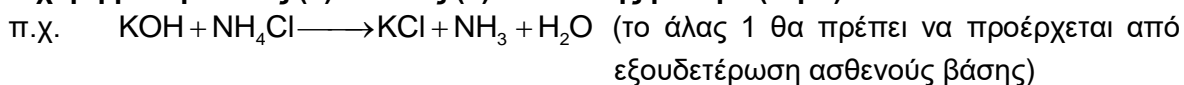
Αν στο διάλυμα έχουμε ένα ισχυρό οξύ (ή βάση) με δύο βάσεις (ή οξέα) εκ των οποίων η μία ισχυρή, τότε πρώτα θα πραγματοποιηθεί η εξουδετέρωση των ισχυρών ηλεκτρολυτών και η ποσότητα που θα περισσέψει θα αντιδράσει με τον ασθενή ηλεκτρολύτη.

**Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι μοριακές μονόδρομες και εξώθερμες.**

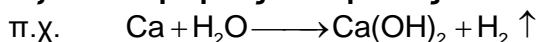
#### ❖ Ισχυρό οξύ + άλας (1) → άλας (2) + ασθενές οξύ



#### ❖ Ισχυρή βάση + άλας (1) → άλας (2) + ασθενής βάση + (νερό)



#### ❖ Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις



## 2. Διαλύματα ηλεκτρολυτών που δεν αντιδρούν μεταξύ τους - Επίδραση κοινού ιόντος (E.K.I.)

Στην περίπτωση όπου αναμειξουμε διάλυμα όγκου  $V_1$  και συγκέντρωσης  $C_1$  ηλεκτρολύτη Α με διάλυμα όγκου  $V_2$  και συγκέντρωσης  $C_2$  ηλεκτρολύτη Β που δεν αντιδρούν μεταξύ τους τότε:

❖ Υπολογίζουμε τα mol κάθε ηλεκτρολύτη από τις συγκεντρώσεις τους  $n_A = C_1 \cdot V_1$  και  $n_B = C_2 \cdot V_2$ .

Στην περίπτωση που σε ένα διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη προσθέσουμε τον δεύτερο ηλεκτρολύτη σε στερεή ή αέρια μορφή τότε τα mol υπολογίζονται με τις γνωστές σχέσεις:

$$n_{\text{προστέθηκαν}} = \frac{m}{M_r} \quad \text{και} \quad n_{\text{προστέθηκαν}} = \frac{V'}{22,4(L)}$$

❖ Εφόσον οι ουσίες δεν αντιδρούν μεταξύ τους υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις τους στο νέο διάλυμα.

**Παράδειγμα:** Σε ένα διάλυμα  $\text{HCOOH}$  (ασθενές οξύ) όγκου  $V_1$  και συγκέντρωσης  $C_1$  προσθέτουμε διάλυμα  $\text{HCOONa}$  (ισχυρός ηλεκτρολύτης) όγκου  $V_2$  και συγκέντρωσης  $C_2$ . Το τελικό διάλυμα θα έχει όγκο  $V = V_1 + V_2$  όπου η συγκέντρωση των ηλεκτρολυτών θα είναι:

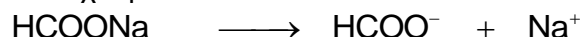
$$C_1' = \frac{n_1}{V} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{και} \quad C_2' = \frac{n_2}{V} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

❖ Γράφουμε τις αντιδράσεις διάστασης ή ιοντισμού του κάθε ηλεκτρολύτη (προηγούνται οι ισχυροί ηλεκτρολύτες). Στο παράδειγμά μας θα έχουμε:

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η **Επίδραση Κοινού Ιόντος (E.K.I.)** δηλαδή όταν σε διάλυμα ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη, συνήθως ισχυρό, που ένα από τα ιόντα του είναι ίδιο (κοινό ιόν) με ένα από τα ιόντα του ασθενούς ηλεκτρολύτη. Το αποτέλεσμα της ανάμειξης είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του κοινού ιόντος στο διάλυμα με αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ιοντικής ισορροπίας του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς την

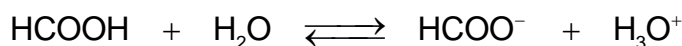
κατεύθυνση που η συγκέντρωση ελαττώνεται (αρχή Le Chatelier) οπότε **παρατηρείται μείωση του βαθμού ιοντισμού του α.**

Για τη διάσταση του HCOONa θα έχουμε:



αρχικά	C <sub>2</sub> '	
τελικά	C <sub>2</sub> '	C <sub>2</sub> '

Για τον ιοντισμό του HCOOH θα έχουμε:

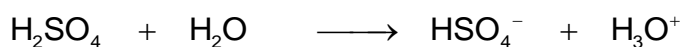


αρχικά	C <sub>1</sub> '	
ιοντίζονται	-x	
παράγονται	x	x
ιοντική ισορ.	C <sub>1</sub> '-x	C <sub>2</sub> '+x

Το κοινό ιόν στην περίπτωση αυτή είναι τα HCOO<sup>-</sup>, οπότε:

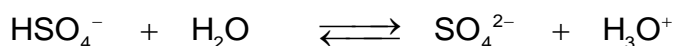
$$K_a = \frac{x \cdot (C_2' + x)}{C_1' - x} \cdot \frac{C_2' + x \approx C_2'}{C_1' + x \approx C_1'} \rightarrow K_a = \frac{x \cdot C_2'}{C_1'} \quad \text{όταν } \frac{K_b}{C_2'}, \frac{K_a}{C_1'} \leq 0,01$$

- Κατά την επίδραση του κοινού ιόντος η ιοντική ισορροπία του ασθενούς ηλεκτρολύτη μετατοπίζεται αρκετά προς τα αριστερά με αποτέλεσμα ο βαθμός ιοντισμού να γίνεται πολύ μικρός ( $\alpha \ll 1$ ).
- Αν το κοινό ιόν είναι τα H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> τα οποία προέρχονται από κάποιο ισχυρό οξύ (π.χ. HCl) το pH του τελικού διαλύματος καθορίζεται από τον ισχυρό ηλεκτρολύτη ( $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx C_2'$  (υπό την προϋπόθεση ότι οι συγκεντρώσεις των δύο ηλεκτρολυτών είναι παραπλήσιες).
- Στην επίδραση κοινού ιόντος δεν λαμβάνουμε υπόψη μας την υδρόλυση του ανιόντος του άλατος που είναι η συζυγής βάση όταν ο ασθενής ηλεκτρολύτης είναι οξύ (ή αντίστοιχα την υδρόλυση του κατιόντος του άλατος όταν ο ασθενής ηλεκτρολύτης είναι βάση), διότι πρακτικά η αντίδραση αυτή μας δίνει τις ίδιες πληροφορίες με τον ιοντισμό του ασθενούς ηλεκτρολύτη, μιας και οι σταθερές τις ιοντικής ισορροπίας δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους.
- Η Ε.Κ.Ι. μπορεί να εμφανιστεί και μετά την αντίδραση δύο ηλεκτρολυτών όταν οι ουσίες στο τελικό διάλυμα παρουσιάζουν κοινό ιόν και η μια από αυτές είναι ασθενής ηλεκτρολύτης.
- Με Ε.Κ.Ι. υπολογίζεται και το pH διπρωτικών οξέων όπως το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



αρχικά	C	
τελικά	C	C

και



αρχικά	C	
ιοντίζονται	-x	
παράγονται	x	x
ιοντική ισορ.	C-x	C+x

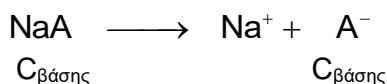
$$\text{με } \text{pH} = -\log(C+x)$$

### ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

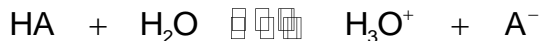
Ρυθμιστικά ονομάζονται τα διαλύματα που περιέχουν ένα ασθενές οξύ π.χ. HA (ή βάση B) και την συζυγή του βάση π.χ. A<sup>-</sup> (ή οξύ HB) με παραπλήσιες συγκεντρώσεις και έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH (pOH) τους σταθερό:

- ❖ όταν μικρή ποσότητα ισχυρού οξέως ή βάσης προστεθεί σε αυτά ή
- ❖ όταν αραιωθούν εντός συγκεκριμένων ορίων (ώστε να ισχύουν οι προσεγγίσεις).

Αν μέσα σε H<sub>2</sub>O διαλυθεί ποσότητα ασθενούς οξέως HA συγκέντρωσης C<sub>οξέως</sub> και η συζυγής του βάση A<sup>-</sup> (π.χ. υπό τη μορφή άλατος NaA) με συγκέντρωση C<sub>βάσης</sub> από την αντίδραση ιοντισμού του οξέως έχουμε:



και



αρχικά ιοντίζονται παράγονται ισορροπία	C <sub>οξέως</sub>		C <sub>βάσης</sub>	
	x			
			x	x
	C <sub>οξέως</sub> -x		x	C <sub>βάσης</sub> +x

Από τη σταθερά ιοντισμού του οξέως και θεωρώντας ότι έχουμε επίδραση κοινού ιόντος έχουμε:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3^+\text{O}]}{[\text{HA}]} \Rightarrow K_a = \frac{(C_{\text{βάσης}} + x) \cdot [\text{H}_3^+\text{O}]}{(C_{\text{οξέως}} - x)} \quad (3)$$

Αν ισχύει :  $\frac{K_a}{C_{\text{οξέως}}} \leq 0,01$  τότε  $C_{\text{οξέως}} - x \approx C_{\text{οξέως}}$

και

$$\frac{K_b}{C_{\text{βάσης}}} \leq 0,01 \quad \text{τότε} \quad C_{\text{βάσης}} + x \approx C_{\text{βάσης}}$$

τότε η σχέση (3) γίνεται:  $K_a = \frac{C_{\text{βάσης}} \cdot [\text{H}_3^+\text{O}]}{C_{\text{οξέως}}} \Rightarrow [\text{H}_3^+\text{O}] = \frac{K_a \cdot C_{\text{οξέως}}}{C_{\text{βάσης}}} \quad (4)$

Λογαριθμίζοντας την σχέση (4) έχουμε:

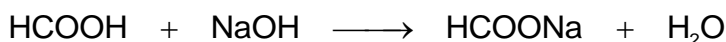
$$-\log[\text{H}_3^+\text{O}] = -\log K_a - \log \frac{C_{\text{οξέως}}}{C_{\text{βάσης}}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέως}}}$$

Με την παραπάνω εξίσωση υπολογίζουμε το pH ρυθμιστικών διαλυμάτων και ονομάζεται **εξίσωση Henderson-Hasselbach**. Η αντίστοιχη σχέση για διάλυμα ασθενούς βάσης και της συζυγούς της οξέως είναι:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_{\text{οξέως}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα μπορεί να παρασκευαστεί με τους εξής τρόπους:

- Ανάμειξη ασθενούς οξέως με ισχυρή βάση, με την προϋπόθεση ότι το ασθενές οξύ είναι σε περίσσεια ( $n_1 > n_2$ ):

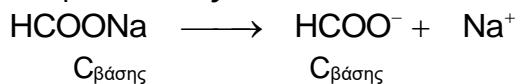


αρχικά αντιδρούν παράγονται τελικά	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>		
	n <sub>2</sub>	n <sub>2</sub>		
			n <sub>2</sub>	
	n <sub>1</sub> -n <sub>2</sub>		n <sub>2</sub>	

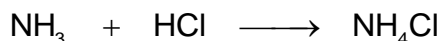
Συνεπώς το ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από το ασθενές οξύ HCOOH συγκέντρωσης

$$C_{\text{οξέως}} = \frac{n_1 - n_2}{V} \quad \text{και} \quad \text{την} \quad \text{συζυγή} \quad \text{του} \quad \text{βάση} \quad \text{HCOO}^- \quad \text{συγκέντρωσης} \quad C_{\text{βάσης}} = \frac{n_2}{V} \quad \text{η} \quad \text{οποία}$$

προέρχεται από τη διάσταση του άλατος:

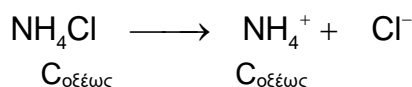


- Ανάμειξη ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ, με την προϋπόθεση ότι η ασθενής βάση είναι σε περίσσεια ( $n_1 > n_2$ ):

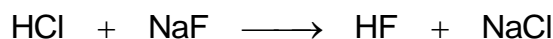


αρχικά	$n_1$	$n_2$	
αντιδρούν	$n_2$	$n_2$	
παράγονται			$n_2$
τελικά	$n_1 - n_2$		$n_2$

Συνεπώς το ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από την ασθενής βάση  $\text{NH}_3$  συγκέντρωσης  $C_{\text{βάσης}} = \frac{n_1 - n_2}{V}$  και το συζυγές της οξύ  $\text{NH}_4^+$  συγκέντρωσης  $C_{\text{οξέως}} = \frac{n_2}{V}$  το οποίο προέρχεται από τη διάσταση του άλατος:

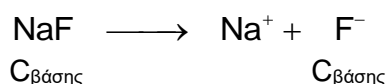


- Ανάμειξη ισχυρού οξέως με άλας (βασικό), με την προϋπόθεση ότι το άλας είναι σε περίσσεια ( $n_1 > n_2$ ) και το ανιόν του είναι ασθενής βάση, π.χ.:

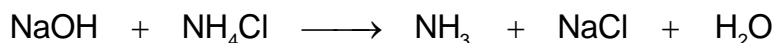


αρχικά	$n_2$	$n_1$	
αντιδρούν	$n_2$	$n_2$	
παράγονται			$n_2$
τελικά		$n_1 - n_2$	$n_2$

Συνεπώς το ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από το ασθενές οξύ  $\text{HF}$  συγκέντρωσης  $C_{\text{οξέως}} = \frac{n_2}{V}$  και την συζυγή του βάση  $\text{F}^-$  συγκέντρωσης  $C_{\text{βάσης}} = \frac{n_1 - n_2}{V}$  η οποία θα προέλθει από τη διάσταση του άλατος  $\text{NaF}$ .

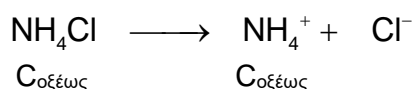


- Ανάμειξη ισχυρής βάσης με άλας (όξινο), με την προϋπόθεση ότι το άλας είναι σε περίσσεια ( $n_1 > n_2$ ) και το κατιόν του είναι ισχυρό οξύ, π.χ.:



αρχικά	$n_2$	$n_1$	
αντιδρούν	$n_2$	$n_2$	
παράγονται			$n_2$
τελικά		$n_1 - n_2$	$n_2$

Συνεπώς το ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από ασθενής βάση  $\text{NH}_3$  συγκέντρωσης  $C_{\text{βάσης}} = \frac{n_2}{V}$  και το συζυγές οξύ  $\text{NH}_4^+$  συγκέντρωσης  $C_{\text{οξέως}} = \frac{n_1 - n_2}{V}$  το οποίο θα προέλθει από τη διάσταση του άλατος  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



**Παρατήρηση:** Στην περίπτωση που τα παραπάνω διαλύματα προκύπτουν από ανάμειξη δύο διαλυμάτων συγκέντρωσης  $C_1$ ,  $C_2$  και όγκων  $V_1$ ,  $V_2$  (και όχι από προσθήκη στερεάς ή αέριας

ουσίας σε υπάρχον διάλυμα), τότε οι συγκεντρώσεις του οξέως και της συζυγούς βάσης υπολογίζονται ανάγοντας τις διαλυμένες ουσίες στον τελικό όγκο του διαλύματος, δηλαδή:

$$C_1' = \frac{n_1}{V} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{και} \quad C_2' = \frac{n_2}{V} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

### ΠΡΩΤΟΛΥΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ

Πρωτολυτικοί δείκτες ονομάζονται τα ασθενή οξέα ή οι ασθενείς βάσεις τα οποία:

- είτε η μια από τις δύο συζυγείς μορφές απορροφά στο ορατό φάσμα, συνεπώς έχει κάποιο χρώμα,
- είτε και οι δύο συζυγείς μορφές απορροφούν στο ορατό φάσμα (σε διαφορετικές όμως περιοχές), συνεπώς έχουν και οι δύο μορφές κάποιο χρώμα (διαφορετικό η κάθε μία).

Με την βοήθεια των δεικτών μπορούμε με απλό τρόπο (οπτικό) να καθορίσουμε την περιοχή τιμών μέσα στην οποία κυμαίνεται το pH ενός διαλύματος.

Από τον ιοντισμό του δείκτη ΗΔ (ασθενές οξύ) έχουμε:



$$\text{με} \quad K_a = \frac{[\Delta^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}\Delta]} \Leftrightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5)$$

Το χρώμα του διαλύματος που περιέχει τον δείκτη εξαρτάται από την τιμή του pH.

Επειδή το μάτι μπορεί να διακρίνει τις αλλαγές του χρώματος μόνο όταν η συγκέντρωση του οξέος (βάσης) είναι 10 φορές μεγαλύτερη της συγκέντρωσης της συζυγούς βάσης (οξέος), ισχύει:

$$\text{A) Όταν } [\text{H}\Delta] > 10[\Delta^-], \text{ τότε:} \quad (5) \rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} < \frac{1}{10} \Leftrightarrow 10 \cdot K_a < [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} < \text{p}K_a - 1} \quad (6)$$

και το χρώμα αντιστοιχεί στο μόριο ΗΔ (χρώμα 1) αφού η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

$$\text{B) Όταν } [\Delta^-] > 10[\text{H}\Delta], \text{ τότε:} \quad (5) \rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > 10 \Leftrightarrow \frac{K_a}{10} > [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow \boxed{\text{pH} > \text{p}K_a + 1} \quad (7)$$

και το χρώμα αντιστοιχεί στο ιόν Δ<sup>-</sup> (χρώμα 2) αφού η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

Το χρώμα που αποκτά σε κάθε περίπτωση το διάλυμα είναι το συμπληρωματικό του αντίστοιχου χρώματος που απορροφά το οξύ (ή η συζυγής του βάση) στο ορατό φάσμα.

**Προσοχή!** Ο δείκτης τοποθετείται μέσα σε ένα διάλυμα σε πολύ μικρή ποσότητα (2-3 σταγόνες) με αποτέλεσμα η παρουσία του στο διάλυμα να μην επηρεάζει το pH του διαλύματος.

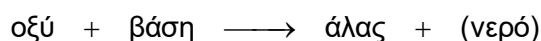
Αντίθετα η οξύτητα ή η αλκαλικότητα του διαλύματος επηρεάζει την ιοντική ισορροπία του δείκτη. Συνεπώς αν ο δείκτης τοποθετηθεί σε όξινο διάλυμα η [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] στην ισορροπία του δείκτη αυξάνεται με αποτέλεσμα, λόγω της αρχής Le Chatelier, η ιοντική ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα αριστερά (χρώμα 1). Αντίστοιχα αν το διάλυμα είναι βασικό τότε η [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] στην ισορροπία του δείκτη ελαττώνεται με αποτέλεσμα, λόγω της αρχής Le Chatelier, η ιοντική ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά (χρώμα 2).

## ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ – ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ

Η ογκομέτρηση – τιτλοδότηση είναι μια διαδικασία προσδιορισμού της άγνωστης συγκέντρωσης ενός διαλύματος με τη βοήθεια ενός πρότυπου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης το οποίο αντιδρά με το πρώτο διάλυμα.

Στην περίπτωση που το διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης είναι ένα οξύ (ισχυρό ή ασθενές) τότε το πρότυπο διάλυμα θα είναι μια βάση (συνήθως ισχυρή) και η διαδικασία ονομάζεται **αλκαλιμετρία**. Αν το διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης είναι μια βάση (ισχυρή ή ασθενής) τότε το πρότυπο διάλυμα θα είναι ένα οξύ (συνήθως ισχυρό) και η διαδικασία ονομάζεται **οξύμετρία**. Και στις δύο περιπτώσεις η αντίδραση είναι η εξουδετέρωση.

Το διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  τοποθετείται, με τη βοήθεια του σιφωνίου εκροής, στην κωνική φιάλη, οπότε ο όγκος του διαλύματος είναι γνωστός  $V_x$ . Το πρότυπο διάλυμα, γνωστής συγκέντρωσης  $C_{\pi}$ , τοποθετείται εντός της προχοϊδας. Ανοίγοντας της στρόφιγγα το πρότυπο διάλυμα εισέρχεται στην κωνική φιάλη και πραγματοποιείται μερική εξουδετέρωση του οξέως με τη βάση σύμφωνα με την αντίδραση:



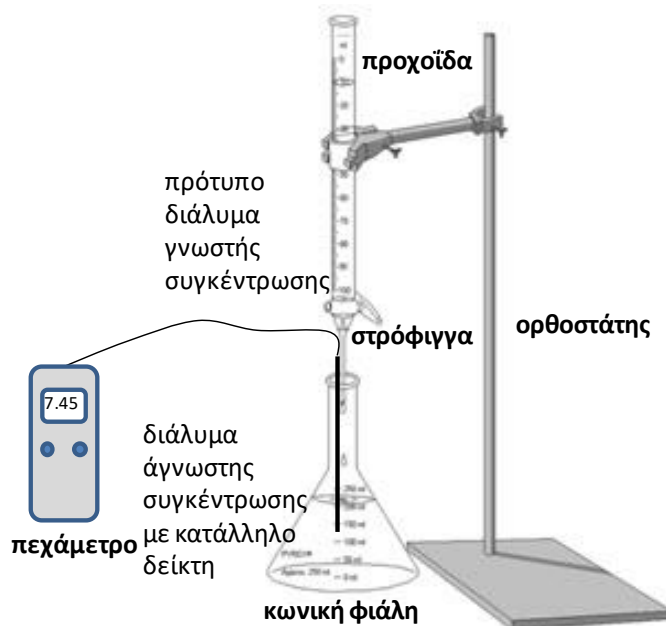
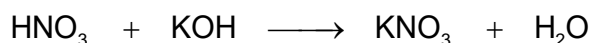
Ζητούμενο της διαδικασίας είναι να αντιληφθούμε τη στιγμή που η εξουδετέρωση θα γίνει πλήρης δηλαδή θα φτάσουμε στο **ισοδύναμο σημείο** της εξουδετέρωσης. Όταν συμβεί αυτό θα πρέπει να κλείσουμε τη στρόφιγγα οπότε θα έχει ολοκληρωθεί η διαδικασία και ονομάζεται **τελικό σημείο** της εξουδετέρωσης. Για να γίνει όμως οπτικά αντιληπτό το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης θα πρέπει να έχουμε προσθέσει στην κωνική φιάλη κατάλληλο δείκτη ο οποίος να αλλάζει χρώμα στο pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο. Συνεπώς θα πρέπει πριν ξεκινήσει η διαδικασία να έχουμε προβλέψει την οξύτητα – αλκαλικότητα του τελικού διαλύματος του άλατος που θα έχει παραχθεί στο ισοδύναμο σημείο ώστε να επιλέξουμε τον κατάλληλο δείκτη του οποίου η περιοχή αλλαγής χρώματος να περιέχει το pH του διαλύματος αυτού.

Στο τελικό σημείο, έχοντας κλείσει τη στρόφιγγα, είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε τον όγκο  $V_{\pi}$  του πρότυπου διαλύματος που εισήλθε στην κωνική φιάλη (αρκεί να γνωρίζουμε τον αρχικό όγκο που βάλαμε και τον τελικό όγκο που έμεινε στην προχοϊδα) οπότε και τα mol του διαλύματος αυτού  $n_{\pi} = C_{\pi} V_{\pi}$ . Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης γνωρίζουμε και τα mol του διαλύματος της άγνωστης συγκέντρωσης  $n_x$ , οπότε η άγνωστη συγκέντρωση θα είναι:

$$C_x = \frac{n_x}{V_x}$$

### Ογκομέτρηση ισχυρού μονοπρωτικού οξέως άγνωστης συγκέντρωσης $C_x$ με πρότυπο διάλυμα ισχυρής μονόξινης βάσης συγκέντρωσης $C$ (αλκαλιμετρία)

Έστω ότι το διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέως άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  είναι το  $\text{HNO}_3$  και το πρότυπο διάλυμα ισχυρής μονόξινης βάσης είναι το  $\text{KOH}$  συγκέντρωσης  $C_{\pi}$ . Με το σιφώνιο εκροής τοποθετούμε όγκο  $V_x$  του  $\text{HNO}_3$  στην κωνική φιάλη. Αντίστοιχα τοποθετούμε το  $\text{KOH}$  στην προχοϊδα και καταγράφουμε τον αρχικό όγκο πριν ανοίξουμε τη στρόφιγγα. Ανοίγοντας τη στρόφιγγα πραγματοποιείται στην κωνική φιάλη η αντίδραση:

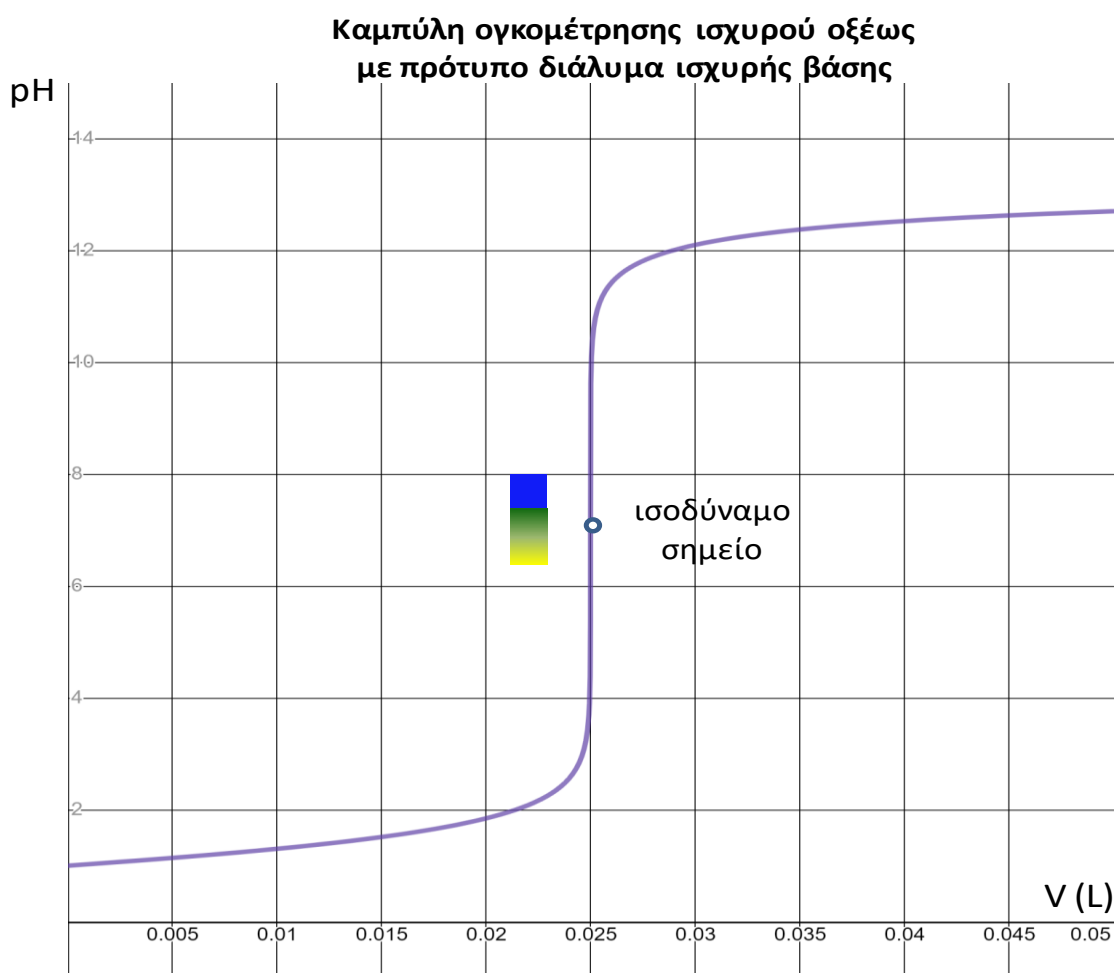
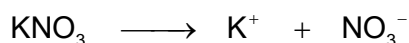




Στο ισοδύναμο σημείο, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, θα ισχύει:

$$n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{KOH}} \Leftrightarrow C_x V_x = C_{\pi} V_{\pi} \Leftrightarrow \boxed{C_x = C_{\pi} \frac{V_{\pi}}{V_x}} \quad (8)$$

όπου  $V_{\pi}$  ο όγκος του διαλύματος του KOH που προκύπτει πειραματικά από την μέτρηση της προχοϊδας όταν κλείσουμε τη στρόφιγγα (τελικό σημείο). Το ισοδύναμο σημείο στην περίπτωση αυτή γίνεται αντιληπτό όταν στο διάλυμα του  $\text{HNO}_3$  έχουμε προσθέσει 2-3 σταγόνες δείκτη που η περιοχή αλλαγής του χρώματός του περιέχει το pH του διαλύματος του άλατος  $\text{KNO}_3$  που έχει σχηματιστεί. Για το άλας αυτό ισχύει:



Επειδή κανένα από τα δύο ιόντα δεν υδρολύεται (ως πολύ ασθενές), το pH του διαλύματος είναι ίσο με 7 (στους 25°C). Συνεπώς θα χρησιμοποιήσουμε ένα δείκτη όπου αλλάζει χρώμα στο pH=7, όπως είναι το κυανό της βρωμοθυμόλης.

Με τη βοήθεια ενός πεχαμέτρου μπορούμε να φτιάξουμε τη γραφική παράσταση του pH του διαλύματος που περιέχεται στην κωνική φιάλη κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης σε συνάρτηση με τον όγκο V του πρότυπου διαλύματος που προστίθεται. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να αφήσουμε ανοιχτή τη στρόφιγγα και μετά την αλλαγή του χρώματος του δείκτη (ισοδύναμο σημείο). Η γραφική παράσταση του  $\text{pH}=f(V)$  είναι αυτή του σχήματος. Από τη μελέτη της γραφικής παράστασης φαίνεται ότι το κατακόρυφο τμήμα της στην περιοχή του ισοδυναμίου σημείου καλύπτει μια ευρεία περιοχή του pH από 4-10 πράγμα που σημαίνει ότι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε δείκτες όπου η αλλαγή του χρώματός τους να πραγματοποιείται σε αυτές τις περιοχές pH, όπως είναι η φαινολοφθαλεΐνη (αλλάζει χρώμα στην περιοχή 8,5-10,5)

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα διάλυμα  $\text{HNO}_3$  άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  και τοποθετούμε 50mL αυτού στην κωνική φιάλη, ενώ το πρότυπο διάλυμα είναι  $\text{KOH}$  συγκέντρωσης  $C_\pi=0,2\text{M}$ .

$$\text{HNO}_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

αρχικά	$C_x \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	0,2V	
αντιδρούν	-0,2V	-0,2V	
παράγονται			0,2V
τελικά	$C_x \cdot 5 \cdot 10^{-2} - 0,2V$	-	0,2V

Από τη διαδικασία προκύπτει ότι η αλλαγή του χρώματος του δείκτη γίνεται όταν ο όγκος του πρότυπου διαλύματος είναι ίσος με 0,025L=25mL. Αυτό σημαίνει ότι:

$$(8) \rightarrow C_x = 0,2\text{M} \frac{25\text{mL}}{50\text{mL}} \Leftrightarrow C_x = 0,1\text{M}$$

Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε:  $\text{KNO}_3$  με  $C = \frac{0,2 \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3} + 25 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow C = \frac{3}{30} \text{M}$

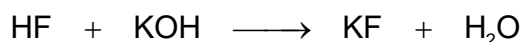
Το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο έχει ήδη προβλεφθεί ότι είναι το 7 διότι το άλας που παράγεται είναι ουδέτερο.

Η συνάρτηση της παραπάνω γραφικής παράστασης με γνωστή πλέον τη συγκέντρωση  $C_x$  είναι:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{5 \cdot 10^{-3} - 0,2V}{5 \cdot 10^{-2} + V}\right) \text{ για } V < 0,025\text{L} \quad \text{και} \quad \text{pH} = 14 - \log\left(\frac{0,2V - 5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2} + V}\right) \text{ για } V > 0,025\text{L}$$

### Ογκομέτρηση ασθενούς μονοπρωτικού οξέως άγνωστης συγκέντρωσης $C_x$ με πρότυπο διάλυμα ισχυρής μονόξινης βάσης συγκέντρωσης $C$ (αλκαλιμετρία)

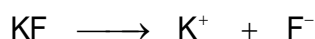
Έστω ότι το διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέως άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  είναι το HF και το πρότυπο διάλυμα ισχυρής μονόξινης βάσης είναι το  $\text{KOH}$  συγκέντρωσης  $C_\pi$ . Ακολουθούμε τα ίδια βήματα με πριν, οπότε ανοίγοντας τη στρόφιγγα πραγματοποιείται στην κωνική φιάλη η αντίδραση:



Στο ισοδύναμο σημείο, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, θα ισχύει:

$$n_{\text{HF}} = n_{\text{KOH}} \Leftrightarrow C_x V_x = C_\pi V_\pi \Leftrightarrow C_x = C_\pi \frac{V_\pi}{V_x} \quad (9)$$

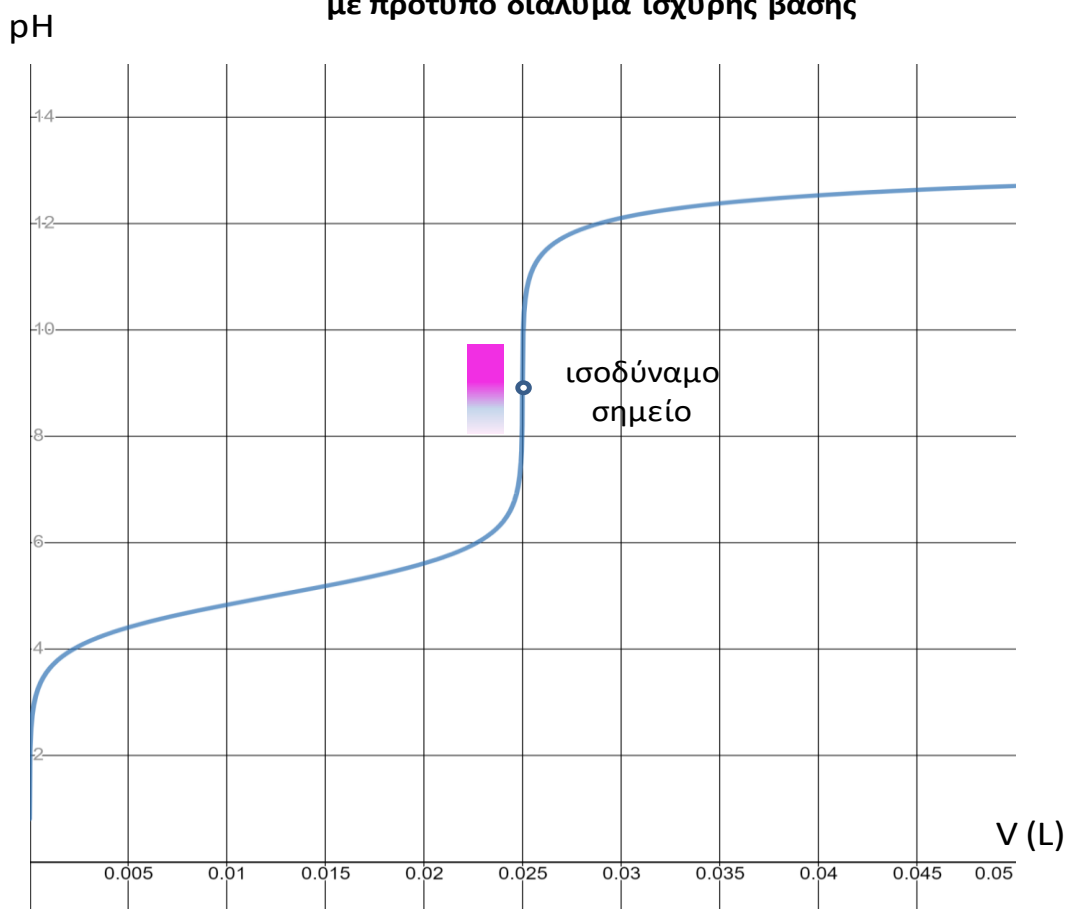
όπου  $V_\pi$  ο όγκος του διαλύματος του  $\text{KOH}$  που προκύπτει πειραματικά από την μέτρηση της προχοϊδας όταν κλείσουμε τη στρόφιγγα (τελικό σημείο). Το ισοδύναμο σημείο στην περίπτωση αυτή γίνεται αντιληπτό όταν στο διάλυμα του HF έχουμε προσθέσει 2-3 σταγόνες δείκτη που η περιοχή αλλαγής του χρώματός του περιέχει το pH του διαλύματος του άλατος KF που έχει σχηματιστεί. Για το άλας αυτό ισχύει:



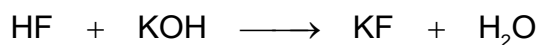
Από τα δύο ιόντα υδρολύεται το  $\text{F}^-$ :  $\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$

δηλαδή το pH του διαλύματος είναι  $> 7$  (στους 25°C). Συνεπώς θα χρησιμοποιήσουμε ένα δείκτη όπου αλλάζει χρώμα σε περιοχή με  $\text{pH} > 7$ , όπως είναι η φαινολοφθαλεΐνη.

**Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς οξέως  
 με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης**



Με τη βοήθεια ενός πεχαμέτρου μπορούμε να φτιάξουμε τη γραφική παράσταση του pH του διαλύματος που περιέχεται στην κωνική φιάλη κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης σε συνάρτηση με τον όγκο V του πρότυπου διαλύματος που προστίθεται. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να αφήσουμε ανοιχτή τη στρόφιγγα και μετά την αλλαγή του χρώματος του δείκτη (ισοδύναμο σημείο). Η γραφική παράσταση του  $pH=f(V)$  είναι αυτή του σχήματος.  
 Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα διάλυμα HF άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  και τοποθετούμε 50mL αυτού στην κωνική φιάλη, ενώ το πρότυπο διάλυμα είναι KOH συγκέντρωσης  $C_{π}=0,2M$ .



αρχικά	$C_x \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	0,2V		
αντιδρούν	-0,2V	-0,2V		
παράγονται			0,2V	
τελικά	$C_x \cdot 5 \cdot 10^{-2} - 0,2V$	-		0,2V

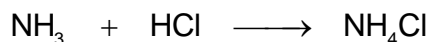
Από τη διαδικασία προκύπτει ότι η αλλαγή του χρώματος του δείκτη γίνεται όταν ο όγκος του πρότυπου διαλύματος είναι ίσος με 0,025L=25mL. Αυτό σημαίνει ότι:

$$(9) \rightarrow C_x = 0,2M \frac{25mL}{50mL} \Leftrightarrow C_x = 0,1M$$

Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε:  $KF$  με  $C = \frac{0,2 \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3} + 25 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow C = \frac{3}{30} M$

**Ογκομέτρηση ασθενούς μονόξινης βάσης άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  με πρότυπο διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέως συγκέντρωσης  $C$  (οξυμετρία)**

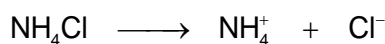
Έστω ότι το διάλυμα ασθενούς μονόξινης βάσης άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  είναι η  $NH_3$  και το πρότυπο διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέως είναι το  $HCl$  συγκέντρωσης  $C_{\pi}$ . Ακολουθούμε τα ίδια βήματα με πριν, οπότε ανοίγοντας τη στρόφιγγα πραγματοποιείται στην κωνική φιάλη η αντίδραση:



Στο ισοδύναμο σημείο, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, θα ισχύει:

$$n_{NH_3} = n_{HCl} \Leftrightarrow C_x V_x = C_{\pi} V_{\pi} \Leftrightarrow C_x = C_{\pi} \frac{V_{\pi}}{V_x} \quad (10)$$

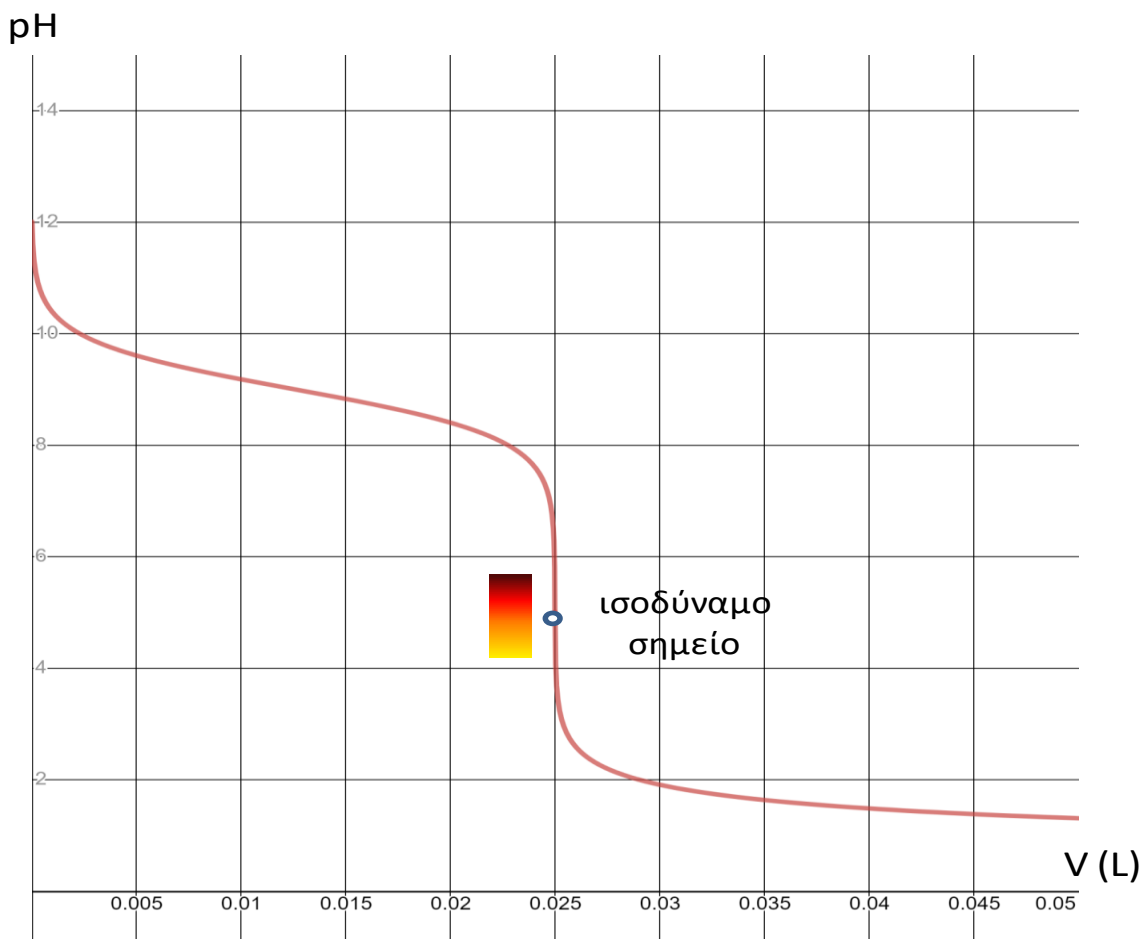
όπου  $V_{\pi}$  ο όγκος του διαλύματος του  $HCl$  που προκύπτει πειραματικά από την μέτρηση της προχοϊδας όταν κλείσουμε τη στρόφιγγα (τελικό σημείο). Το ισοδύναμο σημείο στην περίπτωση αυτή γίνεται αντιληπτό όταν στο διάλυμα του  $NH_3$  έχουμε προσθέσει 2-3 σταγόνες δείκτη που η περιοχή αλλαγής του χρώματός του περιέχει το  $pH$  του διαλύματος του άλατος  $NH_4Cl$  που έχει σχηματιστεί. Για το άλας αυτό ισχύει:



Από τα δύο ιόντα υδρολύεται το  $NH_4^+$ :  $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

δηλαδή το  $pH$  του διαλύματος είναι  $< 7$  (στους  $25^\circ C$ ). Συνεπώς θα χρησιμοποιήσουμε ένα δείκτη όπου αλλάζει χρώμα σε περιοχή με  $pH < 7$ , όπως είναι το κίτρινο της θυμόλης.

**Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέως**



Με τη βοήθεια ενός πεχαμέτρου μπορούμε να φτιάξουμε τη γραφική παράσταση του pH του διαλύματος που περιέχεται στην κωνική φιάλη κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης σε συνάρτηση με τον όγκο V του πρότυπου διαλύματος που προστίθεται. Στην περίπτωση αυτή μπορούμε να αφήσουμε ανοιχτή τη στρόφιγγα και μετά την αλλαγή του χρώματος του δείκτη (ισοδύναμο σημείο). Η γραφική παράσταση του  $pH=f(V)$  είναι αυτή του σχήματος.

	$NH_3$	$HCl$	$\longrightarrow$	$NH_4Cl$
αρχικά	$C_x \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	0,2V		
αντιδρούν	-0,2V	-0,2V		
παράγονται				0,2V
τελικά	$C_x \cdot 5 \cdot 10^{-2} - 0,2V$	-		0,2V

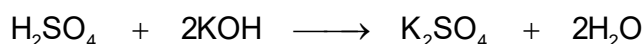
Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα διάλυμα  $NH_3$  άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  και τοποθετούμε 50mL αυτού στην κωνική φιάλη, ενώ το πρότυπο διάλυμα είναι  $HCl$  συγκέντρωσης  $C_{\pi}=0,2M$ . Από τη διαδικασία προκύπτει ότι η αλλαγή του χρώματος του δείκτη γίνεται όταν ο όγκος του πρότυπου διαλύματος είναι ίσος με 0,025L=25mL. Αυτό σημαίνει ότι:

$$(9) \rightarrow C_x = 0,2M \frac{25mL}{50mL} \Leftrightarrow C_x = 0,1M$$

Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε:  $NH_4Cl$  με  $C = \frac{0,2 \cdot 25 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3} + 25 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow C = \frac{3}{30}M$

### Ογκομέτρηση διπρωτικού οξέως άγνωστης συγκέντρωσης $C_x$ με πρότυπο διάλυμα ισχυρής μονόξινης βάσης συγκέντρωσης C (αλκαλιμετρία)

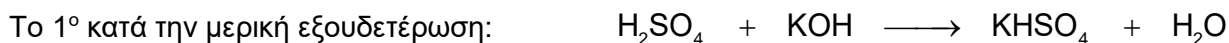
Έστω ότι το διάλυμα διπρωτικού οξέως άγνωστης συγκέντρωσης  $C_x$  είναι το  $H_2SO_4$  και το πρότυπο διάλυμα ισχυρής μονόξινης βάσης είναι το  $KOH$  συγκέντρωσης  $C_{\pi}$ . Με το σιφώνιο εκροής τοποθετούμε όγκο  $V_x$  του  $HNO_3$  στην κωνική φιάλη. Αντίστοιχα τοποθετούμε το  $KOH$  στην προχοΐδα και καταγράφουμε τον αρχικό όγκο πριν ανοίξουμε τη στρόφιγγα. Ανοίγοντας τη στρόφιγγα πραγματοποιείται στην κωνική φιάλη η αντίδραση:



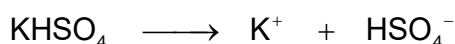
Στο ισοδύναμο σημείο, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, θα ισχύει:

$$n_{H_2SO_4} = 2n_{KOH} \Leftrightarrow C_x V_x = 2C_{\pi} V_{\pi} \Leftrightarrow \boxed{C_x = 2C_{\pi} \frac{V_{\pi}}{V_x}} \quad (8)$$

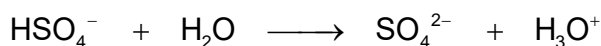
όπου  $V_{\pi}$  ο όγκος του διαλύματος του  $KOH$  που προκύπτει πειραματικά από την μέτρηση της προχοΐδας όταν κλείσουμε τη στρόφιγγα (τελικό σημείο). Στην πραγματικότητα υπάρχουν δύο ισοδύναμα σημεία:



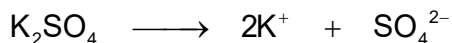
Στο 1<sup>ο</sup> ισοδύναμο σημείο το pH είναι όξινο διότι:



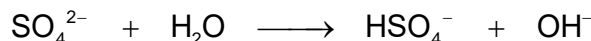
και



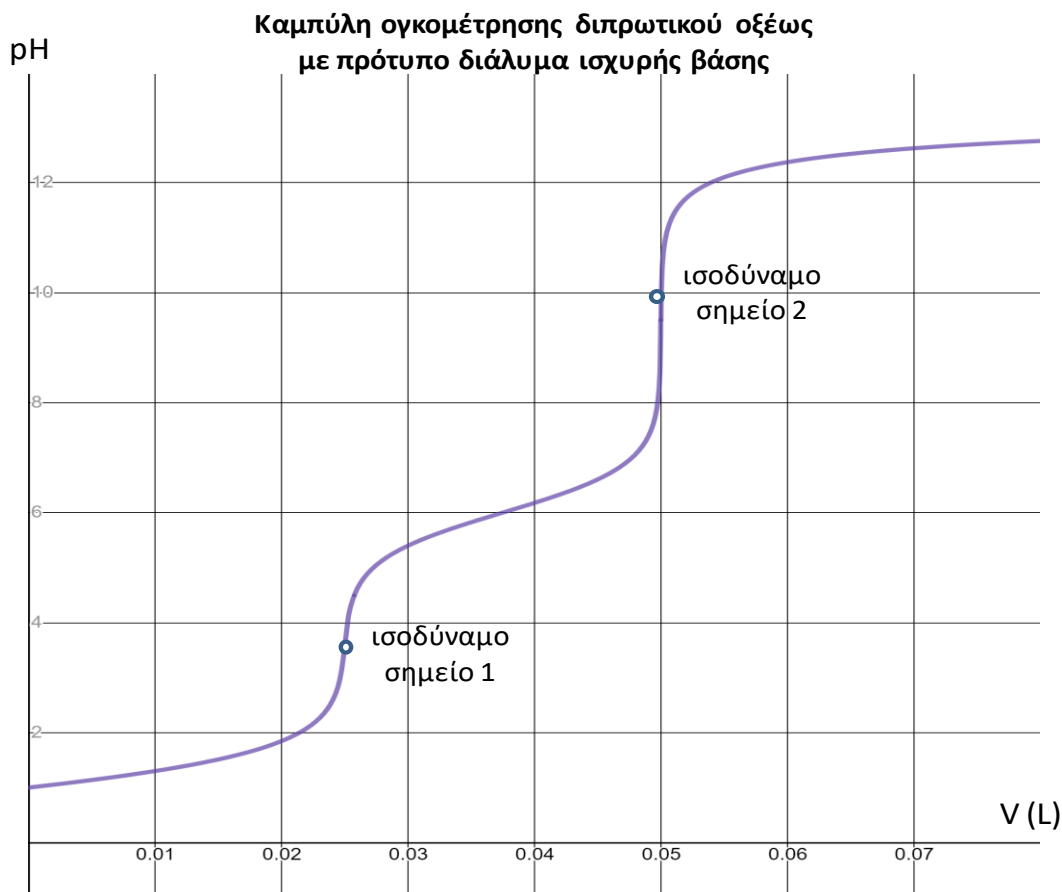
Στο 2<sup>ο</sup> ισοδύναμο σημείο το pH είναι βασικό διότι:



και



Με τη βοήθεια ενός πεχαμέτρου μπορούμε να φτιάξουμε τη γραφική παράσταση του pH του διαλύματος που περιέχεται στην κωνική φιάλη κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης σε συνάρτηση με τον όγκο V του πρότυπου διαλύματος που προστίθεται.



### ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

αρχικό διάλυμα	τελικό διάλυμα	συμπέρασμα
ισχυρό οξύ & ισχυρή βάση α mol                      β mol π.χ. HCl + NaOH →  • α=β • α<β • α>β	άλας & νερό NaCl + H <sub>2</sub> O και NaCl → Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>  • α mol άλατος • α mol άλατος & (β-α) mol βάσης • β mol άλατος & (α-β) mol οξέως	δεν υδρολύεται κανένα από τα ιόντα του άλατος που παράγεται (π.χ. Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> πολύ ασθενής αντίδραση με το νερό)  • ουδέτερο διάλυμα pH=7 • βασικό διάλυμα pH>7 • όξινο διάλυμα pH<7
ασθενές οξύ & ισχυρή βάση α mol                      β mol  π.χ. HF + NaOH →	άλας & νερό  NaF + H <sub>2</sub> O και NaF → Na <sup>+</sup> + F <sup>-</sup> και F <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O ↔ HF + OH <sup>-</sup> (υδρόλυση)	υδρολύεται το ανιόν του άλατος (π.χ. F <sup>-</sup> )

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha = \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &lt; \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &gt; \beta</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math> mol άλατος</li> <li>• <math>\alpha</math> mol άλατος &amp; <math>(\beta - \alpha)</math> mol ισχυρής βάσης</li> <li>• <math>\beta</math> mol άλατος &amp; <math>(\alpha - \beta)</math> mol ασθενούς οξέως</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• βασικό διάλυμα λόγω της υδρόλυσης του ανιόντος <math>\text{pH} &gt; 7</math></li> <li>• βασικό διάλυμα λόγω της ισχυρής βάσης <math>\text{pH} &gt; 7</math> (λόγω κοινού ιόντος η υδρόλυση του ανιόντος είναι αμελητέα)</li> <li>• ρυθμιστικό διάλυμα (ασθενές οξύ και η συζυγής βάση π.χ. <math>\text{HF}</math> και <math>\text{F}^-</math>)</li> </ul>
<p>ισχυρό οξύ &amp; ασθενής βάση  <math>\alpha</math> mol <math>\beta</math> mol</p> <p>π.χ. <math>\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha = \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &lt; \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &gt; \beta</math></li> </ul>	<p>άλας</p> <p><math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> και  <math>\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-</math> και  <math>\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+</math>  (υδρόλυση)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math> mol άλατος</li> <li>• <math>\alpha</math> mol άλατος &amp; <math>(\beta - \alpha)</math> mol ασθενούς βάσης</li> <li>• <math>\beta</math> mol άλατος &amp; <math>(\alpha - \beta)</math> mol ισχυρού οξέως</li> </ul>	<p>υδρολύεται το κατιόν του άλατος (π.χ. <math>\text{NH}_4^+</math>)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• όξινο διάλυμα λόγω της υδρόλυσης του κατιόντος <math>\text{pH} &lt; 7</math></li> <li>• ρυθμιστικό διάλυμα (ασθενής βάση και το ασθενές οξύ π.χ. <math>\text{NH}_3</math> και <math>\text{NH}_4^+</math>)</li> <li>• όξινο διάλυμα λόγω του ισχυρού οξέως <math>\text{pH} &lt; 7</math> (λόγω κοινού ιόντος η υδρόλυση του κατιόντος είναι αμελητέα)</li> </ul>
<p>ασθενές οξύ &amp; ασθενής βάση  <math>\alpha</math> mol <math>\beta</math> mol</p> <p>π.χ. <math>\text{HF} + \text{NH}_3 \rightarrow</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha = \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &lt; \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &gt; \beta</math></li> </ul>	<p>άλας</p> <p><math>\text{NH}_4\text{F}</math> και  <math>\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{F}^-</math> και  <math>\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+</math>  <math>\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HF} + \text{OH}^-</math> (υδρόλυση)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math> mol άλατος</li> <li>• <math>\alpha</math> mol άλατος &amp; <math>(\beta - \alpha)</math> mol ασθενούς βάσης</li> <li>• <math>\beta</math> mol άλατος &amp; <math>(\alpha - \beta)</math> mol ασθενούς οξέως</li> </ul>	<p>υδρολύονται και τα δύο ιόντα</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• αν <math>K_a = K_b</math>, τότε <math>\text{pH} = 7</math>  αν <math>K_a &gt; K_b</math>, τότε <math>\text{pH} &lt; 7</math>  αν <math>K_a &lt; K_b</math>, τότε <math>\text{pH} &gt; 7</math></li> <li>• το <math>\text{pH}</math> του διαλύματος καθορίζεται από την επίδραση κοινού ιόντος της ασθενούς βάσης και του ανιόντος του άλατος (π.χ. <math>\text{NH}_3</math> και <math>\text{F}^-</math>)</li> <li>• το <math>\text{pH}</math> του διαλύματος καθορίζεται από την επίδραση κοινού ιόντος του ασθενούς οξέως και του κατιόντος του άλατος (π.χ. <math>\text{HF}</math> και <math>\text{NH}_4^+</math>)</li> </ul>
<p>ισχυρό οξύ &amp; άλας (1)  <math>\alpha</math> mol <math>\beta</math> mol</p> <p>π.χ. <math>\text{HNO}_3 + \text{HCOONa} \rightarrow</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha = \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &lt; \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &gt; \beta</math></li> </ul>	<p>ασθενές οξύ &amp; άλας (2)</p> <p><math>\text{HCOOH} + \text{NaNO}_3</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math> mol ασθενούς οξέως</li> <li>• <math>\alpha</math> mol ασθενούς οξέως &amp; <math>(\beta - \alpha)</math> mol άλατος (1)</li> <li>• <math>\beta</math> mol ασθενούς οξέως &amp; <math>(\alpha - \beta)</math> mol ισχυρού οξέως</li> </ul>	<p>Το άλας (2) δεν υδρολύεται</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Όξινο διάλυμα <math>\text{pH} &lt; 7</math></li> <li>• Ρυθμιστικό διάλυμα</li> <li>• Όξινο διάλυμα <math>\text{pH} &lt; 7</math> με επίδραση κοινού ιόντος</li> </ul>
<p>ισχυρή βάση &amp; άλας (1)  <math>\alpha</math> mol <math>\beta</math> mol</p> <p>π.χ. <math>\text{KOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha = \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &lt; \beta</math></li> <li>• <math>\alpha &gt; \beta</math></li> </ul>	<p>ασθενής βάση &amp; άλας (2)</p> <p><math>\text{NH}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\alpha</math> mol ασθενούς βάσης</li> <li>• <math>\alpha</math> mol ασθενούς βάσης &amp; <math>(\beta - \alpha)</math> mol άλατος (1)</li> <li>• <math>\beta</math> mol ασθενούς βάσης &amp; <math>(\alpha - \beta)</math> mol ισχυρής βάσης</li> </ul>	<p>Το άλας (2) δεν υδρολύεται</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Βασικό διάλυμα <math>\text{pH} &gt; 7</math></li> <li>• Ρυθμιστικό διάλυμα</li> <li>• Βασικό διάλυμα <math>\text{pH} &gt; 7</math> με επίδραση κοινού ιόντος</li> </ul>

