

## ΔΕΙΚΤΕΣ οξέων-βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες

Ουσίες που αλλάζουν το χρώμα ανάλογα με τη τιμή του  $P^H$  του δ/τος στο οποίο προστίθενται. Οι ουσίες αυτές είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα (  $H\Delta$  ) ή ασθενείς οργανικές βάσεις (  $\Delta^-$  )

### ΔΕΙΚΤΗΣ ΑΣΘΕΝΕΣ ΟΞΥ ΗΔ

Σε διάλυμα ρίχνουμε μερικές σταγόνες δείκτη ΗΔ. Ο δείκτης ιοντίζεται μερικώς κατά το σχήμα :



Τα  $H_3O^+$  που υπάρχουν στο διάλυμα, έχουν μια συγκέντρωση που αποφασίζεται από την (τις) διαλυμένες ουσίες του δ/τος. Όμως αυτά τα  $H_3O^+$  συμμετέχουν στην ισορροπία του δείκτη ( Ε.Κ.Ι. )

$$\text{Από την (1) έχουμε : } K_{H\Delta} = \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} \cdot [H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \quad (2)$$

1. Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη δηλ.  $H\Delta$  . Αυτό σημαίνει δύο πράγματα :

- Το δ/μα έχει χρώμα που επιβάλλουν τα μόρια  $H\Delta$
- πρακτικά ισχύει  $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} > 10$  (3)

$$(3) \rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} < \frac{1}{10} \rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} \cdot [H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} < \frac{1}{10} \cdot [H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \rightarrow$$

$$K_{H\Delta} \cdot 10 < [H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \rightarrow \log K_{H\Delta} + 1 < \log [H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \rightarrow P^H < PK_{H\Delta} - 1$$

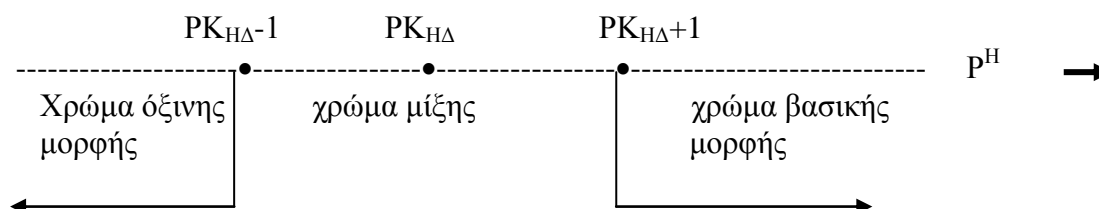
2. Επικρατεί η βασική μορφή του δείκτη δηλ.  $\Delta^-$  . Αυτό σημαίνει δύο πράγματα :

- Το δ/μα έχει χρώμα που επιβάλλουν τα ιόντα  $\Delta^-$
- πρακτικά ισχύει  $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} > 10$  (4)

$$(4) \rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} > 10 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \rightarrow K_{\text{H}\Delta} > 10 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$$

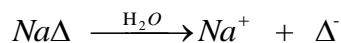
$$\rightarrow \log K_{\text{H}\Delta} > 1 + \log[\text{H}_3\text{O}^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \rightarrow \text{P}^{\text{H}} > \text{PK}_{\text{H}\Delta} + 1$$

3. Διάγραμμα αλλαγής χρώματος δείκτη  $\text{H}\Delta / \Delta^-$ .



### ΔΕΙΚΤΗΣ ΑΣΘΕΝΗΣ ΒΑΣΗ $\Delta^-$

Σε διάλυμα ρίχνουμε μερικές σταγόνες οργανικού άλατος π.χ.  $\text{Na}\Delta$ . Το άλας αυτό διίσταται πλήρως κατά το σχήμα :



Τα ιόντα  $\Delta^-$  ιοντίζονται μερικώς :  $\Delta^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}\Delta + \text{OH}^-$  (1)

Τα  $\text{OH}^-$  που υπάρχουν στο διάλυμα, έχουν μια συγκέντρωση που αποφασίζεται από την (τις) διαλυμένες ουσίες του δ/τος. Όμως αυτά τα  $\text{OH}^-$  συμμετέχουν στην ισορροπία του δείκτη ( Ε.Κ.Ι. )

Για την ισορροπία (1) ισχύει :  $K_{\Delta^-} = \frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \cdot [\text{OH}^-]_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$  (2)

1. Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη δηλ.  $\text{H}\Delta$  . Αυτό σημαίνει δύο πράγματα :

- Το δ/μα έχει χρώμα που επιβάλλουν τα  $\text{H}\Delta$
- πρακτικά ισχύει  $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} > 10$  (3)

Από τη σχέση (3) εύκολα :

$$\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} \cdot [\text{OH}^-]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} > 10 \cdot [\text{OH}^-]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \rightarrow K_{\Delta^-} > 10 \cdot [\text{OH}^-]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} \rightarrow \frac{K_w}{K_{\text{H}\Delta}} > 10 \cdot [\text{OH}^-]_{\delta/\tau\omicron\varsigma}$$

$$\frac{[H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma}}{K_{H\Delta}} > 10 \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \rightarrow \frac{[H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma}}{K_{H\Delta}} > 10 \rightarrow$$

$$[H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma} > 10 \cdot K_{H\Delta} \rightarrow \log[H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma} > 1 + \log K_{H\Delta} \rightarrow P^H < PK_{H\Delta} - 1$$

2. Επικρατεί η βασική μορφή του δείκτη δηλ.  $\Delta^-$ . Αυτό σημαίνει δύο πράγματα :

- Το δ/μα έχει χρώμα που επιβάλλουν τα ιόντα  $\Delta^-$ .
- πρακτικά ισχύει  $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} > 10$  (4)

Από τη σχέση (4) εύκολα :

$$\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} < \frac{1}{10} \rightarrow \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} < \frac{1}{10} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \rightarrow$$

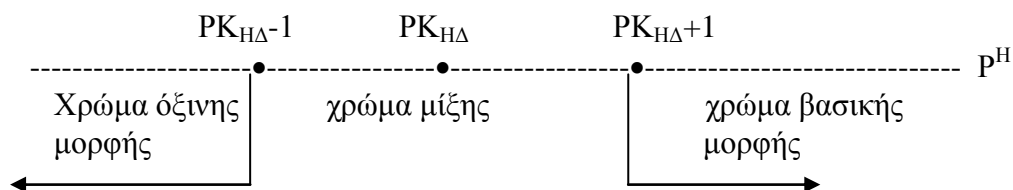
$$K_{\Delta^-} < \frac{1}{10} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \rightarrow \frac{K_W}{K_{H\Delta}} < \frac{1}{10} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \rightarrow$$

$$\frac{[H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma}}{K_{H\Delta}} < \frac{1}{10} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \rightarrow \frac{[H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma}}{K_{H\Delta}} < \frac{1}{10} \rightarrow$$

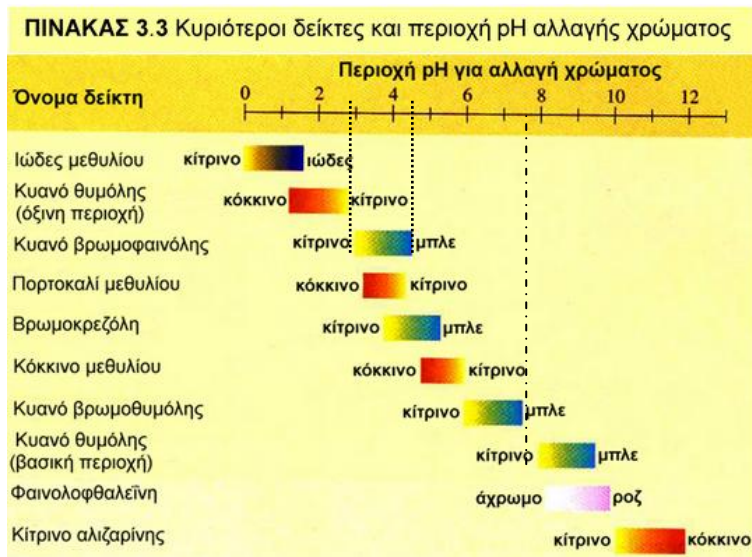
$$10 \cdot [H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma} < K_{H\Delta} \rightarrow 1 + \log[H_3O^+]_{\delta/\tau\omega\varsigma} < \log K_{H\Delta} \rightarrow$$

$$P^H > PK_{H\Delta} + 1$$

3. Διάγραμμα αλλαγής χρώματος δείκτη  $\Delta^- / H\Delta$ .



## ΜΕΛΕΤΗ ΠΙΝΑΚΑ ΔΕΙΚΤΩΝ...



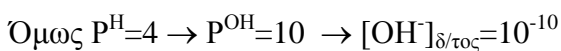
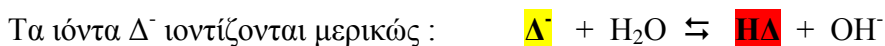
1. Ας δούμε τι λέει ο παραπάνω πίνακας, μελετώντας τον δείκτη Κυανό βρωμοφαινόλης. Ο δείκτης αυτός σε περιβάλλον με  $P^H < 2,9$  θα δώσει κίτρινο χρώμα, ενώ σε περιβάλλον με  $P^H > 4,5$  θα χρωματίσει μπλε! Ανάμεσα στα προαναφερόμενα όρια ο δείκτης θα εμφανίσει το πράσινο χρώμα.

Επιπλέον, δείτε τη διαφορά ανάμεσα στα δυο όρια που δεν είναι 2 (θεωρητική), αλλά  $4,5 - 2,9 = 1,6$

2. Σε κάποιο διάλυμα ο δείκτης κυανό βρωμοθυμόλης δίνει μπλε ενώ ο δείκτης φαινολοφθαλείνη το αφήνει άχρωμο. Ποιο το  $P^H$  του διαλύματος κατά εκτίμηση;  
Απάντηση: η τιμή του  $P^H$  είναι κάπου στη περιοχή του 7,5 και του 8 και κάτι. Δηλαδή περιβάλλον βασικό (25 °C)

## ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Ρίχνουμε σταγόνες δείκτη  $Na\Delta$  με  $K_{H\Delta} = 10^{-7}$  σε διάλυμα που έχει  $P^H = 4$ . Αν το χρώμα των  $H\Delta$  είναι ερυθρό και των  $\Delta^-$  είναι κίτρινο, να βρείτε το χρώμα του δ/τος.



$$K_{\Delta^-} = \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \rightarrow \frac{K_w}{K_{HA}} = \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \rightarrow \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = 10^3$$

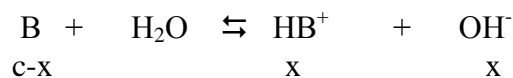
Δηλ.

χρώμα όξινης μορφής ( **Ερυθρό !** )

Ο δείκτης “κίτρινο της αλιζαρίνης” είναι άλας με Na ενός ασθενούς οργανικού μονοπρωτικού οξέος, με  $PK_{H\Delta}=11$  στους 25 °C. Οι χρωματικές μεταβολές που επιφέρονται από το συζυγές οξύ και από τη συζυγή βάση του δείκτη είναι αντίστοιχα κίτρινο και κόκκινο.

Ρίχνεται μια σταγόνα του υδατικού διαλύματος που περιέχει τον δείκτη σε άχρωμο διάλυμα κωδεΐνης ( $C_{18}H_{21}NO_3$ ) συγκέντρωσης  $6 \cdot 10^{-3}$  M και θερμοκρασίας 25 °C και παρατηρείται να μετατρέπεται σε κίτρινο. Αν η αναλογία των συγκεντρώσεων των συζυγών μορφών του δείκτη στο διάλυμα της κωδεΐνης είναι 1/10, να βρείτε τη  $K_b$  αυτής της ασθενούς μονοπρωτικής οργανικής βάσης. Για το νερό στους 25 °C  $K_w=10^{-14}$  )

Για τη κωδεΐνη έχουμε :



$$\dots \text{ και } K_b = \frac{[HB^+].[OH^-]}{[B]} \quad (1)$$

Η προσθήκη δείκτη δεν επηρεάζει την ισορροπία που έχουμε αναγράψει. Επίσης στην ισορροπία δεν λάβαμε υπόψη περίπτωση ΕΚΙ λόγω ισορροπίας του ιοντισμού  $H_2O$ .

Για τον δείκτη (NaΔ) έχουμε:  $Na\Delta \rightarrow Na + \Delta^-$  και...



Η (2) δίνει ...

$$K_{\Delta^-} = \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} \cdot [OH^-]_{\delta/\tau\omega\varsigma} \Rightarrow \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{K_{\Delta^-}}{[OH^-]} \Rightarrow 10 \cdot [OH^-] = \frac{K_w}{K_{HA}} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4} = x$$

Και η (1) δίνει πλέον...

$$K_b = \frac{[HB^+].[OH^-]}{[B]} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{60 \cdot 10^{-4} - 10^{-4}} = \frac{10^{-4}}{60} = \frac{100}{60} \cdot 10^{-6} \cong 1,7 \cdot 10^{-6}$$

Η συνθήκη των προσεγγίσεων  $Ka/C < 0,01$  ικανοποιείται...

Ένας χημικός θέλοντας να απεικονίσει τη σημαία της Αιθιοπίας εκτελεί το εξής πείραμα. Διαθέτει **τρεις** λωρίδες χαρτιού που είναι εμποτισμένες η καθεμιά ξεχωριστά με διαλύματα των πρωτολυτικών δεικτών.


Μπλε της βρωμοθυμόλης με  $PK_a=7,3$  (κίτρινο – μπλε)

Κόκκινο κρεσόλης με  $PK_a=8,2$  (κίτρινο – κόκκινο)

Κόκκινο του μεθυλίου με  $PK_a=4,9$  (κόκκινο – κίτρινο)

Τα χρώματα μέσα στις παρενθέσεις δείχνουν τις χρωματικές μεταβολές που επιφέρονται αντίστοιχα από το συζυγές οξύ και τη συζυγή βάση του δείκτη.

Στάζει μερικές σταγόνες από διάλυμα  $HCl$   $0,1$  M σε μια λωρίδα και στη συνέχεια ανάλογα με το χρώμα που φαίνεται, την επικολλά στην αντίστοιχη θέση του πίνακα. Το ίδιο κάνει στις άλλες δυο λωρίδες που έμειναν, λαμβάνοντας σταγόνες από διαλύματα  $NaCl$   $0,1$  M και  $KOH$   $0,01$  M. Να ανακαλύψετε τι έκανε συμπληρώνοντας τον πίνακα.

Η σημαία 

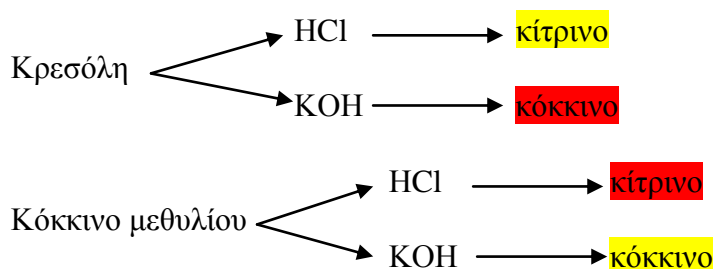
$NaCl$ ( $P^H=7$ )	Βρωμοθυμόλη	Πράσινο
$HCl$ ( $P^H=2$ )	Κρεσόλη	Κίτρινο
$HCl$ ( $P^H=2$ )	Κόκκινο μεθυλίου	Κόκκινο
ή		
$NaCl$ ( $P^H=7$ )	Βρωμοθυμόλη	Πράσινο
$KOH$ ( $P^H=12$ )	Κόκκινο μεθυλίου	Κίτρινο
$KOH$ ( $P^H=12$ )	Κρεσόλη	Κόκκινο

Για να μπορέσεις να φτιάξεις πράσινο πρέπει να γνωρίζεις ότι είναι χρώμα συμπληρωματικό (θεωρία χρωμάτων στη ...ζωγραφική!) και είναι προϊόν μίξης κίτρινου και μπλε. Αυτό το χρώμα θα δώσει η βρωμοθυμόλη σε περιβάλλον  $7,3 \pm 1$ .

Το κίτρινο και το κόκκινο όταν κάνουν μίξη θα μας δώσουν πορτοκαλί, δηλαδή ένα χρώμα που δεν μας ενδιαφέρει. Επομένως η προσθήκη σταγόνων  $NaCl$  στις λωρίδες της κρεσόλης και του κόκκινου του μεθυλίου πρέπει να αποκλειστεί.

Έχουμε τώρα λωρίδα κρεσόλης και λωρίδα κόκκινου μεθυλίου (Η λωρίδα με Βρωμοθυμόλη χρησιμοποιήθηκε) και -όπως έχει αναφερθεί- δεν μπορώ να εργαστώ με το διάλυμα  $NaCl$ .

Τι κάνω ; Σκέπτομαι και κάνω χρήση της δενδροειδούς ανάπτυξης. Δείτε το.



Η άσκηση έχει αρκετά ενδιαφέροντα στοιχεία, που ένας υποψήφιος ας τα έχει υπόψη του. Το δύσκολο ήταν με το πράσινο χρώμα. Αυτό μπορεί να δοθεί...

Ένα άχρωμο υδατικό διάλυμα, χωρίζεται στα δυο (Διαλύματα A & B) Στο διάλυμα A προστίθεται ο δείκτης «ερυθρό του μεθυλίου» και καθίσταται κίτρινο. Όταν στο διάλυμα B προστίθεται ο δείκτης «φαινολοφθαλεΐνη», τότε το διάλυμα αυτό παραμένει άχρωμο. Να υπολογίσετε προσεγγιστικά την περιοχή του PH του αρχικού διαλύματος.

Διάλυμα A + Ερυθρό μεθυλίου = κίτρινο  $\rightarrow$  PH > 6

Διάλυμα B + φαινολοφθαλεΐνη = άχρωμο  $\rightarrow$  PH < 8,5

Επομένως :  $6 < \text{PH} < 8,5$

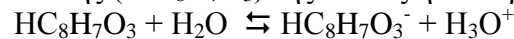
Όταν το  $\text{P}^{\text{H}}$  ενός διαλύματος, που περιέχει μονοπρωτικό οξύ ως δείκτη είναι 10, η συγκέντρωση της ιονισμένης μορφής του δείκτη προς τη μη ιονισμένη μορφή του είναι 2. Ποιο το PKa του δείκτη ;  $\log 2 = 0,7$

Από την αντίδραση ιοντισμού του δείκτη προκύπτει :

...PH=PKa+log([Δ-]/[HΔ])  $\rightarrow$  10 = PKa + log2  $\rightarrow$  PKa= 9,7

Εκτός από τους δείκτες που μεταβάλλουν το χρώμα ενός διαλύματος ανάλογα αν σε αυτό υπερτερεί η όξινη ή η βασική μορφή τους, υπάρχουν και οι οσφραντικοί δείκτες. Η δράση και αυτών των δεικτών βασίζεται στην επίδραση κοινού ιόντος.

Σε καθένα από τέσσερα ποτήρια με  $\text{H}_2\text{O}$  ρίχνεται μια σταγόνα υδατικού διαλύματος βανιλίνης ( $\text{HC}_8\text{H}_7\text{O}_3$ ) της οποίας η αντίδραση ιοντισμού είναι :



Μέσα σε κάθε ποτήρι νερού ρίχνουμε σταγόνα -σταγόνα ένα από τα παρακάτω αντιδραστήρια :

Φαινόλη ( $K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$ ), πικρικό οξύ ( $K_a = 6 \cdot 10^{-1}$ ), βενζοϊκό οξύ ( $K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$ ) και φουροϊκό οξύ ( $K_a = 6,76 \cdot 10^{-4}$ ). Να ταξινομήσετε τα αντιδραστήρια αυτά κατά αύξουσα σειρά αυξανόμενου όγκου ο οποίος πρέπει να προστεθεί στο κάθε ποτήρι, ώστε στα οσφρητικά κύτταρα μας να έλθουν τα μόρια της βανιλίνης.

Όταν η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  αυξάνει τότε η ισορροπία πάει αριστερά, προς όφελος της μη ιονισμένης βανιλίνης.

Όσο πιο ασθενές είναι ένα οξύ, τόσο πιο μεγάλη η ποσότητα του, που πρέπει να βάλουμε ώστε να διαμορφωθεί ικανή  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , ώστε ο λόγος  $[\text{HC}_8\text{H}_7\text{O}_3] / [\text{HC}_8\text{H}_7\text{O}_3^-]$  να φτάσει στην επιθυμητή τιμή.

Έτσι κατατάσσουμε τα δεδομένα οξέα κατά μειούμενη ισχύ, όπως αυτή καθορίζεται από τη σταθερά ιοντισμού τους, θεωρώντας επίσης ότι τα διαλύματα των έχουν ίδια συγκέντρωση.

1. πικρικό οξύ, 2. φουροϊκό οξύ, 3. βενζοϊκό οξύ και 4. φαινόλη