

Κεφάλαιο 3: Οξέα – Βάσεις – Ιοντική Ισορροπία

↪ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΣΤΑΣΗ ιοντικής ένωσης (υδροξείδια μετάλλων, άλατα): απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού της πλέγματος

↪ ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ομοιοπολικής ένωσης:

αντίδραση των μορίων της με τα μόρια πολικού διαλύτη προς σχηματισμό ιόντων (δεν προϋπάρχουν τα ιόντα)

Ηλεκτρολύτες (ουσίες των οποίων τα υδατικά διαλύματα εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα)

- **ιοντικές ενώσεις (ετεροπολικές):** υδροξείδια μετάλλων, άλατα **ισχυροί ηλεκτρολύτες**
- **ομοιοπολικές ενώσεις (μοριακές):** οξέα, αμμωνία, αμίνες **ισχυροί ή ασθενείς ηλεκτρολύτες**

* Τα υδατικά διαλ/τα των ηλεκτρολυτών ονομάζονται ηλεκτρολυτικά ή ιοντικά διαλ/τα.

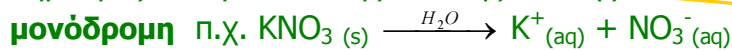
ιοντική ένωση → ισχυρός ηλεκτρολύτης $\xrightarrow{H_2O}$ ιοντικό διάλυμα

ομοιοπολική ένωση → όχι ηλεκτρολύτης $\xrightarrow{H_2O}$ μοριακό διάλυμα

↘ ασθενής ηλεκτρολύτης $\xrightarrow{H_2O}$ ιοντικό διάλυμα (μερικός ιοντισμός)

↘ ισχυρός ηλεκτρολύτης $\xrightarrow{H_2O}$ ιοντικό διάλυμα (πλήρης ιοντισμός)

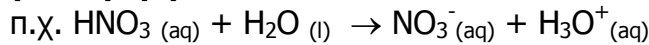
↪ Χημική εξίσωση διάστασης ιοντικής ένωσης:



το H₂O **δεν** γράφεται στα αντιδρώντα

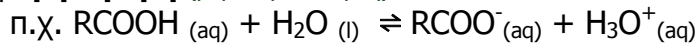
↪ Χημική εξίσωση ιοντισμού ομοιοπολικής ένωσης:

μονόδρομη (πλήρης ιοντισμός)



το H₂O γράφεται στα αντιδρώντα

ή **αμφίδρομη** (μερικός ιοντισμός)

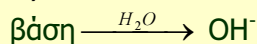
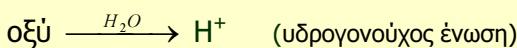


ισχυρά οξέα (πλήρης ιοντισμός) : HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄(1^ο στάδιο ιοντισμού)

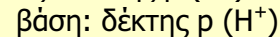
ασθενείς ηλεκτρολύτες (μερικός ιοντισμός) : τα υπόλοιπα οξέα, NH₃, αμίνες

Ορισμός οξέων και βάσεων

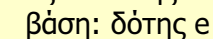
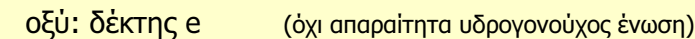
Arrhenius:



Bronsted – Lowry:



Lewis:



Γενικότερος ορισμός

OH⁻ ισχυρή βάση
H₃O⁺ ισχυρό οξύ

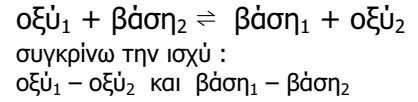
Κατά Bronsted – Lowry βάση δεν είναι το NaOH αλλά το ιόν OH⁻ που δίνει με τη διάστασή του.

↪ **Συζυγή ζεύγη οξέος – βάσης κατά Bronsted – Lowry:** $HA - A^-$ ή $B - BH^+$
(διαφέρουν κατά ένα πρωτόνιο)

ισχύς οξέος $HA \uparrow$ - ισχύς συζυγούς βάσης $A^- \downarrow$
ισχύς βάσης $B \uparrow$ - ισχύς συζυγούς οξέος $BH^+ \downarrow$

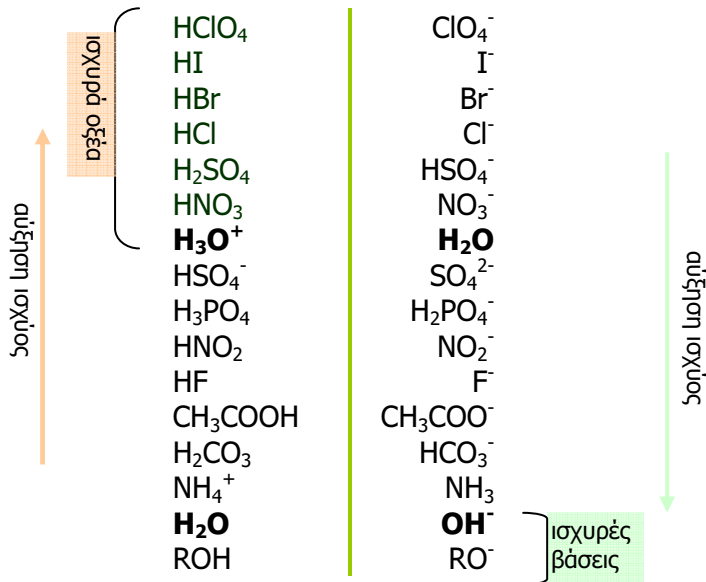
Σε μια αντίδραση οξέος – βάσης κατά Bronsted – Lowry (πρωτολυτική αντίδραση) η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης.

(ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι μια αντίδραση εξουδετέρωσης οξέος – βάσης)



Θεωρία Arrhenius	Θεωρία Bronsted – Lowry
Ο όξινος και ο βασικός χαρακτήρας εκδηλώνονται μόνο σε υδατικά διαλύματα.	Ο όξινος και ο βασικός χαρακτήρας εκδηλώνονται και σε μη υδατικά διαλύματα.
Τα οξέα και οι βάσεις είναι ουδέτερα μόρια.	Τα οξέα και οι βάσεις είναι μόρια ή ιόντα.
Ο όξινος ή ο βασικός χαρακτήρας εκδηλώνεται ανεξάρτητα από την παρουσία βάσης ή οξέος αντίστοιχα.	Για να εκδηλωθεί ο όξινος ή ο βασικός χαρακτήρας απαιτείται η παρουσία βάσης ή οξέος αντίστοιχα.
Μια ουσία συμπεριφέρεται μόνο ως οξύ ή μόνο ως βάση.	Υπάρχουν και αμφιπρωτικές ουσίες (η συμπεριφορά τους εξαρτάται από την ουσία με την οποία αντιδρούν).
Εξουδετέρωση: $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$	Εξουδετέρωση: $οξύ_1 + βάση_2 \rightleftharpoons βάση_1 + οξύ_2$

Σχετική ισχύς συζυγών οξέων και βάσεων κατά Bronsted – Lowry



Αμφιπρωτικές ουσίες : H₂O, όξινα ανιόντα (από πολυπρωτικά οξέα), αμινοξέα

↩ Βαθμός ιοντισμού ηλεκτρολύτη

Η απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη:

$$\alpha = \frac{n_{\text{ιοντιστηκαν}}}{n_{\text{αρχικα}}} = \frac{x}{c} \left(\frac{\text{συγκέντρωση ηλεκτρολύτη που ιοντίζεται}}{\text{αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη}} \right)$$

$0 < \alpha < 1$ ασθενής ηλεκτρολύτης (αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού)
 $\alpha = 1$ ισχυρός ηλεκτρολύτης (μονόδρομη αντίδραση ιοντισμού)

Εξαρτάται από:

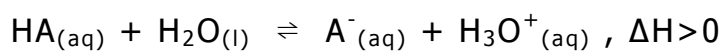
- φύση ηλεκτρολύτη
- φύση διαλύτη
- θερμοκρασία ($\theta \uparrow \alpha \uparrow$)
- αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη ($c \uparrow \alpha \downarrow$)
- επίδραση κοινού ιόντος ($\alpha \downarrow$)

Σύγκριση της ισχύος δύο ηλεκτρολυτών:

μόνο όταν τα δύο διαλ/τα έχουν ίδιο διαλύτη, ίδια θερμοκρασία, ίδια αρχική συγκέντρωση c , όχι παρουσία κοινού ιόντος
 $\alpha \uparrow$ ισχύς ηλεκτρολύτη \uparrow

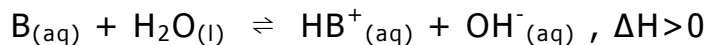
↩ Σταθερά ιοντισμού

Εκφράζει πόσο είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά η θέση της ισορροπίας ιοντισμού.



$$K_a = \frac{[\text{A}^{-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HA}]}$$

συγκεντρώσεις στην κατάσταση ισορροπίας



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

* η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη

Εξαρτάται από:

- φύση ηλεκτρολύτη
- φύση διαλύτη
- θερμοκρασία ($\theta \uparrow K_a \uparrow$)

ισχυρά οξέα $K_a \gg 1$
ασθενή οξέα $K_a \ll 1$

$$K_a = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_b = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

Είναι μέτρο της ισχύος ενός ασθενούς οξέος ή βάσης.

$K_a \uparrow$ ισχύς οξέος \uparrow

Καλύτερο μέτρο σύγκρισης της ισχύος δύο ηλεκτρολυτών (τα δύο διαλ/τα πρέπει να έχουν ίδιο διαλύτη και ίδια θερμοκρασία)

Υπολογισμός της συγκέντρωσης του νερού (25° C):

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g / mL}$$

$$V = 1000 \text{ mL} = 1 \text{ L}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ g}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} = \frac{1000/18}{1} \text{ mol / L} = 55,5 \text{ M}$$

ΝΟΜΟΣ ΑΡΑΙΩΣΗΣ OSTWALD

Για αραιά υδατικά διαλύματα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA ή βάσης B, χωρίς την παρουσία κοινού ιόντος.

c: αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (c ≤ 1M)

a: βαθμός ιοντισμού ηλεκτρολύτη

ισορροπία ιοντισμού	$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$		
αρχικά M	c		
ιοντίζονται	ac		
παράγονται		ac	ac
ισορροπία	c(1-a)	ac	ac

$$K_a = \frac{a^2 c}{1-a} \quad \text{Αν } a \leq 0,1 \text{ (} 1-a \approx 1 \text{) ή } K_a/c \leq 10^{-2} \text{ τότε: } K_a = a^2 \cdot c$$

ισορροπία ιοντισμού	$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$		
αρχικά M	c		
ιοντίζονται	x		
παράγονται		x	x
ισορροπία	c-x	x	x

$$K_a = \frac{x^2}{c-x} \quad \text{Αν } a \leq 0,1 \text{ (} 1-a \approx 1 \text{) ή } K_a/c \leq 10^{-2} \text{ (} c-x \approx c \text{) τότε: } K_a = x^2 / c$$

$$\text{και } x = [H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

Αντίστοιχα για ασθενή βάση B: $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HB^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
 Αν $a \leq 0,1$ ή $K_b/c \leq 10^{-2}$ τότε: $K_b = a^2 \cdot c$, $K_b = x^2 / c$, $x = [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$

Αραίωση υδατικού διαλ/τος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA ή ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B
 Με την αραίωση (c↓) σε σταθερή θ, η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά (a↑)

Αραίωση δ\τος μονοπρωτικού οξέος		Με αραίωση του διαλύματος μπορώ να διαπιστώσω αν το HA είναι ισχυρό ή ασθενές οξύ, από τα $n_{H_3O^+}$.	
HA:	$c_{HA} = \frac{n_{HA}}{V}$ (V↑ c _{HA} ↓)		
ΙΣΧΥΡΟ ΟΞΥ	c _{HA} ↓	[H ₃ O ⁺] ↓	a = 1, n _{H₃O⁺} = σταθ
ΑΣΘΕΝΕΣ ΟΞΥ	c _{HA} ↓	[H ₃ O ⁺] ↓	a ↑, n _{H₃O⁺} ↑

Παράδειγμα:
 Υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA αραιώνεται με νερό σε δεκαπλάσιο όγκο (V₂=10V₁) (σταθερή θερμοκρασία, a < 0,1)

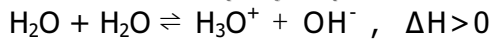
$$c_2 V_2 = c_1 V_1 \Rightarrow c_2 = c_1 / 10$$

$$K_a = \text{σταθερό} \Rightarrow a_1^2 c_1 = a_2^2 c_2 \Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = \sqrt{\frac{c_1}{c_2}} \Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = \sqrt{10}$$

$$\frac{[H_3O^+]_2}{[H_3O^+]_1} = \frac{\sqrt{K_a c_2}}{\sqrt{K_a c_1}} = \frac{1}{\sqrt{10}}$$

$$\frac{n_{H_3O^+ (2)}}{n_{H_3O^+ (1)}} = \frac{\alpha_2 \cdot n_{αρχ}}{\alpha_1 \cdot n_{αρχ}} = \frac{1}{\sqrt{10}}$$

↵ Αυτοϊοντισμός νερού



Σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού (σε καθαρό νερό και σε υδατικό διάλυμα):

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ στους } 25^\circ C \quad (\theta \uparrow \quad K_w \uparrow)$$

Σταθερά ιοντισμού νερού:

$$K_a = [H_3O^+] \cdot [OH^-] / [H_2O] = K_w / 55,5 = 10^{-14} / 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

($K_a = K_c \cdot [H_2O]$, $K_w = K_c \cdot [H_2O]^2$)

Στους 25° C:

καθαρό νερό μοριακά δ/τα δ/τα ουδέτερων αλάτων	$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} M$ $pH = pOH$
υδατικό δ. οξέος	$K_w = [H_3O^+]_{ολικό} \cdot [OH^-]$ $[H_3O^+]_{ολικό} > 10^{-7} M$ και $[OH^-] < 10^{-7} M$ $pH < pOH$
υδατικό δ. βάσης	$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]_{ολικό}$ $[H_3O^+] < 10^{-7} M$ και $[OH^-]_{ολικό} > 10^{-7} M$ $pH > pOH$

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

$$pK_w = -\log K_w$$

Σε κάθε υδατικό διάλυμα:

$$pH + pOH = pK_w$$

(=14 στους 25° C)

pH↓ οξύτητα↑

$$K_a (HA) \cdot K_b (A^-) = K_w \quad \eta$$

$$pK_a (HA) + pK_b (A^-) = pK_w$$

(=14 στους 25° C)

Όταν δεν μπορεί να αγνοηθεί ο αυτοϊοντισμός του νερού:

π.χ. δ. NaOH $10^{-8} M$

$$[OH^-]_{ολικό} = [OH^-]_{βάσης} + [OH^-]_{νερου} = 10^{-8} + x$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = x \cdot (10^{-8} + x)$$

$$pH = -\log x$$

ή δ. HCl $10^{-8} M$:

$$[H_3O^+]_{ολικό} = [H_3O^+]_{οξέος} + [H_3O^+]_{νερου} = 10^{-8} + x$$

$$K_w = [H_3O^+] [OH^-] = (10^{-8} + x) \cdot x$$

$$pH = -\log(10^{-8} + x)$$

Όταν σε ένα διάλυμα μονοπρωτικού οξέος γίνει ορισμένη αραιώση, στην περίπτωση που το οξύ είναι ασθενές, έχουμε μικρότερη μεταβολή στο pH σε σχέση με ένα ισχυρό οξύ (γιατί αυξάνεται ο βαθμός ιοντισμού, άρα μικρότερη ελάττωση της $[H_3O^+]$).

Για παράδειγμα, αν $V_2 = 10 V_1$

στο ασθενές οξύ έχουμε $\Delta pH = pH_2 - pH_1 = 0,5$

ενώ στο ισχυρό οξύ έχουμε $\Delta pH = pH_2 - pH_1 = 1$

📌 Υδρόλυση άλατος

Το φαινόμενο της αντίδρασης του ιόντος ενός άλατος με το νερό, όταν το άλας διαλύεται στο νερό.

Από τα ιόντα που προκύπτουν από τη διάσπαση ενός άλατος, αντιδρούν με το νερό (υδρολύονται) μόνο εκείνα των οποίων τα συζυγή οξέα ή βάσεις είναι ασθενείς ηλεκτρολύτες.

Δεν αντιδρούν με H₂O: Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺
Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻

Υδατικό διάλυμα άλατος A ⁺ B ⁻	⇒ Ουδέτερο	δεν αντιδρά με το νερό κανένα ιόν ή αντιδρούν και τα δύο ιόντα, αλλά K _a (A ⁺) = K _b (B ⁻)
	⇒ Όξινο	υδρολύεται το A ⁺ ή υδρολύονται και τα δύο ιόντα, αλλά K _a (A ⁺) > K _b (B ⁻)
	⇒ Βασικό	υδρολύεται το B ⁻ ή υδρολύονται και τα δύο ιόντα, αλλά K _a (A ⁺) < K _b (B ⁻)

διάσπαση άλατος	NaB → Na ⁺ + B ⁻ c M c M c M		
υδρόλυση του B ⁻	B ⁻ _(aq) + H ₂ O _(l) ⇌ HB _(aq) + OH ⁻ _(aq)		
αρχικά M	c		
ιοντίζονται	x		
παράγονται		x	x
ισορροπία	c-x	x	x

$$K_b = \frac{x^2}{c-x} \approx x^2 / c \Rightarrow [OH^-] = x = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (\text{ΑΝ ΙΣΧΥΟΥΝ ΟΙ ΠΡΟΫΠΟΘΕΣΕΙΣ})$$

📌 Επίδραση κοινού ιόντος

Όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό), ο οποίος έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη.

τουλάχιστον 2 ηλεκτρολύτες, ο ένας τουλάχιστον ασθενής

Αποτέλεσμα: η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη μετατοπίζεται προς τ' αριστερά, ο βαθμός ιοντισμού του μειώνεται

ΔΕΝ ΙΣΧΥΕΙ Ο ΝΟΜΟΣ ΑΡΑΙΩΣΗΣ ΤΟΥ OSTWALD (Το α υπολογίζεται από τον ορισμό του)

Η επίδραση ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη στον ιοντισμό ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη εξαρτάται από:

- ▶ Τη συγκέντρωση του ισχυρού ηλεκτρολύτη (όσο πιο μεγάλη είναι, τόσο μεγαλύτερη η επίδραση στον ιοντισμό του ασθενούς ηλεκτρολύτη, δηλαδή τόσο μικρότερος ο βαθμός ιοντισμού του)
- ▶ Τη σταθερά ιοντισμού (K_a ή K_b) του ασθενούς ηλεκτρολύτη (όσο πιο μικρή είναι, δηλαδή όσο πιο ασθενής ο ηλεκτρολύτης, τόσο μεγαλύτερη η επίδραση στον ιοντισμό του, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη η ελάττωση του βαθμού ιοντισμού του)

ΑΝ ΥΠΑΡΧΕΙ	ΕΦΑΡΜΟΖΩ
Ε.Κ.Ι. ή μεταβολή θ	αρχή Le Chatelier
μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης c του ασθενούς ηλεκτρολύτη	νόμος αραιώσης του Ostwald $\alpha = \sqrt{K_a/c}$, $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$

Υδατικό διάλυμα CH ₃ COOH (ασθενές οξύ), θ = σταθερή ⇒ K _a (CH ₃ COOH) = σταθερή					
προσθήκη	α CH ₃ COOH	[CH ₃ COO ⁻]	[H ₃ O ⁺]	pH	
CH ₃ COONa _(s)	↓	↑	↓	↑	Ε.Κ.Ι. (αρχή Le Chatelier)
HCl _(g)	↓	↓	↑	↓	
NaCl _(s)	-	-	-	-	
υδ. διαλ. KNO ₃	↑	↓	↓	↑	αραίωση (νόμος αραιώσης Ostwald)

Υδατικό διάλυμα NH ₃ (ασθενής βάση), θ = σταθερή ⇒ K _b (NH ₃) = σταθερή					
προσθήκη	α NH ₃	[NH ₄ ⁺]	[OH ⁻]	pH	
NH ₄ Cl _(s)	↓	↑	↓	↓	Ε.Κ.Ι. (αρχή Le Chatelier)
NaOH _(s)	↓	↓	↑	↑	
NaCN _(s)	↓	↓	↑	↑	
NaCl _(s)	-	-	-	-	
υδ. διαλ. NaCl	↑	↓	↓	↓	αραίωση (νόμος αραιώσης Ostwald)

Διάφορες περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.

Ε.Κ.Ι. (A ⁻)	Ε.Κ.Ι. (H ₃ O ⁺)
$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$ $c_1 M \quad c_1 M \quad c_1 M$ $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ $(c_2 - x) M \quad x M \quad x M$	$HB + H_2O \rightarrow H_3O^+ + B^-$ $c_1 M \quad c_1 M \quad c_1 M$ $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ $(c_2 - x) M \quad x M \quad x M$
$[A^-]_{ολικο} = c_1 + x \approx c_1$ $K_a \approx x \cdot \frac{c_1}{c_2} \Rightarrow x = K_a \cdot \frac{c_2}{c_1}$ $\alpha_{HA} = \frac{x}{c_2}$ και $pH = -\log x$	$[H_3O^+]_{ολικο} = c_1 + x \approx c_1$ $K_a \approx x \cdot \frac{c_1}{c_2} \Rightarrow x = K_a \cdot \frac{c_2}{c_1}$ $\alpha_{HA} = \frac{x}{c_2}$ και $pH = -\log[H_3O^+]_{ολ} = -\log c_1$
<p>Παρατηρήσεις: c₁ : η συγκέντρωση του ισχυρού ηλεκτρολύτη c₂ : η συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη Η συγκέντρωση του κοινού ιόντος καθορίζεται από τον ισχυρό ηλεκτρολύτη. Η ίδια συγκέντρωση κοινού ιόντος, A⁻ ή H₃O⁺, προκαλεί την ίδια μεταβολή στο βαθμό ιοντισμού του HA (α=x/c₂), όμως το pH είναι διαφορετικό.</p> <p>Προσεγγίσεις: c ± x ≈ c και 1 - α ≈ 1 ΟΤΑΝ K_a/c ≤ 10⁻² και α ≤ 0,1 (μετά ελέγχω την ορθότητα των προσεγγίσεων)</p>	

Ε.Κ.Ι. (H ₃ O ⁺) σε διάλυμα δύο ασθενών οξέων	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ $(c_1 - x) M \quad (x + y) M \quad x M$ $HB + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B^-$ $(c_2 - y) M \quad (y + x) M \quad y M$	Η [H ₃ O ⁺] _{ολ} προκύπτει από τον ιοντισμό και των δύο ασθενών οξέων και ικανοποιεί τις εκφράσεις των K _a και των δύο οξέων.
--	--	--