

## Οξέα και Βάσεις ΟΡΙΣΜΟΙ

### Arrhenius:

ΟΞΕΑ : ενώσεις που παρέχουν σε υδατικό διάλυμα  $H^+$

ΒΑΣΕΙΣ: ενώσεις που παρέχουν σε υδατικό διάλυμα  $OH^-$

### Bronsted και Lowry:

ΟΞΕΑ: Ουσίες που δρουν ως δότες πρωτονίων

ΒΑΣΕΙΣ: Ουσίες που δρουν ως δέκτες πρωτονίων



### Τύποι Οξέων

Μοριακά

–  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3COOH$

Ανιοντικά

–  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$

Κατιοντικά

–  $NH_4^+$ , εφυδατωμένα κατιόντα  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

### Τύποι βάσεων

Μοριακές

–  $NH_3$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $H_2O$

Ανιοντικές

–  $HSO_4^-$ ,  $OH^-$ ,  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$  (γενικά κάθε ανιόν)

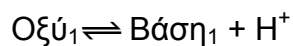
Κατιοντικές

–  $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$

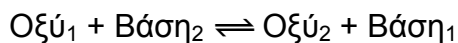
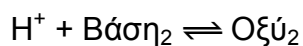
## Αμφιπρωτικές Ουσίες ή Αμφολύτες

- Ουσίες που δρουν ως οξέα ή βάσεις, ανάλογα με τις συνθήκες.
- Τα συνηθέστερα οξέα είναι μοριακού χαρακτήρα (π.χ.  $\text{H}_2\text{O}$ )
- Οι συνηθέστερες βάσεις είναι ανιοντικές (π.χ.  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ )
- Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής βάση του
- Όσο ισχυρότερη είναι μια βάση, τόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές οξύ της

### Πρωτολυτική Αντίδραση



2 συζυγή ζεύγη



- Στις πρωτολυτικές αντιδράσεις η ισορροπία ευνοεί το σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσεως

Πίνακας 6-1. Πρωτολυτικές αντιδράσεις

Αντίδραση	Εξίσωση κατά Brønsted	
	Οξύ <sub>1</sub> + Βάση <sub>2</sub>	⇌ Οξύ <sub>2</sub> + Βάση <sub>1</sub>
Ιονισμός του H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>
Ιονισμός του HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Ιονισμός της NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub>	⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>
Ιονισμός του CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH + H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Εξουδετέρωση του HNO <sub>3</sub> με NaOH	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	⇌ H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O
Εξουδετέρωση του CH <sub>3</sub> COOH με NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH + NH <sub>3</sub>	⇌ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Εξουδετέρωση του CH <sub>3</sub> COOH με NaOH	CH <sub>3</sub> COOH + OH <sup>-</sup>	⇌ H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Υδρόλυση του NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + NH <sub>3</sub>
Υδρόλυση του CH <sub>3</sub> COONa	H <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	⇌ CH <sub>3</sub> COOH + OH <sup>-</sup>
Διάσπαση του [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> με HNO <sub>3</sub>	2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	⇌ 2NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O + Ag <sup>+</sup>
Αντικατάσταση HCN υπό CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOH + CN <sup>-</sup>	⇌ HCN + CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>

### Ιοντισμός Ασθενών Μονοπρωτικών Οξέων και Βάσεων

- Γενική εξίσωση (Οξύ σε H<sub>2</sub>O)  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
- Χρησιμοποιείται το σύμβολο του H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> για να καταδειχθεί ο ρόλος του υδροξωνίου ως δότη πρωτονίων

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

[H<sub>2</sub>O]: πρακτικά σταθερή για διαλύματα ασθενών οξέων συγκεντρώσεων < 1 M

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

[H<sub>2</sub>O]K = K<sub>a</sub>: σταθερά ιοντισμού του οξέος HA

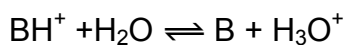
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{ή} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

K<sub>a</sub>: ποσοτικό μέτρο της ισχύος ενός οξέος.

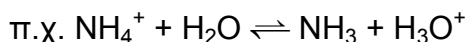
Όσο μεγαλύτερη η K<sub>a</sub> τόσο μεγαλύτερη η ισχύς του οξέος (ΔΕΝ ΙΣΧΥΕΙ ΣΕ ΠΥΚΝΑ Δ/ΤΑ)

### Ιοντισμός Ασθενούς Κατιοντικού Οξέος

Με ανάλογο τρόπο:



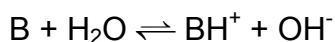
$$K_\alpha = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad \text{ή} \quad K_\alpha = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$



$$K_\alpha = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{ή} \quad K_\alpha = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Κα κατιοντικών οξέων λέγεται και σταθερά υδρολύσεως οπότε συμβολίζεται ως  $K_h$  (hydrolysis: υδρόλυση)

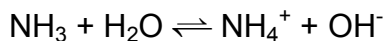
### Σταθερά Ιονισμού Μονοπρωτικής Βάσης



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

$K_b$  = σταθερά ιονισμού της βάσεως B

π.χ.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$K_b$ : ποσοτικό μέτρο της ισχύος μιας βάσεως

Όσο μεγαλύτερη η  $K_b$ , τόσο μεγαλύτερη η ισχύς της βάσεως.

### Ιοντισμός Ύδατος

Η μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα του χημικώς καθαρού ύδατος οφείλεται στον ιοντισμό εξόχως μικρού αριθμού μορίων ύδατος, σύμφωνα με την εξίσωση

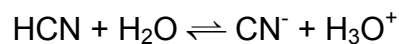
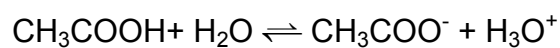


$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

- Το γινόμενο  $K[\text{H}_2\text{O}]$  είναι πρακτικά σταθερό
- $([\text{H}_2\text{O}] = 55,33 \text{ M})$
- $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = 55,33K = K_w$
- $K_w$ : σταθερά ιοντισμού ύδατος  $= 1 \times 10^{-14}$
- $K_w$ : γινόμενο ιόντων ύδατος ή σταθερά ιοντισμού του ύδατος ή σταθερά αυτοϊοντισμού του ύδατος ή σταθερά αυτοπρωτολύσεως του ύδατος.

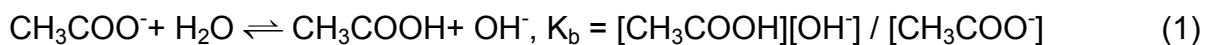
### Σχετική ισχύς οξέων και των συζυγών τους βάσεων



Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση.

- HCN: ασθενέστερο οξύ απ'ότι το  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- $\text{CH}_3\text{COO}^-$ : ασθενέστερη βάση απ'ότι το  $\text{CN}^-$

### Υπολογισμός $K_b$ ασθενούς βάσης από την $K_a$ του συζυγούς οξέος



$$K_a \times K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$K_b = K_w / K_a$$

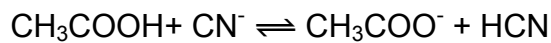
$$K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1,8 \times 10^{-5},$$

$$K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = K_w / K_{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$$K_{a(\text{HCN})} = 4 \times 10^{-10},$$

$$K_{b(\text{CN}^-)} = K_w / K_{a(\text{HCN})} = 2,5 \times 10^{-5}$$

## ΠΡΩΤΟΛΥΤΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ



Η ισορροπία ευνοεί το σχηματισμό του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης.

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HCN}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CN}^-]} =$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HCN}][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CN}^-][\text{H}^+]}$$

$$K = K_{\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})} / K_{\alpha(\text{HCN})} = 1,8 \times 10^{-5} / 4 \times 10^{-10} = 4,5 \times 10^4$$

$$K \gg 1$$

$$\text{ή } K = K_{\alpha(\text{CH}_3\text{COOH})} \times K_{\text{b}(\text{CN}^-)} / K_{\text{w}} = 1,8 \times 10^{-5} \times 2,5 \times 10^{-5} / 1,00 \times 10^{-14} = 4,5 \times 10^4$$

## Ιοντισμός Ασθενών Μονοπρωτικών Βάσεων

Αντίδραση:

Ισχυρό οξύ + ισχυρή βάση :  $K = 1 / K_{\text{w}}$       $K \gg 1$



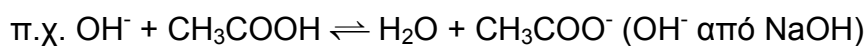
Ισχυρό οξύ + ασθενής βάση :  $K = K_{\text{b}} / K_{\text{w}}$



Αν  $K_{\text{b}} > K_{\text{w}}$       $K > 1$

Συνήθως  $K_{\text{b}} > K_{\text{w}}$       $K > 1$      πρακτικά ποσοτική

Ισχυρή βάση + ασθενές οξύ:  $K = K_{\alpha} / K_{\text{w}}$

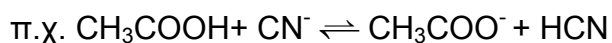


Αν  $K_{\alpha} > K_{\text{w}}$       $K > 1$

Συνήθως  $K_{\alpha} > K_{\text{w}}$       $K > 1$      πρακτικά ποσοτική

Ασθενές οξύ + ασθενής βάση:

$$K = (K_{\alpha} \times K_{\text{b}}) / K_{\text{w}}$$



Αν  $K_a \times K_b > K_w$        $K > 1$

Σε άλλες περιπτώσεις  $K > 1$

Σε πολλές περιπτώσεις  $K < 1$

### Υπολογισμός Σταθεράς Ιοντισμού

Η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται ποσοτικά με τη σταθερά ιοντισμού ή με το βαθμό διασπάσεως ή ιοντισμού,  $\alpha$

Το  $\alpha$  παριστάνει το κλάσμα μορίων του ηλεκτρολύτη που έχουν διασταθεί

$$\alpha = [H^+]/C = [A^-]/C$$

$$[H^+] = [A^-] = \alpha C$$

Ακριβής σχέση:  $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$ , η  $[OH^-]$  όμως θεωρείται αμελητέα

$$[HA] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$$

- $C: 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1} M$  (συνήθεις συγκεντρώσεις): αγνοείται ο ιοντισμός  $H_2O$  (εκτός αν  $K_a C < 1 \times 10^{-13}$  οπότε **δεν** αγνοείται)
- $C < 1 \times 10^{-4} M$  και  $K_a < 1 \times 10^{-8}$  **δεν** αγνοείται
- $C < 1 \times 10^{-6} M$  **δεν** αγνοείται (ανεξάρτητα από την τιμή της  $K_a$ )

Όταν δεν μπορεί να αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $H_2O$ , τότε  $[OH^-]$  ΟΧΙ αμελητέα ΑΡΑ

H.O.  $[H^+] = [OH^-] + [A^-]$        $[A^-] = [H^+] - [OH^-]$

I.M.  $C = [HA] + [A^-]$        $[HA] = C - [A^-]$

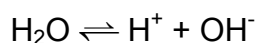
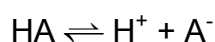
Αν  $K_a/C < 0,01$  ( $\alpha < 0,1$ ) τότε

$$[A^-] < C \quad [HA] = C - [A^-] = C \quad [HA] = C$$

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA] = [H^+]^2 - K_w / C$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a C + K_w} \text{ Ισχύει } \mathbf{MONO} \ K_a/C < 0,01$$

Έστω διάλυμα ασθενούς οξέος HA, ολικής συγκέντρωσης C



$\alpha = [A^-]/C = [H^+]/C$  εφόσον αγνοηθεί ο ιοντισμός  $H_2O$

$$[A^-] = [H^+] = \alpha C$$

$$\text{I.M. } C = [HA] + [A^-] \quad [HA] = C - [A^-]$$

$$[HA] = C - \alpha C$$

$$K_a = \alpha C \times \alpha C / C - \alpha C = \alpha^2 C / 1 - \alpha \quad (1)$$

Αν σε  $V$  mL υπάρχει 1 mole οξέος τότε  $C = 1/V$

$$K_a = \alpha^2 / (1 - \alpha) V \quad (2)$$

(1) + (2) Νόμος αραιώσεως Ostwald

### Σχέση Σταθεράς Ιοντισμού και Βαθμού Ιοντισμού

Όταν  $\alpha < 0,1$  ή  $K_a/C < 0,01$  Τότε  $K_a = \alpha^2 C$  ή  $\alpha = \sqrt{K_a/C}$

Υπολογισμός της  $K_a$  εάν είναι γνωστός ο βαθμός ιοντισμού  $\alpha$  και η συγκέντρωση  $C$

### Παράδειγμα

Ο βαθμός ιοντισμού διαλύματος  $CH_3COOH$   $0,0100$  M είναι  $0,0415$ . Να υπολογισθεί η σταθερά ιοντισμού του  $CH_3COOH$

### Λύση

Αφού  $\alpha = 0,0415$ , έχουμε

$$[CH_3COO^-] = [H^+] = (0,0415)(0,0100M) = 0,000415 \text{ M}$$

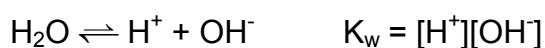
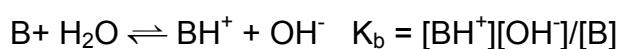
$$[CH_3COOH] = C - \alpha C = 0,0100 - 0,000415 = 0,009585 \text{ M}$$

Με αντικατάσταση αυτών των τιμών στην  $K_a = [CH_3COO^-][H^+]/[CH_3COOH]$

$$\text{Έχουμε } K_a = (0,000415)^2 / 0,00985 = 1,8 \times 10^{-5}$$

Το ίδιο αποτέλεσμα βρίσκεται και με άμεση αντικατάσταση των δεδομένων στην εξίσωση  $K_a = \alpha^2 C / 1 - \alpha$

### Σχέση σταθεράς ιοντισμού ( $K_b$ ) και βαθμού ιοντισμού ( $\alpha$ ) ασθενούς βάσης B, ολικής συγκέντρωσης C (νόμος αραιώσεως του Ostwald)





$\alpha = [\text{BH}^+]/C$  (εξ ορισμού)

$K_b = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$  (εφόσον αγνοηθεί ο ιοντισμός  $\text{H}_2\text{O}$ )

$\alpha = \sqrt{K_b/C}$  (εφόσον  $K_b/C < 0,01$  και αγνοηθεί ο ιοντισμός  $\text{H}_2\text{O}$ )

### Οξέα και Βάσεις σε Μη Υδατικούς Διαλύτες

- Ο ιοντισμός οξέος ή βάσεως επηρεάζεται από:
  - τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη
  - την ικανότητα επιδιαλυτώσεως του διαλύτη
  - τον όξινο ή βασικό χαρακτήρα του διαλύτη
- Π.χ. Οι σταθερές ιονισμού των οξέων σε αλκοολικά διαλύματα είναι πολύ μικρότερες ( $10^4 - 10^5$ ) φορές από τις αντίστοιχες σε υδατικά διαλύματα
- Λόγω της μικρότερης διηλεκτρικής σταθεράς των αλκοολών έναντι του νερού.
  - Κατά την αξιολόγηση ισχύος των οξέων και βάσεων πρέπει να αναφέρεται ο διαλύτης
    - Το  $\text{HNO}_3$  είναι ισχυρότερο του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  σε νερό, αλλά σε υγρή αμμωνία τα δύο οξέα έχουν την ίδια ισχύ
    - Το φαινόμενο αυτό λέγεται φαινόμενο εξισώσεως διαστάσεως
    - Διαλύτης που εξισώνει την ισχύ λέγεται εξισωτής (π.χ υγρή αμμωνία)
    - Διαλύτης που διευκολύνει τη διαπίστωση υφιστάμενης διαφοράς λέγεται διαφοροποιητής (π.χ νερό)
  - Ισχυρά όξινοι διαλύτες ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) καθιστούν δυνατή την εμφάνιση βασικών ιδιοτήτων σε όξινες ουσίες
$$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$$
- Εφαρμογή του φαινομένου στην ποσοτική ανάλυση στις ογκομετρήσεις εξουδετερώσεως σε μη υδατικούς διαλύτες.

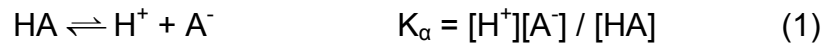
### Στάδια επίλυσης προβλημάτων χημικής ισορροπίας

1. Αναγραφή χημικής εξισώσεως χημικής ισορροπίας
2. Αναγραφή εκφράσεως σταθεράς ισορροπίας
3. Αντικατάσταση δεδομένων στην έκφραση σταθεράς ισορροπίας

#### 4. Λύση εξισώσεως

Με χρήση εξισώσεων ισοστάθμισης μάζας και ηλεκτρικής ουδετερότητας λαμβάνεται εξίσωση με ένα μόνο άγνωστο.

#### Συγκέντρωση ιόντων και μορίων σε διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος



Ισοστάθμιση μάζας:  $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$  (3)

Ηλεκτρική ουδετερότητα:  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$  (4)

από την οποία:  $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$  (4α)

Με συνδυασμό των (1), (2), (3), (4α):  $[\text{H}^+]^3 + K_{\alpha}[\text{H}^+]^2 - (CK_{\alpha} + K_w)[\text{H}^+] - K_wK_{\alpha} = 0$

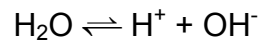
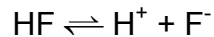
- Δίνεται η ακριβής συγκέντρωση πρωτονίων
- Απαιτείται επίλυση μόνο σε πολύ αραιά διαλύματα

#### Προσεγγίσεις:

- Σε συνήθεις συγκεντρώσεις διαλυμάτων ασθενών οξέων η  $[\text{OH}^-]$  είναι αμελητέα σε
- σύγκριση με  $[\text{A}^-]$ . (Αν  $CK_{\alpha} < 1 \times 10^{-13}$  δεν αγνοείται ο ιοντισμός  $\text{H}_2\text{O}$ )
- Απλοποιήσεις εξισώσεων:
- $[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$
- $[\text{HA}] = C - [\text{A}^-] \approx C - [\text{H}^+]$
- $K_{\alpha} = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] \approx [\text{H}^+]^2 / C - [\text{H}^+]$  ή
- $[\text{H}^+]^2 + K_{\alpha}[\text{H}^+] - CK_{\alpha} \approx 0$
- Εάν ο βαθμός ιοντισμού είναι μικρός ( $[\text{H}^+] < 0,1C$ )
- $K_{\alpha} \approx [\text{H}^+]^2 / C$  ή  $[\text{H}^+] \approx \sqrt{CK_{\alpha}}$

Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις ιόντων και μορίων σε διάλυμα HF 0,00100 M

Λύση



$$K_a = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}] = 6,9 \times 10^{-4} \quad (1)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14} \quad (2)$$

$$\text{I.M. } C = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad (3)$$

$$\text{H.O. } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] \quad (4)$$

### 1η προσέγγιση

$C = 0.00100\text{M}$ , διάλυμα συνήθους συγκέντρωσης και  $K_a C = 6,9 \times 10^{-4} \times 0,00100 > 1 \times 10^{-13}$

Αγνοούμε τον ιοντισμό του  $\text{H}_2\text{O}$  δηλαδή θεωρούμε:  $[\text{OH}^-] \ll [\text{F}^-]$

$$\text{Άρα (4) H.O. } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] \quad [\text{H}^+] = [\text{F}^-]$$

$$(3) \text{ I.M. } C = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad [\text{HF}] = C - [\text{H}^+]$$

$$K_a = [\text{H}^+][\text{F}^-]/[\text{HF}]$$

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / C - [\text{H}^+]$$

### 2η προσέγγιση

$$K_a/C = 6,9 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-3} = 0,69 > 0,01$$

Δεν μπορεί να γίνει η 2η προσέγγιση δηλαδή η  $[\text{H}^+]$  δεν είναι αμελητέα σε σχέση με τη C

Χρησιμοποιούμε  $K_a$

$$K_a = [\text{H}^+]^2 / C - [\text{H}^+] = 6,9 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+]^2 + 6,9 \times 10^{-4}[\text{H}^+] - 6,9 \times 10^{-7} = 0$$

Οπότε

$$[\text{H}^+] = 5,5 \times 10^{-4}\text{M}$$

$$[\text{F}^-] = [\text{H}^+] = 5,5 \times 10^{-4}\text{ M}$$

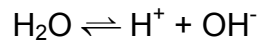
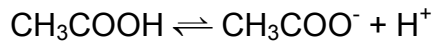
$$[\text{HF}] = 0,00100 - 5,5 \times 10^{-4} = 4,5 \times 10^{-4}\text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,8 \times 10^{-11}\text{ M}$$

Να υπολογισθεί ο βαθμός ιοντισμού διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$

( $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$ )

**Λύση**



$$\alpha = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / C$$

(εξ' ορισμού)

$$K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

(εφόσον αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $\text{H}_2\text{O}$ )

$$\alpha = \sqrt{K_a / C}$$

(εφόσον  $K_a / c < 0,01$  και αγνοηθεί ο ιοντισμός  $\text{H}_2\text{O}$ )

1) Εξετάζουμε αν μπορεί να αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $\text{H}_2\text{O}$

$$K_a \times c = 1,8 \times 10^{-5} \times 1,0 \times 10^{-5} = 1,8 \times 10^{-10} > 1 \times 10^{-13}$$

Άρα μπορεί να αγνοηθεί ο ιοντισμός  $\text{H}_2\text{O}$

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η σχέση  $K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$

2) Εξετάζουμε αν μπορεί να χρησιμοποιηθεί η απλοποιημένη εξίσωση  $\alpha = \sqrt{K_a / C}$

$$\alpha = \sqrt{K_a / C} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} / 1,0 \times 10^{-5}} = \sqrt{1,8} = 1,34 > 1$$

**ΑΤΟΠΟ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ**

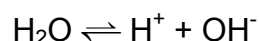
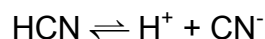
Για ισχυρά οξέα  $\alpha = 1$  γιατί ιονίζονται πλήρως.

Ασθενή οξέα  $\alpha < 1$

$$K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha) \quad \alpha = 0,72$$

Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων και μορίων, καθώς και το pH σε διάλυμα  $\text{HCN}$ ,  $C = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$  και να δικαιολογηθούν οι τυχόν προσεγγίσεις ( $\text{HCN}$   $K_a = 4,0 \times 10^{-10}$ ,  $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$ )

**Λύση.**



$$(1) K_a = [\text{H}^+] [\text{CN}^-] / [\text{HCN}] = 4,0 \times 10^{-10}$$

$$(2) K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

$$\text{I.M. } C = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] \quad (3)$$

$$\text{H.O. } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] \quad (4)$$

Δεν μπορεί να αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $\text{H}_2\text{O}$  γιατί  $C < 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  και  $K_a < 1 \times 10^{-8}$  ή  $K_a C < 1 \times 10^{-13}$

$[\text{OH}^-]$  όχι αμελητέα

$$\text{H.O. } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] \quad [\text{CN}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

$$\text{I.M. } C = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] \quad [\text{HCN}] = C - [\text{CN}^-]$$

$$K_a/C = 4,0 \times 10^{-10}/1,00 \times 10^{-5} = 4,0 \times 10^{-5} \ll 0,01 \quad \alpha \ll 0,1$$

$$[\text{CN}^-] \ll C \quad [\text{HCN}] = C - [\text{CN}^-] \approx C$$

$$K_a = [\text{H}^+][\text{H}^+] - [\text{OH}^-]/C$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C + K_w} = 1,18 \times 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}/1,18 \times 10^{-7}$$

$$[\text{CN}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 1,18 \times 10^{-7} - 8,5 \times 10^{-8} = 3,3 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{HCN}] = C - [\text{CN}^-] = 1,00 \times 10^{-5} - 3,3 \times 10^{-8}$$

$$[\text{HCN}] = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6,93$$

Έλεγχος προσέγγισης

$$10[\text{CN}^-] = 10 \times 3,3 \times 10^{-8} = 3,3 \times 10^{-7} < 1,00 \times 10^{-5} = C$$

Σωστή η προσέγγιση

Αν αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $\text{H}_2\text{O}$ :  $[\text{H}^+] = 6,3 \times 10^{-8} < 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7,2 > 7$  ΑΤΟΠΟ

**Να υπολογισθεί ο βαθμός ιοντισμού του διαλύματος  $\text{HCN}$   $C = 1,00 \times 10^{-5} \text{ M}$**

$$(K_a = 4,0 \times 10^{-10})$$

**Λύση**

Δεν μπορεί να αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $\text{H}_2\text{O}$ , δεν ισχύει η εξίσωση γιατί  $C < 1 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$K_a < 1 \times 10^{-8} \text{ και } K_a C < 1 \times 10^{-13}$$

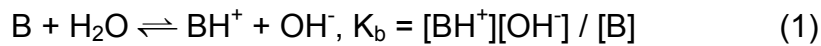
$$K_a = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

$$\alpha = [\text{CN}^-]/C = 3,3 \times 10^{-8} / 1,00 \times 10^{-5} = 3,3 \times 10^{-3}$$

Σύμφωνα με την προηγούμενη άσκηση

## Συγκέντρωση Ιόντων και Μορίων σε Διάλυμα Ασθενούς Μονοπρωτικής Βάσεως

Εξισώσεις ανάλογες με αυτές μονοπρωτικών οξέων, όπου  $[H^+]$  αντικαθίσταται από  $[OH^-]$  και  $K_a$  αντικαθίσταται από  $K_b$



$$\text{Ισοστάθμιση μάζας: } C = [B] + [BH^+] \quad (3)$$

$$\text{Ηλεκτρική ουδετερότητα: } [OH^-] = [H^+] + [BH^+] \quad (4)$$

$$\text{από την οποία: } [BH^+] = [OH^-] - [H^+] \quad (4a)$$

Με συνδυασμό των (1), (2), (3) και (4a):

$$[OH^-]^3 + K_b[OH^-]^2 - (CK_b + K_w)[OH^-] - K_wK_b = 0$$

### • Προσεγγίσεις:

– Σε συνήθεις συγκεντρώσεις:  $[H^+] \ll [BH^+]$

$$[OH^-] \approx [BH^+]$$

$$[B] = C - [BH^+] \approx C - [OH^-]$$

$$K_b = [OH^-]^2 / C - [OH^-]$$

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - CK_b \approx 0$$

– Εάν ο βαθμός ιοντισμού της βάσεως είναι μικρός,  $[OH^-] \ll C$

$$K_b \approx [OH^-]^2 / C \text{ και } [OH^-] \approx \sqrt{CK_b}$$

Πρέπει  $10 [OH^-] < C$  για να είναι η 2η προσέγγιση σωστή.

Όταν δεν μπορεί να αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $H_2O$  σε διάλυμα βάσεως  $B$ , συγκέντρωσης  $C$

π.χ.  $C < 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  και  $K_b \leq 1 \times 10^{-8}$  (ή  $K_b C < 1 \times 10^{-13}$ ) ή  $C < 1 \times 10^{-6} \text{ M}$  ανεξάρτητα από τιμή  $K_b$

$[H^+]$  όχι αμελητέα

$$\text{Η.Ο. } [OH^-] = [H^+] + [BH^+]$$

$$[BH^+] = [OH^-] - [H^+]$$

$$\text{Ι.Μ. } C = [B] + [BH^+] \quad [B] = C - [BH^+]$$

Αν  $K_b/C < 0,01$  ( $\alpha < 0,1$ )

$$[BH^+] \ll C$$

$$[B] = C - [BH^+] \approx C$$

$$K_b = ([OH^-] - [H^+]) [OH^-] / C$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C + K_w}$$

Άρα

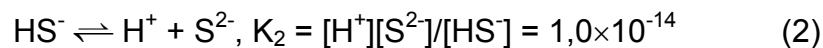
1η προσέγγιση αφορά ιοντισμό  $H_2O$ , γίνεται στην εξίσωση  $H_2O$ . όταν

$$C: 1 \times 10^{-3} - 0,1 \text{ M}, \text{ εκτός αν } K_b C < 1 \times 10^{-13}$$

2η προσέγγιση αφορά ιοντισμό της βάσεως B, γίνεται στην εξίσωση I.M. όταν

$$\alpha < 0,1 \text{ ή } K_b C < 0,01$$

### Συγκέντρωση Ιόντων και Μορίων σε Διάλυμα Πολυπρωτικού Οξέος



Ισοστάθμιση μάζας:

$$C = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (4)$$

Ισοστάθμιση ουδετερότητας:

$$[H^+] = [HS^-] + [OH^-] + 2[S^{2-}] \quad (5)$$

Με συνδυασμό (1), (2), (3), (4), (5):

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + (K_1K_2 - CK_1 - K_w)[H^+]^2 - (K_1K_w + 2CK_1K_2)[H^+] - K_1K_2K_w = 0$$

#### Προσεγγίσεις:

- Σε συνήθη διαλύματα  $[OH^-]$  αμελητέα (αγνοείται ο ιοντισμός  $H_2O$ )
- Επειδή  $K_1/K_2 > 1 \times 10^3$  δηλαδή  $K_2 \ll K_1$ , μπορεί να αγνοηθεί το 2ο στάδιο ιοντισμού,
- οπότε  $[S^{2-}]$  αμελητέα, επομένως  $[H^+] \approx [HS^-]$

Απλοποιήσεις:

$$C \approx [H_2S] + [HS^-]$$

$$[H^+] \approx [HS^-]$$

$$K_1 = 1,0 \times 10^{-7} = [H^+]^2 / (C - [H^+]), \text{ από την οποία υπολογίζεται η } [H^+]$$

Για οποιοδήποτε ασθενές πολυπρωτικό οξύ  $H_nA$  λαμβάνεται υπόψη μόνο το 1ο στάδιο ιοντισμού για υπολογισμό  $[H^+]$  εφόσον  $K_1/K_2 > 1 \times 10^3$ .

Σε περίπτωση κορεσμένου διαλύματος  $H_2S$ ,  $C = 0,10 \text{ M}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), και  $[H^+] \ll C$

1) Διάλυμα συνήθους συγκέντρωσης και  $K_1/K_2 > 1 \times 10^3$

$$\text{Ισχύει } K_1 = [H^+]^2 / C - [H^+]$$

$$2) K_1/C = 1,0 \times 10^{-7} / 0,1 = 1,0 \times 10^{-6} \ll 0,01$$

$$\text{Άρα } [H^+] \ll C \quad C - [H^+] \approx C$$

$$K_1 = [H^+]^2 / C, \quad [H^+] = \sqrt{K_1 C}$$

$$[H^+] = \sqrt{1,0 \times 10^{-7} \times 0,10} = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M} \approx [HS^-]$$

$$[H_2S] = C - [HS^-] = 0,10 - 1,0 \times 10^{-4} = 0,10 \text{ M}$$

$$[OH^-] = 1,0 \times 10^{-14} / 1,0 \times 10^{-4} = 1,0 \times 10^{-10}$$

$$K_2 = [H^+][S^{2-}] / [HS^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$K_2 = 1,0 \times 10^{-14} = (1 \times 10^{-4}) [S^{2-}] / 1 \times 10^{-4}, \text{ άρα}$$

$$[S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ M} \quad [S^{2-}] = K_2 \text{ (γιατί } [H^+] \approx [HS^-])$$

• Γενικά για διπρωτικό οξύ  $H_2A$ , εάν  $K_2 \ll K_1$ :  $[A^{2-}] \approx K_2$

• Με πολλαπλασιασμό των εξισώσεων  $K_1, K_2$  κατά μέλη:

$$K_{1,2} = [H^+]^2 [S^{2-}] / [H_2S] = 1,0 \times 10^{-21} \text{ (ολική σταθερά ιοντισμού)}$$

**Ασθενές τριπρωτικό οξύ ( $H_3A$ )**

- Αν  $K_1/K_2 \geq 1000$  για υπολογισμό  $[H^+]$  λαμβάνεται μόνο υπόψη το 1ο στάδιο ιοντισμού.
- Αν  $K_1/K_2 \geq 1000$  και εφόσον μπορεί να αγνοηθεί ο ιοντισμός του  $H_2O$  η συγκέντρωση του δισθενούς ανιόντος =  $K_2$ , Δηλαδή  $[HA^{2-}] = K_2$   
Η  $[A^{3-}]$  υπολογίζεται από την εξίσωση που παρέχει την  $K_3$ .

### Επίδραση Κοινού Ιόντος

- Προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή βάσεως συνεπάγεται μετατόπιση της ισορροπίας προς όφελος των αδιάστατων μορίων του οξέος ή βάσεως
  - Με επίδραση κοινού ιόντος ρυθμίζουμε τις συγκεντρώσεις των μορίων και ιόντων
- Π.χ ρύθμιση  $[H_2S]$  με προσθήκη ισχυρού οξέος



## Σύσταση Διαλυμάτων Πολυπρωτικών Οξέων ως Συνάρτηση pH

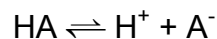
- Συνυπάρχουν τα αδιάστατα μόρια του οξέος και τα ανιόντα από τη διάσταση
- Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων μπορούν να υπολογισθούν ως συνάρτηση της  $[H^+]$

### Σύσταση διαλυμάτων ασθενών οξέων (μονοπρωτικών ή πολυπρωτικών) ως συνάρτηση της $[H^+]$

1) Έστω διάλυμα HA ολικής συγκέντρωσης C

$\alpha_0$  = κλάσμα ολικής συγκέντρωσης με τη μορφή HA

$\alpha_1$  = κλάσμα ολικής συγκέντρωσης με τη μορφή  $A^-$



$$K_a = [H^+][A^-] / [HA] \quad (1)$$

$$I.M. C = [HA] + [A^-] \quad (2)$$

$$\alpha_0 = [HA]/C \quad (3)$$

$$\alpha_1 = [A^-]/C \quad (4)$$

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1 \quad (5)$$

$$(1) [A^-] = K_a[HA]/[H^+] \quad (1')$$

$$(2) C = [HA] + [A^-]$$

$$(3) C = [HA] + K_a[HA]/[H^+] \quad (2')$$

$$[HA] = C[H^+]/[H^+] + K_a \quad (6)$$

(3),(6)

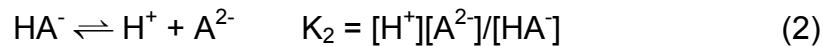
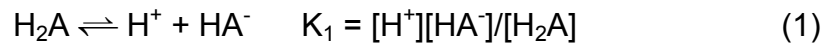
$$\alpha_0 = [HA]/C = [H^+] / [H^+] + K_a$$

$$\alpha_1 = [A^-]/C = K_a/[H^+] + K_a$$

Το ποσοστό κάθε σωματιδίου του οξέος εξαρτάται από τη  $[H^+]$  και είναι ανεξάρτητο από την C

2) Έστω διάλυμα  $H_2A$  ολικής συγκέντρωσης  $C$

- $\alpha_0$  = κλάσμα ολικής συγκέντρωσης με τη μορφή  $H_2A$
- $\alpha_1$  = κλάσμα ολικής συγκέντρωσης με τη μορφή  $HA^-$
- $\alpha_2$  = κλάσμα ολικής συγκέντρωσης με τη μορφή  $A^{2-}$



$$\bullet \text{ I.M. } C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (3)$$

$$\bullet \alpha_0 = [H_2A]/C \quad (4)$$

$$\bullet \alpha_1 = [HA^-]/C \quad (5)$$

$$\bullet \alpha_2 = [A^{2-}]/C \quad (6)$$

$$\bullet \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (7)$$

$$[HA^-] = K_1 [H_2A]/[H^+] \quad (1')$$

$$[A^{2-}] = K_2 [HA^-]/[H^+] = K_1 K_2 [H_2A]/[H^+]^2 \quad (2')$$

$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (3)$$

$$C = [H_2A] + K_1 [H_2A]/[H^+] + K_1 K_2 [H_2A]/[H^+]^2 \quad (3')$$

$$[H_2A] = C[H^+]^2 / [H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2 \quad (8)$$

$$\alpha_0 = [H_2A]/C = [H^+]^2 / [H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2$$

$$\alpha_1 = [HA^-]/C = K_1 [H^+] / [H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2$$

$$\alpha_2 = [A^{2-}]/C = K_1 K_2 / [H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2$$

Το ποσοστό κάθε σωματιδίου του οξέος εξαρτάται από τη  $[H^+]$  και είναι ανεξάρτητο από την  $C$ .

$$\alpha_0 = [H_n A]/C$$

$$\alpha_1 = [H_{n-1} A^-]/C$$

$$\alpha_2 = [H_{n-2} A^{2-}]/C$$

$$\alpha_3 = [H_{n-3} A^{3-}]/C$$

$$\alpha_n = [A^{n-}]/C$$

Γενική περίπτωση πολυπρωτικού οξέος  $H_nA$

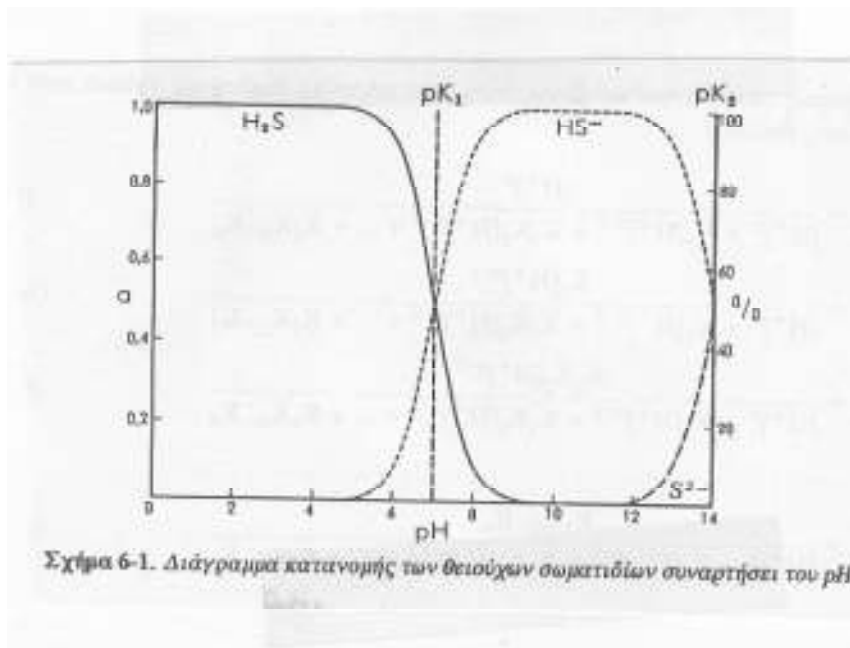
$$\alpha_0 = [H^+]^n / [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n$$

$$\alpha_1 = K_1[H^+]^{n-1} / [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n$$

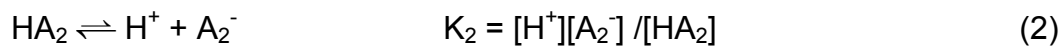
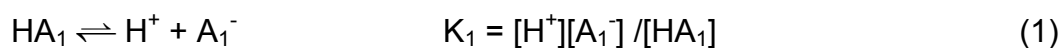
$$\alpha_2 = K_1K_2[H^+]^{n-2} / [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n$$

$$\alpha_n = K_1K_2 \dots K_n / [H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + \dots + K_1K_2 \dots K_n$$

Παρανομαστής: πολυώνυμο με  $n+1$  όρους όπου  $n$  ο αριθμός  $H^+$  που μπορεί να δώσει το οξύ



### Συγκέντρωση $H^+$ σε διάλυμα δύο ασθενών οξέων



$$\text{Ηλεκτρική ουδετερότητα: } [H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-] \quad (3)$$

$$\text{Ισοστάθμιση μάζας για } HA_1: C_1 = [HA_1] + [A_1^-] \quad (4)$$

$$\text{Ισοστάθμιση μάζας για } HA_2: C_2 = [HA_2] + [A_2^-] \quad (5)$$

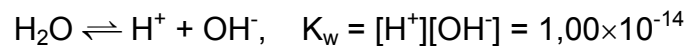
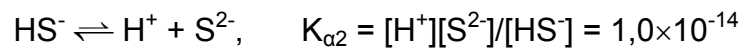
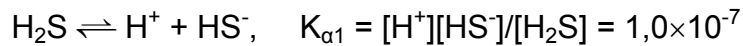
$$[H^+] = (K_1C_1 / [H^+] + K_1) + (K_2C_2 / [H^+] + K_2) + K_w / [H^+]$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1C_1 + K_2C_2 + K_w}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1C_1 + K_2C_2}$$

Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων και μορίων σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{S}$  **0,050M** ( $K_{\alpha 1} = 1,0 \times 10^{-7}$ ,  $K_{\alpha 2} = 1,0 \times 10^{-14}$ )

**Λύση**



Ισοστάθμιση μάζας:  $C = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$

Απλοποιήσεις:

$$C \approx [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$$

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-]$$

$$K_1 = 1,0 \times 10^{-7} = [\text{H}^+][\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}] \approx [\text{H}^+]^2 / C - [\text{H}^+],$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 C}$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_2 \quad (\text{γιατί } [\text{H}^+] \approx [\text{HS}^-])$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\alpha 1} C_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{1,0 \times 10^{-7} \times 0,05} = 7,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HS}^-] \approx [\text{H}^+] = 7,1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

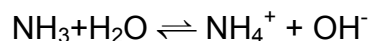
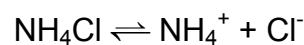
$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-14} / 7,1 \times 10^{-5} = 1,4 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = C - [\text{HS}^-] = 0,050 - 7,1 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 0,050 \text{ M}$$

$$[\text{S}^{2-}] = K_{\alpha 2} = 1,0 \times 10^{-14}$$

Πόσα g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  πρέπει να προστεθούν σε 100 mL διαλύματος  $\text{NH}_3$  0,100M για να εκατονταπλασιαστεί η  $[\text{H}^+]$  σε αυτό. ( $K_{\text{bNH}_3} = 1,8 \times 10^{-5}$ )

**Λύση**



Επειδή  $K_{\text{bNH}_3} / C_{\text{NH}_3} < 0,01$  για τους υπολογισμούς χρησιμοποιείται η απλοποιημένη σχέση

$$[\text{OH}^-]_1 = \sqrt{K_b C} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_2 = [\text{OH}^-]_1 / 100 = 1,34 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_b = 1,8 \times 10^{-5} = [\text{OH}^-][\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] = 1,34 \times 10^{-5} \text{ M} [\text{NH}_4^+] / 0,100$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,134 \text{ M}$$

$$\text{g NH}_4\text{Cl στα 100 mL} = 0,134 \text{ mmol/mL} \times 100 \text{ mL} \times 53,5 \text{ mg/mmol} = 717 \text{ mg} = \mathbf{0,72 \text{ g}}$$