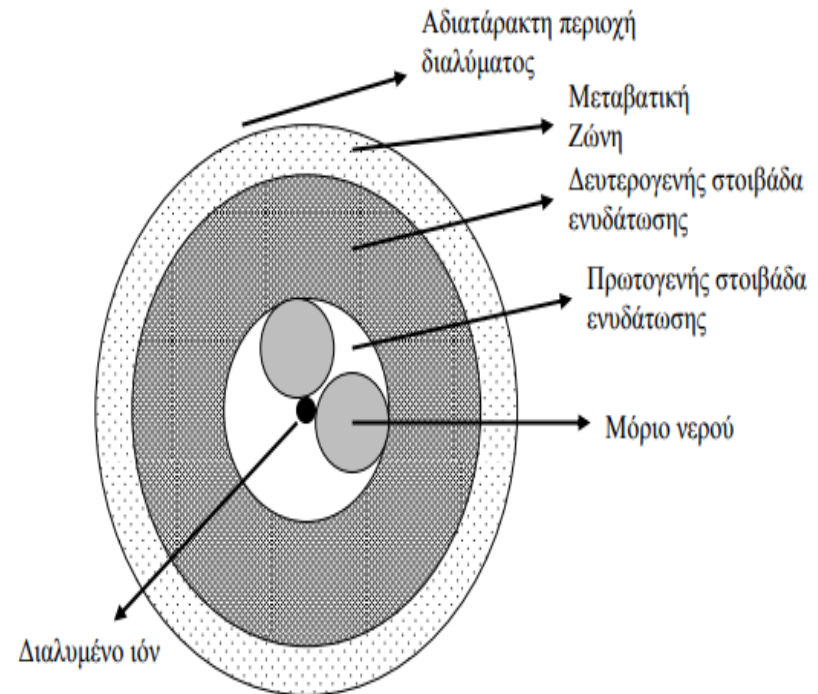


ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΥΔΑΤΟΣ - ΥΔΡΟΛΥΣΗ

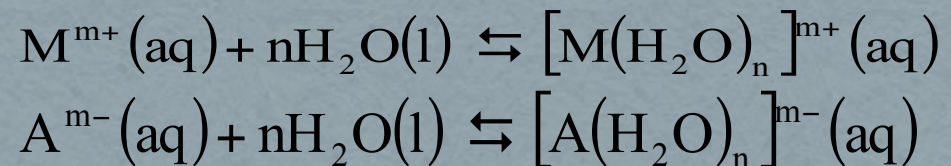
ΕΡΗ ΜΠΙΖΑΝΗ
4^{ΟΣ} ΟΡΟΦΟΣ, ΓΡΑΦΕΙΟ 2
eribizani@chem.uoa.gr
2107274573

ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΙΟΝΤΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

- Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των αντιδράσεων ενυδάτωσης είναι ότι δεν έχουν καμιά επίδραση στο pH των διαλυμάτων.
- Όμως, πολλά ενυδατωμένα ιόντα αλληλεπιδρούν με τα μόρια του νερού μεταβάλλοντας το pH των διαλυμάτων.
- Αυτές οι χημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ενυδατωμένα ιόντα και μόρια νερού ονομάζονται αντιδράσεις υδρόλυσης ιόντων



Σχήμα 4.10. Διακριτές περιοχές διαλύτη γύρω από διαλυμένο ιόν.



ΤΟ ΝΕΡΟ ΩΣ ΟΞΥ ΚΑΙ ΩΣ ΒΑΣΗ

- Το νερό δρα άλλοτε ως οξύ και άλλοτε ως βάση
- Από τις αντιδράσεις του νερού οι κυριότερες είναι οι αντιδράσεις με:

1.Μοριακά οξέα

2.Κατιονικά οξέα

3.Μεταλλοϊόντα

4.Μοριακές βάσεις

5.Ανιονικές βάσεις

6.Νερό.

Στις αντιδράσεις 1, 2 και 3 το νερό δρα ως βάση. Στις αντιδράσεις 4 και 5 ως οξύ και στην 6 και ως οξύ και ως βάση.

Οι πρωτολυτικές αντιδράσεις 2, 3 και 5 είναι γνωστές ως αντιδράσεις υδρόλυσης.

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (1)



$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1,00 \times 10^{-14} \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

- Το K_w μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από ότι άλλες σταθερές ιονισμού:

– $0,111 \times 10^{-14}$ στους $0 \text{ } ^\circ\text{C}$

– $1,00 \times 10^{-14}$ στους $25 \text{ } ^\circ\text{C}$

– $9,61 \times 10^{-14}$ στους $60 \text{ } ^\circ\text{C}$

- Το K_w αυξάνεται με την ιονική ισχύ διαλύματος λόγω διοντικών έλξεων

- Σε προβλήματα που περιλαμβάνουν το K_w , αυτό θεωρείται ίσο με $1,00 \times 10^{-14}$

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (2)

- Υπολογισμός συγκεντρώσεων H^+ και OH^- :

– **Νερό:**

$$[H^+] = [OH^-] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

– **Διάλυμα HCl 0,200 M:**

$$[H^+] = 0,200 \text{ M και } [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14} / 0,200 = 5,00 \times 10^{-14} \text{ M}$$

– **Διάλυμα NaOH 0,500 M:**

$$[OH^-] = 0,500 \text{ M και } [H^+] = 1,00 \times 10^{-14} / 0,500 = 2,00 \times 10^{-14} \text{ M}$$

- Εξ ορισμού διάλυμα :

– $[H^+] = 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$ (25 °C) → Ουδέτερο

– $[H^+] > 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[H^+] > [OH^-]$ → Όξινο

– $[H^+] < 1,00 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[H^+] < [OH^-]$ → Βασικό

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (3)

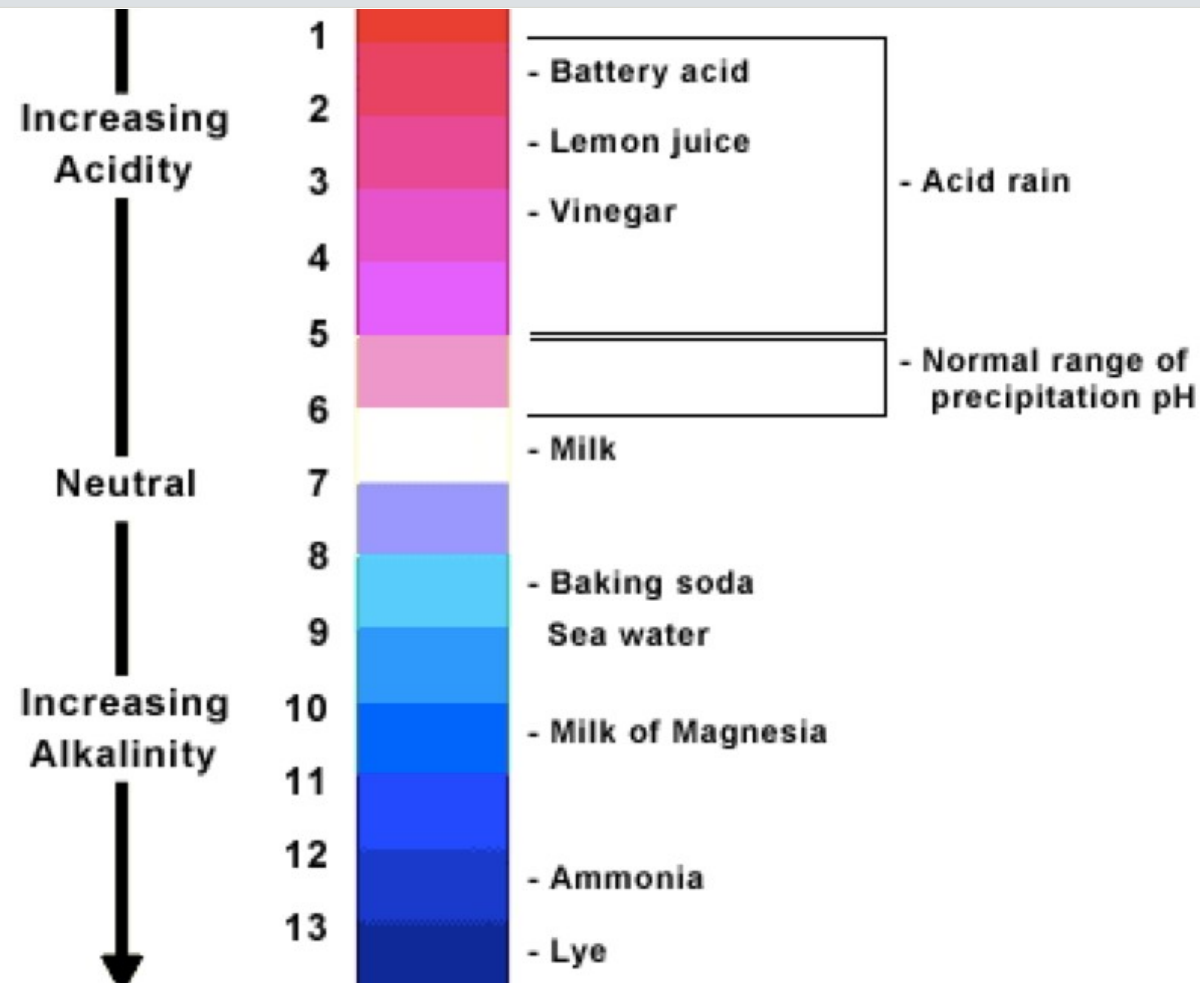
- Συγκέντρωση H^+ κυμαίνεται ευρέως από 1 M έως 10^{-14} M
- Για έκφραση οξύτητας ή αλκαλικότητας εισήχθη (Sorensen) ο όρος pH (potentia hydrogenii)

$$pH = -\log[H^+] = \log(1/[H^+])$$

- Γεωμετρική πρόοδος πολύ μικρών αριθμών, 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , ...
Μετατρέπεται σε αριθμητική πρόοδο μικρών αριθμών, 3, 4, 5, 6, ...
- Συγκεντρώσεις ιόντων H^+ εκφράζονται με απλούς ακέραιους (ή δεκαδικούς αριθμούς από 0 ως 14).
- Μετά την εισαγωγή της ενεργότητας εξακολουθεί να ισχύει η κλίμακα pH, αλλά πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη ότι:

$$pH = -\log a_{H^+}$$

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (4)



ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (5)

- Το pH παρέχει την ενεργό οξύτητα ενός διαλύματος και όχι την ολική οξύτητα και αποτελεί μέτρο της ισχύος ενός οξέος
- Δύο ισομοριακά διαλύματα μονοπρωτικών οξέων διαφορετικής ισχύος (π.χ. HCl, CH₃COOH)
 - Διαφέρουν ως προς το pH (το διάλυμα του ισχυρότερου οξέος έχει το μικρότερο pH)
 - Έχουν ίδια ολική οξύτητα (καταναλώνουν ίση ποσότητα βάσης για την εξουδετέρωσή τους)
- Με ανάλογο τρόπο:

$$pOH = -\log a_{OH^-} \approx -\log[OH^-] \text{ και } pK = -\log K$$

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

$$pH + pOH = 14$$

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (6)

Πίνακας 7-1. Σχέσεις μεταξύ $[H^+]$, pH, $[OH^-]$, pOH, οξύτητας, ουδετερότητας και αλκαλικότητας σε υδατικά διαλύματα στους 25°C

$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	Χαρακτηρισμός διαλύματος
$10^0 = 1$	0	10^{-14}	14	} Οξύνο
10^{-3}	3	10^{-11}	11	
10^{-6}	6	10^{-8}	8	
10^{-7}	7	10^{-7}	7	Ουδέτερο
10^{-8}	8	10^{-6}	6	} Αλκαλικό
10^{-11}	11	10^{-3}	3	
10^{-14}	14	$10^0 = 1$	0	

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (7)

- Θεωρητικά είναι δυνατόν να έχουμε και pH αρνητικό (π.χ διάλυμα HCl 10 M θα έχει $\text{pH} = -1$), καθώς και $\text{pH} > 14$ (π.χ διάλυμα NaOH 10 M θα έχει $\text{pH} = 15$)
- Σε πυκνά διαλύματα όμως η επίδραση των διονικών έλξεων είναι μεγάλη και οι πειραματικές τιμές του pH διαφέρουν κατά πολύ από τις θεωρητικές.

Παράδειγμα 7-1. Να υπολογισθούν οι όροι $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH και pOH για διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,025 M (η διάσταση της βάσεως θεωρείται ως ποσοτική).

Λύση. Έχουμε $[\text{OH}^-] = 2 \times 0,025 = 0,050 \text{ M}$. Άρα $[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14} / 0,050 = 2,00 \times 10^{-13} \text{ M}$, $\text{pH} = -\log(2,00 \times 10^{-13}) = 13,00 - 0,30 = 12,70$ και $\text{pOH} = 14,00 - 12,70 = 1,30$.

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (8)

- Παράδειγμα 2

Παράδειγμα 7-2. Να υπολογισθεί η $[H^+]$ διαλύματος HCl, που έχει $pH = 1,20$.

Λύση. Έχουμε $[H^+] = 10^{-1,20} = 10^{0,80} \times 10^{-2} = 6,3 \times 10^{-2} M$ (ο αντιλογάριθμος του 0,80 είναι 6,3).

ΟΞΥΤΗΤΑ, ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΛΚΑΛΙΚΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (9)

- Παράδειγμα 3

Παράδειγμα 7-3. Να υπολογισθεί το pH διαλύματος HCl $1,00 \times 10^{-7}$ M.

Λύση. Έχουμε $\text{pH} = -\log(1,00 \times 10^{-7}) = 7,00$. Η τιμή αυτή είναι λανθασμένη, γιατί δεν είναι δυνατόν, διάλυμα ισχυρού οξέος να έχει ουδέτερη αντίδραση. Στο άτοπο καταλήξαμε, επειδή αγνοήσαμε τον ιονισμό του ύδατος, ο οποίος όμως δεν μπορεί να παραλειφθεί στις περιπτώσεις πολύ αραιών διαλυμάτων. Η ακριβής τιμή του pH υπολογίζεται ως εξής: Σύμφωνα με την αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας, έχουμε

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-7} + [\text{OH}^-] \quad \text{ή} \quad [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - 1,00 \times 10^{-7}.$$

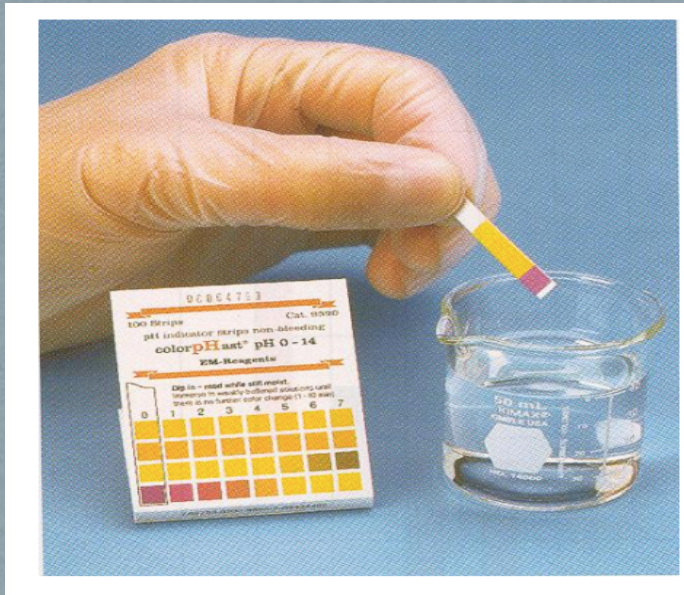
Αντικαθιστώντας την τιμή αυτή στο γινόμενο ιόντων του ύδατος, έχουμε

$$[\text{H}^+]([\text{H}^+] - 1,00 \times 10^{-7}) = 1,00 \times 10^{-14}.$$

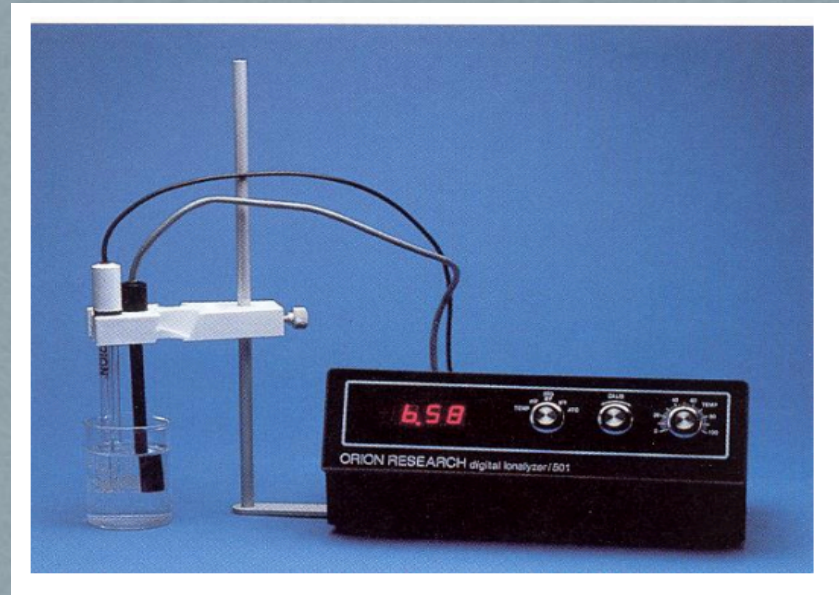
Επιλύοντας τη δευτεροβάθμια εξίσωση βρίσκουμε, ότι $[\text{H}^+] = 1,62 \times 10^{-7}$ M. Άρα

$$\text{pH} = -\log(1,62 \times 10^{-7}) = 6,79$$

ΜΕΤΡΗΣΗ pH



Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό του pH, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πεχαμετρική ταινία ή πεχαμετρικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα διαλυτών.



Για ακριβέστερη μέτρηση του pH χρησιμοποιούνται ψηφιακά πεχάμετρα. Τα ηλεκτρόδια του οργάνου τοθετούνται στο διάλυμα και η τιμή του pH αναγράφεται στην οθόνη του οργάνου.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ (1)

- Κατά την προσθήκη αλάτων στο νερό, πολλές φορές πραγματοποιούνται αντιδράσεις. Π.χ.:
 - Το SbCl_3 αντιδρά με το νερό παρέχοντας ίζημα SbOCl
 - Διάλυμα NH_4Cl και AlCl_3 έχουν όξινη αντίδραση λόγω αντίδρασης των ιόντων NH_4^+ και Al^{3+} με το νερό
 - Διάλυμα Na_2CO_3 έχει αλκαλική αντίδραση λόγω αντίδρασης των CO_3^{2-} με το νερό
- Αντιδράσεις μεταξύ ενός ή περισσότερων από τα ιόντα ενός άλατος και του νερού είναι γνωστές ως αντιδράσεις υδρόλυσης

ΥΔΡΟΛΥΣΗ (2)

- Οι αντιδράσεις υδρόλυσης είναι ουσιαστικά αντιδράσεις οξέων – βάσεων.
- Εάν στο νερό προστεθεί ουσία που αντιδρά με αυτό δεσμεύοντας ένα από τα ιόντα του (H^+ ή OH^-), μετατοπίζεται η ισορροπία ιονισμού του νερού και η συγκέντρωση του άλλου ιόντος αυξάνεται.
- Τελικά αποκαθίσταται ισορροπία, ώστε να ικανοποιούνται οι σταθερές ισορροπίας των παραγόμενων ασθενών ηλεκτρολυτών και το γινόμενο ιόντων του νερού.

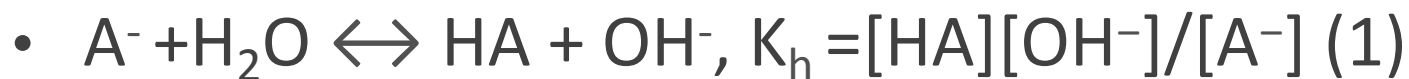
ΥΔΡΟΛΥΣΗ (3)

- Π.χ. Κατιόντα NH_4^+ αντιδρούν με το νερό, δεσμεύουν OH^- , για αυτό και το διάλυμα NH_4Cl έχει όξινη αντίδραση
- Με ανάλογο τρόπο, ανιόντα CO_3^{2-} αντιδρούν με το νερό, δεσμεύουν H^+ , για αυτό και το διάλυμα Na_2CO_3 έχει αλκαλική αντίδραση.
- Άλατα ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων (π.χ. NaCl) δεν υδρολύονται, για αυτό και τα διαλύματά τους έχουν ουδέτερη αντίδραση

ΥΔΡΟΛΥΣΗ (4)

- Στις αντιδράσεις υδρόλυσης υπάρχει ισορροπία μεταξύ της ουσίας που δεν υδρολύεται και των προϊόντων της υδρόλυσης.
- Η σταθερά ισορροπίας καλείται **σταθερά υδρόλυσης, K_h**
 - Σχετίζεται με την K_w και την K_a ή K_b του ασθενούς ηλεκτρολύτη που σχηματίζεται κατά την υδρόλυση.
 - Έχουμε επίσης το **βαθμο υδρόλυσης α** (κλάσμα ιόντων ή μορίων ηλεκτρολύτη που υδρολύεται).

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Μονοσθενών Ανιόντων
Διάλυμα ΜΑ, μονοπρωτικού οξέος ΗΑ ,
συγκεντρώσεως C (1)



- Ισοστάθμιση μάζας:

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

από την οποία: $[A^-] = C - [HA]$ (2a)

- Ηλεκτρική ουδετερότητα

$$[M^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (3)$$

- Με συνδυασμό των εξισώσεων (1), (2), (3) και του γινομένου ιόντων νερού, έχουμε:

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Μονοσθενών Ανιόντων

Διάλυμα ΜΑ, μονοπρωτικού οξέος ΗΑ ,
συγκεντρώσεως C (2)

- $[OH^-]^3 + K_h[OH^-]^2 - (CK_h + K_w)[OH^-] - K_wK_h = 0$
- Για συνήθεις συγκεντρώσεις $[H^+] \ll [OH^-]$ και

$$K_h \approx [OH^-]^2 / (C - [OH^-])$$

- Εάν ο βαθμός υδρόλυσης άλατος είναι μικρός, τότε:
 $[OH^-] \ll C$ και
 $K_h \approx [OH^-]^2 / C$ ή
 $[OH^-] \approx \sqrt{CK_h}$
- Επειδή $K_h = K_w / K_\alpha$ ισχύει ότι

$$[OH^-] \approx \sqrt{CK_w / K_\alpha}$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Μονοσθενών Ανιόντων
Διάλυμα ΜΑ, μονοπρωτικού οξέος ΗΑ ,
συγκεντρώσεως C (3)

- **Βαθμός Υδρόλυσης**

$$\alpha = [\text{HA}] / C = [\text{OH}^-] / C \quad K_h = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

- Όταν $\alpha < 0,1$, έχουμε

$$K_h \approx \alpha^2 C$$

- Ο βαθμός υδρόλυσης είναι τόσο μεγαλύτερος, όσο αραιότερο είναι το διάλυμα και όσο ασθενέστερο είναι το οξύ ΗΑ.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Μονοσθενών Ανιόντων

Διάλυμα ΜΑ, μονοπρωτικού οξέος ΗΑ ,
συγκεντρώσεως C (4)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-11. Να υπολογισθούν το pH και ο βαθμός υδρολύσεως διαλύματος CH_3COONa 0,180 Μ.

Λύση. Έχουμε

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,56 \times 10^{-10}$$

Είναι $[\text{OH}^-] \ll C$, άρα $[\text{OH}^-] = \sqrt{(5,56 \times 10^{-10})(0,180)} = 1,00 \times 10^{-5}$ Μ, $\text{pOH} = -\log(1,00 \times 10^{-5}) = 5,00$ και $\text{pH} = 14,00 - 5,00 = 9,00$.

Ο βαθμός υδρολύσεως $\alpha = [\text{OH}^-]/C = 1,00 \times 10^{-5}/0,180 = 5,56 \times 10^{-5}$ ή $5,56 \times 10^{-3} \%$.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Μονοσθενών Ανιόντων

Διάλυμα ΜΑ, μονοπρωτικού οξέος ΗΑ ,
συγκεντρώσεως C (5)

Παράδειγμα 2:

Η φθορίωση του πόσιμου νερού συνίσταται στην προσθήκη σε αυτό μικρών ποσοτήτων φθοριδίων, όπως πχ. το NaF. Υπολογίστε το pH διαλύματος NaF συγκέντρωσης 0,095M.

Το NaF ως ισχυρός ηλεκτρολύτης δίσταται πλήρως στο νερό:



Τα ιόντα F⁻(aq) υδρολύονται, επειδή το HF είναι ασθενές οξύ με $K_a = 6,8 \times 10^{-4}$

Συγκεντρώσεις (M)	F ⁻ (aq) + H ₂ O(l) ⇌	HF(aq) +	OH ⁻ (aq)
Αρχικές	0,095	0	0
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	0,095 - x	x	x

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Μονοσθενών Ανιόντων

Διάλυμα ΜΑ, μονοπρωτικού οξέος ΗΑ , συγκεντρώσεως C (6)

Παράδειγμα 2 (συνέχεια):

$$K_h = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,8 \times 10^{-4}} = 1,5 \times 10^{-11}$$

$$\Rightarrow \frac{x^2}{0,095 - x} = 1,5 \times 10^{-11}$$

$$K_h \text{ πολύ μικρή} \Rightarrow 0,095 - x \cong 0,095 \Rightarrow x = 1,2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 6 - \log 1,2 = 5,92 \Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 5,92 = 8,08$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ με εφυδατωμένων κατιόντων – παράδειγμα NH_4Cl συγκέντρωσης C (1)



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

• Με πολλαπλασιασμό των όρων του κλάσματος της εξίσωσης (1) επί $[\text{OH}^-]$, έχουμε:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{([\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = K_w/K_b$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ με εφυδατωμένων κατιόντων – παράδειγμα NH_4Cl συγκέντρωσης C (2)

- Σε πολύ αραιά διαλύματα έχουμε
 $[\text{NH}_3] \approx [\text{H}^+]$ και $[\text{NH}_4^+] = C - [\text{NH}_3] \approx C - [\text{H}^+]$

$$K_h = K_w/K_b \approx [\text{H}^+]^2/C - [\text{H}^+]$$

- Όταν $[\text{H}^+] \ll CK_b$

$$[\text{H}^+]^2/C = K_w/K_b = K_h \quad \text{ή} \quad [\text{H}^+] \approx \sqrt{CK_h} \approx \sqrt{CK_w/K_b}$$

- Η K_h μπορεί να υπολογιστεί με απλή μέτρηση του pH διαλύματος άλατος γνωστής C
- Σε πολύ αραιά διαλύματα πρέπει να χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$[\text{H}^+]^3 + K_h[\text{H}^+]^2 - (CK_h + K_w)[\text{H}^+] - K_wK_h = 0$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ (1)

- Τα εφυδατωμένα μεταλλοϊόντα του τύπου $[M(H_2O)_x]^{y+}$, δρουν ως οξέα κατά Brønsted (δότες πρωτονίων) και υδρολύονται (ιονίζονται)



Ισχύει η σχέση:

$$K_h = \frac{[M(H_2O)_{x-1}(OH)^{(y-1)+}][H_3O^+]}{[M(H_2O)_x]^{y+}} = \\ = K_a = K_w / K_b$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ (2)

- Η ισχύς των εφυδατωμένων μεταλλοϊόντων ως οξέων αυξάνεται, όταν αυξάνεται το φορτίο του μεταλλοϊόντος και ελαττώνεται η ακτίνα του.

– Το ιόν $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ έχει $K_a = 8,9 \times 10^{-4}$

- Είναι δυνατή η υδρόλυση (ιονισμός) σε περισσότερα από ένα στάδια
- Πολλές φορές σχηματίζονται και ιζήματα



ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ (3)

Σταθερότητα των διαλυμάτων Fe

- Τα διαλύματα των αλάτων του Fe(II) και ιδιαίτερα του Fe(III), απαιτούν παρουσία περίσσειας οξέος για να αποφευχθεί η υδρόλυσή τους.
- Τα διαλύματα των αλάτων του Fe^{3+} , που στα διαλύματα είναι πλήρως εφυδατωμένα ως $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, απαιτούν ισχυρώς όξινα διαλύματα για να περιοριστεί η υδρόλυσή τους. Αν και τα ιόντα $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ φαίνεται ότι δεν έχουν κάποιο χαρακτηριστικό χρώμα ή είναι ελαφρώς ιώδη, ωστόσο τα διαλύματά τους εμφανίζουν ένα κίτρινο έως καστανό χρώμα, που οφείλεται σε μερικώς υδρολυμένα ιόντα, όπως π.χ. το $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, ή σε ανιοντικά σύμπλοκα, ως π.χ. το $[\text{FeCl}_4]^-$.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΪΟΝΤΩΝ (4)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-12. Να υπολογισθούν το pH και ο βαθμός υδρολύσεως διαλύματος AlCl_3 0,200 M.

Λύση. Έχουμε

$$K_h = \frac{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{0,200 - [\text{H}^+]} = K_a = 1,12 \times 10^{-5}.$$

Λύνοντας τη δευτεροβάθμια εξίσωση βρίσκουμε $[\text{H}^+] = 1,49_1 \times 10^{-3}$ M. Άρα $\text{pH} = -\log(1,49 \times 10^{-3}) = 2,830$.

Ο βαθμός υδρολύσεως $\alpha \approx 1,49_1 \times 10^{-3} / 0,200 = 0,0075$ ή 0,75%.

**ΥΔΡΟΛΥΣΗ Αλάτων Ασθενών Μονοπρωτικών Οξέων και
Ασθενών Μονοπρωτικών Βάσεων**

Διάλυμα άλατος ΒΗΑ, ασθενούς οξέος ΗΑ και ασθενούς βάσεως Β,
συγκέντρωσης C (1)



$$K_h = [\text{B}][\text{HA}]/[\text{BH}^+][\text{A}^-]$$

- Με πολλαπλασιασμό των όρων του κλάσματος επί το γινόμενο

$[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, έχουμε:

$$K_h = [\text{B}][\text{HA}][\text{H}^+][\text{OH}^-] / [\text{BH}^+][\text{A}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-] =$$
$$= K_w / K_a K_b$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Αλάτων Ασθενών Μονοπρωτικών Οξέων και Ασθενών Μονοπρωτικών Βάσεων

Διάλυμα άλατος ΒΗΑ, ασθενούς οξέος ΗΑ και ασθενούς βάσεως Β,
συγκέντρωσης C (2)

- Εάν οι σταθερές ιοντισμού K_a και K_b είναι της ίδιας περίπου τάξης μεγέθους και εάν το άλας ιονίζεται πλήρως, μπορούμε να υποθέσουμε:

$$[HA] \approx [B] \text{ και } [A^-] \approx [BH^+], \text{ οπότε } \alpha = [HA]/C = [B]/C \text{ ή}$$

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

$$[A^-] = [BH^+] = C - \alpha C = C(1-\alpha)$$

και με συνδυασμό των εξισώσεων:

$$K_h = [\alpha C/C(1-\alpha)] \times [\alpha C/C(1-\alpha)] = \alpha^2/(1-\alpha)^2$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Αλάτων Ασθενών Μονοπρωτικών Οξέων και Ασθενών Μονοπρωτικών Βάσεων

Διάλυμα άλατος ΒΗΑ, ασθενούς οξέος ΗΑ και ασθενούς βάσεως Β,
συγκέντρωσης C (3)

- Η $[H^+]$ σε διάλυμα οξέος ΒΗΑ υπολογίζεται όπως παρακάτω:

$$K_a = [H^+][A^-]/[HA] \text{ ή}$$

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

και

$$[H^+] = K_a \alpha C / (C(1-\alpha)) = K_a \alpha / (1-\alpha)$$

$$[H^+] = K_a \sqrt{K_h} = K_a \sqrt{(K_w / K_a K_b)} = \sqrt{(K_a K_w / K_b)}$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Αλάτων Ασθενών Μονοπρωτικών Οξέων και Ασθενών Μονοπρωτικών Βάσεων

Διάλυμα άλατος ΒΗΑ, ασθενούς οξέος ΗΑ και ασθενούς βάσεως Β,
συγκέντρωσης C (4)

- Συμπεράσματα:
 - Το pH του διαλύματος είναι ανεξάρτητο από τη συγκέντρωση του άλατος, όταν $K_a = K_b$
 - Εάν το οξύ ΒΗ⁺ και η βάση Α⁻ διαφέρουν ως προς την ισχύ θα αντιδράσουν με το νερό σε διαφορετικό βαθμό
 - Τα λάθη που προκύπτουν όταν $K_a \neq K_b$ δεν είναι σημαντικά, εκτός αν K_a και K_b διαφέρουν μεταξύ τους κατά αρκετές δυνάμεις του 10

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Αλάτων Ασθενών Μονοπρωτικών Οξέων και Ασθενών Μονοπρωτικών Βάσεων

Διάλυμα άλατος ΒΗΑ, ασθενούς οξέος ΗΑ και ασθενούς βάσεως Β,
συγκέντρωσης C (5)

- Συμπεράσματα:

– Εάν $K_a = K_b$, $[H^+] = \sqrt{K_w} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ και $\text{pH} = 7,00$

- Παράδειγμα το διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ έχει $\text{pH} = 7,00$ γιατί $K_a = K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

– Εάν $K_a > K_b$, $[H^+] > 1,0 \times 10^{-7}$

- Παράδειγμα διάλυμα HCOONH_4 έχει $\text{pH} = 6,47$ γιατί $K_a = 2,1 \times 10^{-4}$ και $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

- Εάν $K_a < K_b$, $[H^+] < 1,0 \times 10^{-7}$

- Παράδειγμα διάλυμα NH_4BO_2 έχει $\text{pH} = 9,24$ γιατί $K_a = 6,0 \times 10^{-10}$ και $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$

- Σε πολύ αραιά διαλύματα απαιτείται χρήση πολύπλοκης εξίσωσης.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Αλάτων Ασθενών Μονοπρωτικών Οξέων και Ασθενών Μονοπρωτικών Βάσεων

Διάλυμα άλατος ΒΗΑ, ασθενούς οξέος ΗΑ και ασθενούς βάσεως Β, συγκέντρωσης C (6)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-13. Να υπολογισθούν το pH διαλύματος NH_4CN $1,00 \times 10^{-4}$ M και ο βαθμός υδρολύσεως των ιόντων NH_4^+ και CN^- .

Λύση. Με βάση την εξίσωση (7-53) βρίσκουμε την κατά προσέγγιση τιμή της $[\text{H}^+]$, ήτοι $[\text{H}^+] = \sqrt{(4,0 \times 10^{-10})(1,00 \times 10^{-14}) / 1,8 \times 10^{-5}} = 4,7 \times 10^{-10}$ M. Άρα pH = 9,33. Με επίλυση της εξισώσεως (7-58) με τη μεθοδο των προσεγγίσεων βρίσκεται η ακριβής τιμή της $[\text{H}^+] = 5,5 \times 10^{-10}$ M. Άρα pH = 9,26.

Με βάση τις εξισώσεις (7-59) και (7-60) έχουμε

$$\alpha_{\text{NH}_4^+} = \frac{5,6 \times 10^{-10}}{5,5 \times 10^{-10} + 5,6 \times 10^{-10}} = 0,50 \text{ ή } 50\%$$

$$\alpha_{\text{CN}^-} = \frac{5,5 \times 10^{-10}}{5,5 \times 10^{-10} + 4,0 \times 10^{-10}} = 0,58 \text{ ή } 58\%$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Πολυσθενών ανιόντων

Π.χ. CO_3^{2-} , S^{2-} (1)



$$K_{h1} = [\text{HS}^-][\text{OH}^-]/[\text{S}^{2-}] = K_w/K_{a2} = 1 \times 10^{-14}/1 \times 10^{-14} = 1$$



$$K_{h2} = [\text{H}_2\text{S}][\text{OH}^-]/[\text{HS}^-] = K_w/K_{a1} = 1,00 \times 10^{-14}/1,0 \times 10^{-7} \\ = 1,0 \times 10^{-7}$$

Επειδή $K_{h1} \gg K_{h2}$, λαμβάνεται υπόψη μόνο η K_{h1} και

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_w C / K_{a2}}$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Πολυσθενών ανιόντων

Π.χ. CO_3^{2-} , S^{2-} (2)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-14. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των διαφόρων σωματιδίων σε διάλυμα Na_2S 0,100 M, καθώς και το pH και ο βαθμός υδρολύσεως αυτού.

Λύση. Θεωρούμε ως αμελητέα την υδρολύση των ιόντων SH^- και θέτουμε $[\text{HS}^-] \approx [\text{OH}^-] = x$, οπότε $[\text{S}^{2-}] = 0,100 - x$. Από την εξίσωση (7-61) έχουμε

$$x^2 / (0,100 - x) = 1$$

Το x δεν είναι αμελητέο ως προς το 0,100, γιατί και επιλύουμε την πλήρη εξίσωση, οπότε λαμβάνουμε $x = 0,092$. Άρα είναι $[\text{HS}^-] = [\text{OH}^-] = 0,092$ M, ενώ ο βαθμός υδρολύσεως $\alpha = 0,092 / 0,100 = 0,92$ ή 92%. Συνεπώς $[\text{S}^{2-}] = 0,100 - 0,092 = 0,008$ M, $[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-14} / 0,092 = 1,1 \times 10^{-13}$ M και $\text{pH} = 12,96$, $[\text{Na}^+] = 0,200$ M.

Η $[\text{H}_2\text{S}]$ υπολογίζεται από την K_1 , ήτοι

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{K_1} = \frac{(1,1 \times 10^{-13})(0,092)}{1,0 \times 10^{-7}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M.}$$

Από τη σχέση $[\text{H}_2\text{S}] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \ll 0,092 \text{ M} = [\text{HS}^-]$ καταφαίνεται, ότι πράγματι το δεύτερο στάδιο υδρολύσεως είναι αμελητέο σε σύγκριση με το πρώτο.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Όξινων Αλάτων Ασθενών Οξέων

Διάλυμα NaHA συγκέντρωσης C (1)

- Το ανιόν του άλατος είναι αμφολύτης, δρα δηλαδή και ως οξύ και ως βάση



Για την (1) $K_h = [\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-] = K_w/K_{a1}$

Και για τη (2) $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{A}^{2-}]/[\text{HA}^-]$

- Εάν $K_h > K_{a2}$ το διάλυμα είναι αλκαλικό
- Εάν $K_h < K_{a2}$ το διάλυμα είναι όξινο

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Όξινων Αλάτων Ασθενών Οξέων Διάλυμα NaHA συγκέντρωσης C (2)

- Αποδεικνύεται ότι:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{[HA^-] + K_{a1}}}$$

- Εάν οι αντιδράσεις υδρόλυσης προχωρούν σε μικρό βαθμό, $[HA^-] \approx C$, οπότε η σχέση γίνεται:

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}C + K_{a1}K_w}{C + K_{a1}}}$$

- $K_{a1} \ll C$ και $K_{a1}K_w \ll K_{a1}K_{a2}C$, τότε

$$[H^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Όξινων Αλάτων Ασθενών Οξέων

Διάλυμα NaHA συγκέντρωσης C (3)

- Η $[H^+]$ είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του άλατος NaHA σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων
- Οι εξισώσεις για το διάλυμα άλατος NaHA ισχύουν και για διαλύματα άλλων αμφολυτών
- Για διάλυμα Na_2HPO_4 : $[H^+] \approx \sqrt{K_{a2}K_{a3}}$
- Για διάλυμα NaH_2PO_4 : $[H^+] \approx \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$

ΥΔΡΟΛΥΣΗ Όξινων Αλάτων Ασθενών Οξέων

Διάλυμα NaHA συγκέντρωσης C (4)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-15. Να υπολογισθούν το pH και οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ιόντων και μορίων σε διάλυμα NaHCO₃ 0,010 M.

Λύση. Με βάση την εξίσωση (7-72) έχουμε

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(4,2 \times 10^{-7})(4,8 \times 10^{-11})(0,010) + (4,2 \times 10^{-7})(1,00 \times 10^{-14})}{4,2 \times 10^{-7} + 0,010}} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ M.}$$

Άρα pH = 8,35. Με βάση την τιμή αυτή της [H⁺], η [H₂CO₃] υπολογίζεται από την K₁, ήτοι

$$4,2 \times 10^{-7} = \frac{(4,5 \times 10^{-9})(0,010)}{[H_2CO_3]} \quad \text{ή} \quad [H_2CO_3] = 1,1 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Ομοίως υπολογίζεται η [CO₃²⁻] από την K₂, ήτοι

$$4,8 \times 10^{-11} = \frac{(4,5 \times 10^{-9})[CO_3^{2-}]}{0,010} \quad \text{ή} \quad [CO_3^{2-}] = 1,1 \times 10^{-4} \text{ M.}$$

Από τη σχέση

$$[HCO_3^-] = C - [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] \tag{7-74}$$

έχουμε [HCO₃⁻] = 0,010 - 1,1 × 10⁻⁴ - 1,1 × 10⁻⁴ ≈ 0,0098 M. Προφανώς [Na⁺] = C = 0,010 M.

ΥΔΡΟΛΥΣΗ άλατος ασθενούς βάσης και ασθενούς διπρωτικού οξέος

πχ. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

- Ισχύει η προσεγγιστική σχέση:

$$[\text{H}^+]^2 - K_{\text{BH}^+}[\text{H}^+] - 2K_{\text{BH}^+}K_{\text{a}2} \approx 0$$

Τυπολόγιο υπολογισμού $[H^+]$ και $[OH^-]$ σε διαλύματα οξέων βάσεων και αλάτων – Απλοποιημένες εξισώσεις (1)

- HA (CH_3COOH):

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a C}$$

- B (NH_3):

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_b C}$$

- H_2A (H_2S, H_2CO_3) ($K_{a1} \gg K_{a2}$):

$$[H^+] \approx \sqrt{K_{a1} C}$$

- MA (CH_3COONa):

$$[OH^-] \approx \sqrt{\frac{K_w C}{K_a}}$$

- BHX (NH_4Cl):

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_w C}{K_b}}$$

- BHA (CH_3COONH_4):

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}}$$

Τυπολόγιο υπολογισμού $[H^+]$ και $[OH^-]$
σε διαλύματα οξέων βάσεων και
αλάτων –

Απλοποιημένες εξισώσεις (2)

- M_2A [Na_2S , Na_2CO_3]: $[OH^-] \approx \sqrt{\frac{K_w C}{K_{a2}}}$
- NaH_2A [NaH_2PO_4]: $[H^+] \approx \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$
- Na_2HA [Na_2HPO_4]: $[H^+] \approx \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$
- $(BH)_2A$ [$(NH_4)_2CO_3$]: $[H^+]^2 - K_{BH^+}[H^+] - 2K_{BH^+}K_{a2} \approx 0$