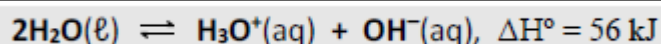
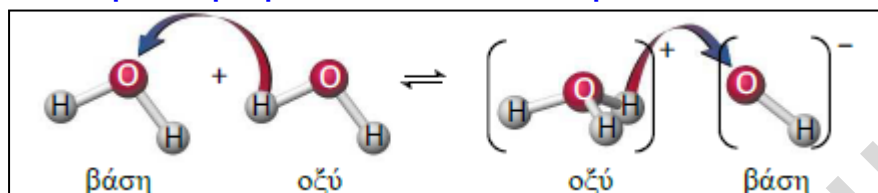


### 5.3 ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΟΞΕΩΝ, ΒΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΝΕΡΟΥ - pH

Ο ιοντισμός του H<sub>2</sub>O είναι εν-  
δόθερμο φαινόμενο.

#### ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ – pH

Η σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού



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

Επομένως, αν θέσουμε  $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w$ , προκύπτει:  $[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$

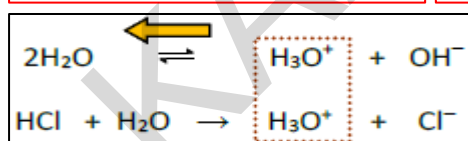
Σε οποιοδήποτε αραιό υδατικό διάλυμα οι συγκεντρώσεις των H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> και των OH<sup>-</sup> μεταβάλλονται έτσι ώστε το γινόμενο τους (K<sub>w</sub>) να είναι ίσο με 10<sup>-14</sup> στους 25°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή της K<sub>w</sub> αυξάνεται.

#### Ουδέτερα, όξινα και βασικά υδατικά διαλύματα

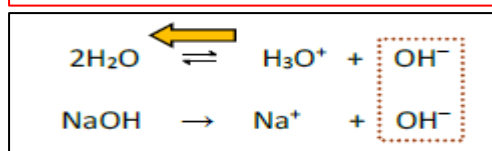
Τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  χαρακτηρίζονται ως **ουδέτερα**.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ (25}^\circ\text{C)}$$



Τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει:  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  και επομένως  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$  (στους 25°C) χαρακτηρίζονται ως **όξινα**.



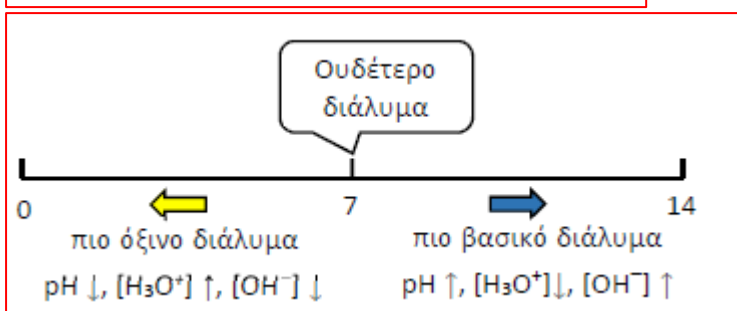
Τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει:  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$  και επομένως  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$  (στους 25°C) χαρακτηρίζονται ως **βασικά** (ή αλκαλικά).

Τι είναι το pH ενός (υδατικού) διαλύματος;

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

το pOH (πε-οχά):  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$

Έτσι, στους 25°C έχουμε την εξής κλίμακα pH:



Από τη σχέση,  
 $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$   
προκύπτει η σχέση:  
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ .  
Επίσης, από τη σχέση,  
 $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$   
προκύπτει η σχέση:  
 $[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$ .

Με βάση τους ορισμούς αυ-

τούς προκύπτουν οι σχέσεις:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ και } [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

### Σχέση μεταξύ pH και pOH

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (στους } 25^\circ\text{C)}$$

Έχουμε ήδη αναφέρει μερικά παραδείγματα ισχυρών οξέων, όπως το HCl, το HBr, το HI, το HNO<sub>3</sub>, το HClO<sub>4</sub> και το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (για τον 1ο ιοντισμό). Στα αραιά διαλύματα των οξέων αυτών θα δεχτούμε ότι ο ιοντισμός είναι πρακτικά πλήρης.

Σε διαστάσεις και σε ιοντισμούς δουλεύουμε με συγκεντρώσεις!

Θεωρούμε ένα διάλυμα συγκέντρωσης  $c_1$  και όγκου  $V_1$ . Προσθέτουμε νερό, οπότε ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται ( $V_2 > V_1$ ), ενώ η συγκέντρωσή του μειώνεται ( $c_2 < c_1$ ), καθώς το διάλυμα γίνεται πιο αραιό. Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας, όμως, παραμένει σταθερή. Ισχύουν:  $n = c_1 \cdot V_1$ ,  $n = c_2 \cdot V_2$  και επομένως:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

(σχέση αραιώσης διαλυμάτων). Επίσης, αν  $V$  ο όγκος του διαλύτη που προστέθηκε, θα ισχύει:

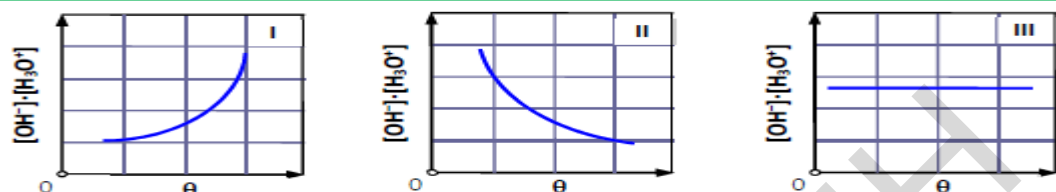
$$V_2 = V_1 + V$$

Θα θεωρήσουμε δύο διαλύματα της ίδιας διαλυμένης ουσίας, ένα διάλυμα συγκέντρωσης  $c_1$  και όγκου  $V_1$  και ένα άλλο διάλυμα συγκέντρωσης  $c_2$  και όγκου  $V_2$ . Αναμιγνύουμε τα δύο διαλύματα, οπότε προκύπτει ένα τρίτο διάλυμα με συγκέντρωση  $c$  και όγκο  $V = V_1 + V_2$ . Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα είναι ίση με το άθροισμα των ποσοτήτων της διαλυμένης ουσίας στα δύο αρχικά διαλύματα, δηλαδή:  $n = n_1 + n_2$ . Ισχύουν:  $n_1 = c_1 \cdot V_1$ ,  $n_2 = c_2 \cdot V_2$ ,  $n = c \cdot V$ , και άρα:  
$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_{\text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}}$$
  
(σχέση ανάμιξης διαλυμάτων της ίδιας διαλυμένης ουσίας).

Ένα διάλυμα HCl συγκέντρωσης  $10^{-8}$  M δεν έχει βέβαια pH = 8!

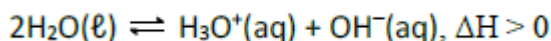
Σε  $\theta > 25^\circ\text{C}$  τα ουδέτερα διαλύματα έχουν  $\text{pH} < 7$ , ενώ σε  $\theta < 25^\circ\text{C}$  τα ουδέτερα διαλύματα έχουν  $\text{pH} > 7$ .

Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα I, II ή III απεικονίζει τη μεταβολή του γινομένου  $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε αραιό υδατικό διάλυμα; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]



**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**

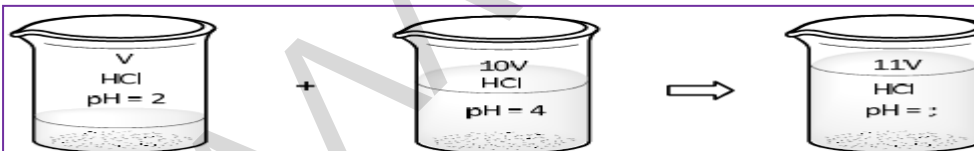
Σε ένα υδατικό διάλυμα το γινόμενο  $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$  ισούται με τη σταθερά  $K_w$  του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού. Η σταθερά  $K_w$  αντιστοιχεί στον αυτοϊοντισμό του νερού που είναι ενδόθερμο φαινόμενο:



Επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, σταθερά  $K_w$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και έτσι το σωστό διάγραμμα είναι το διάγραμμα I.

Αναμιγνύονται δύο διαλύματα HCl, το Δ<sub>1</sub> και το Δ<sub>2</sub>. Το διάλυμα Δ<sub>1</sub> έχει pH = 2 και όγκο V και το διάλυμα Δ<sub>2</sub> έχει pH = 4 και όγκο 10V. Ποιο το pH του διαλύματος

(Δ) που προκύπτει;

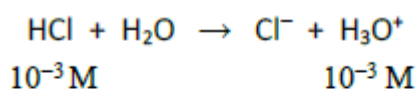


Υπολογίζουμε τις αρχικές συγκεντρώσεις των Δ<sub>1</sub> και Δ<sub>2</sub>:

HCl + H <sub>2</sub> O → Cl <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	1ο διάλυμα: 10 <sup>-2</sup> M	10 <sup>-2</sup> M
	2ο διάλυμα: 10 <sup>-4</sup> M	10 <sup>-4</sup> M

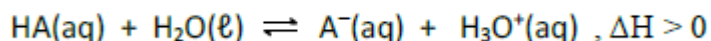
Τελικό διάλυμα (Δ):

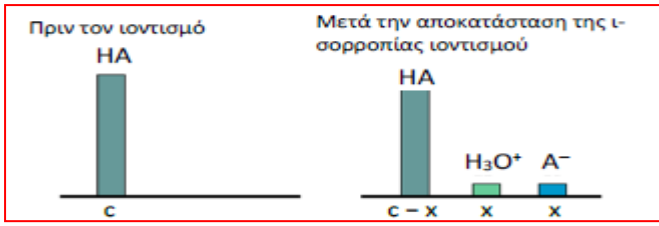
$$10^{-2} \cdot V + 10^{-4} \cdot 10V = c \cdot 11 \cdot V, c = 10^{-3} \text{ M}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}, \text{pH} = -\log 10^{-3} = 3$$

**Η σταθερά ιοντισμού ασθενών ηλεκτρολυτών**

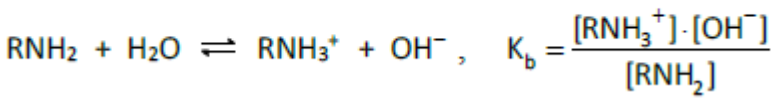




$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

Η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμο φαινόμενο και άρα η σταθερά ιοντισμού  $K_a$  αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.

Για τον ιοντισμό μιας αμίνης του τύπου  $RNH_2$ , ισχύει:



**Από τι εξαρτώνται οι τιμές των σταθερών ιοντισμού  $K_a$  και  $K_b$ ;**

Για αραιά υδατικά διαλύματα η σταθερά ιοντισμού  $K_a$  εξαρτάται: **α)** από τη φύση του οξέος, **β)** από τη φύση του διαλύτη και **γ)** από τη θερμοκρασία (με αύξηση της θερμοκρασίας η  $K_a$  αυξάνεται, αφού το φαινόμενο του ιοντισμού είναι γενικά ενδόθερμο).

Ο βαθμός ιοντισμού  $\alpha$  εξαρτάται από όλους τους παράγοντες που εξαρτάται η σταθερά ιοντισμού  $K_a$  ή  $K_b$  (φύση ηλεκτρολύτη, φύση διαλύτη και θερμοκρασία), καθώς επίσης και από δύο άλλους παράγοντες, τη συγκέντρωση  $c$  του διαλύματος και την επίδραση κοινού ιόντος.

Ως βαθμός ιοντισμού  $\alpha$  ορίζεται το κλάσμα των mol (ή της συγκέντρωσης) του ασθενούς οξέος ή της βάσης που βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή ιόντων. Δηλαδή:

$$\alpha = \frac{x}{c}$$

όπου  $x$  η συγκέντρωση σε mol/L (M) των ιόντων του οξέος ή της βάσης που παράχθηκαν κατά τον ιοντισμό και  $c$  η αρχική συγκέντρωση, πριν δηλαδή τον ιοντισμό.

Ο βαθμός ιοντισμού  $\alpha$  υπολογίζεται από τη σχέση:  $\alpha = x/c$  και επομένως:  $x = \alpha \cdot c$

$$K_a = \alpha^2 \cdot c \quad (\text{προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραιώσης του Ostwald})$$

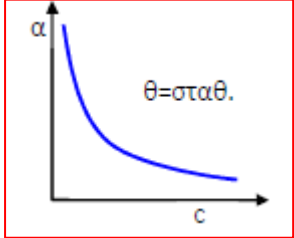
$$K_b = \alpha^2 \cdot c$$

Η παραπάνω απλούστευση γίνεται όταν ισχύει:

$$\alpha \leq 0,1 \quad \text{ή} \quad K_a/c \leq 0,01 \quad (K_b/c \leq 0,01)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$



Μεταβολή του βαθμού ιοντισμού  $\alpha$  ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη με τη συγκέντρωση, σύμφωνα με το νόμο αραιώσης του Ostwald.

Ο βαθμός ιοντισμού  $\alpha$  αυξάνεται όσο μειώνεται η συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη (π.χ. με αραιώση του διαλύματος) και αντίστροφα.

### Σχέση μεταξύ $K_a$ και $K_b$ σε ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης

Επιβεβαιώνουμε αυτό που ήδη ξέρουμε:

Όσο αυξάνεται η ισχύς του οξέος (μεγαλύτερο  $K_a$ , μικρότερο  $pK_a$ ), τόσο μειώνεται η ισχύς της συζυγούς βάσης (μικρότερο  $K_b$ , μεγαλύτερο  $pK_b$ ).

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

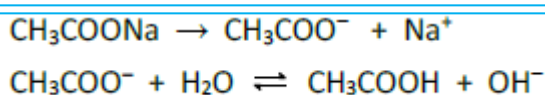
$$pK_a + pK_b = pK_w = 14 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

### Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν ουδέτερο pH

Τα υδατικά διαλύματα ενός άλατος που προέρχεται από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, όπως π.χ. το  $\text{NaCl}$ , το  $\text{CaCl}_2$  κτλ., παρουσιάζουν ουδέτερο pH.

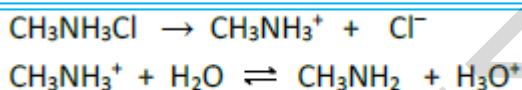
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}, \text{ pH} = 7 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

### Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν βασικό pH



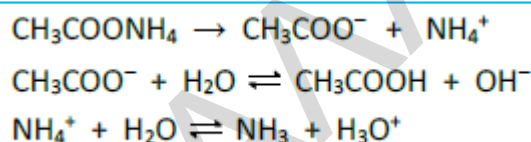
Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος ενός τέτοιου άλατος θα είναι βασικό ( $\text{pH} > 7$ ).

### Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν όξινο pH



Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος ενός τέτοιου άλατος είναι όξινο ( $\text{pH} < 7$ ).

### Διαλύματα αλάτων από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις



Στην παραπάνω περίπτωση ισχύει:  $K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_a(\text{NH}_4^+) = 5 \cdot 10^{-10}$  και επομένως το διάλυμα του  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  εμφανίζεται ουδέτερο.

**Εξουδετέρωση:** Είναι μια χημική αντίδραση κατά την οποία ένα οξύ αντιδρά με μια βάση ποσοτικά. Αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε νερό το διάλυμα της εξουδετέρωσης μπορεί να έχει pH όξινο, ουδέτερο ή βασικό.

### Αντίδραση εξουδετέρωσης

Πλήρης εξουδετέρωση ασθενούς οξέος HA από ισχυρή βάση (ή ισχυρού οξέος από



Για να γίνει πλήρης εξουδετέρωση ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (π.χ. του  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) από μία ισχυρή μονοπρωτική βάση (π.χ.  $\text{NaOH}$ ) θα πρέπει να ισχύει η σχέση:  $n_{\text{οξ}} = n_{\text{βασ}}$

**ασθενή βάση)**

<i>mol</i>	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$		
Αρχικά	$n_{\text{οξ}}$	$n_{\text{βασ}}$	
Μεταβολές	$-n_{\text{οξ}}$	$-n_{\text{οξ}}$	$n_{\text{οξ}}$
Τελικά	-	-	$n_{\text{οξ}} = n_{\text{βασ}}$

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$		
Ισορροπία	$c - x$	$x$	$x$

Με ανάλογο τρόπο προκύπτει το pH μετά την πλήρη εξουδετέρωση ενός ισχυρού οξέος (π.χ.  $\text{HCl}$ ) από μία ασθενή βάση (π.χ.  $\text{NH}_3$ ).

Διάλυμα  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  συγκέντρωσης  $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  και όγκου 200 mL αναμιγνύεται με διάλυμα ασθενούς οξέος  $\text{HA}$  συγκέντρωσης 0,01 M και όγκου 200 mL οπότε προκύπτει νέο διάλυμα με  $\text{pH} = 8,5$ . Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του οξέος  $\text{HA}$ . Σε όλα τα διαλύματα ισχύει  $\theta = 25^\circ\text{C}$ , όπου  $K_w = 10^{-14}$ . Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

**ΛΥΣΗ**

Υπολογίζουμε τις ποσότητες σε mol του  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  και του  $\text{HA}$ :

$$\text{Ba}(\text{OH})_2: n_1 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{HCl}: n_2 = 0,01 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

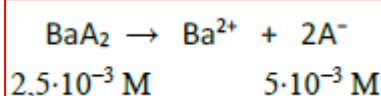
Προσοχή στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς!

Εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς στην αντίδραση της εξουδετέρωσης:

<i>mol</i>	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{HA} \rightarrow \text{BaA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		
Αρχικά	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
Μεταβολές	$-10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$
Τελικά	-	-	$10^{-3}$

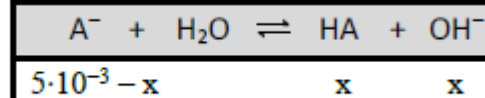
Τελικά, απομένει μόνο το άλας  $\text{BaA}_2$  με  $c = 10^{-3}/0,4 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Γράφουμε τη διάσταση του άλατος και την υδρόλυση των ιόντων  $\text{A}^-$ :



*mol/L*

Ισορροπία



Από το pH του τελικού διαλύματος, έχουμε:

$$\text{pH} = 8,5, \text{pOH} = 5,5, [\text{OH}^-] = x = 10^{-5,5} \text{ M}$$

Θεωρούμε την προσέγγιση:  $5 \cdot 10^{-3} - x \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , οπότε από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του ιόντος  $\text{A}^-$ , προκύπτει:

$$K_b(\text{A}^-) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{5 \cdot 10^{-3}} = \frac{(10^{-5,5})^2}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-9}$$

Τέλος, από τη σχέση  $K_a \cdot K_b = K_w$ , υπολογίζουμε τη σταθερά ιοντισμού του οξέος  $\text{HA}$ :

$$K_a(\text{HA}) = \frac{K_w}{K_b(\text{A}^-)} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{-6}$$

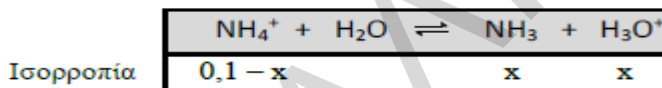
100 mL διαλύματος  $\text{NH}_3$  0,2 M αναμιγνύονται με 100 mL διαλύματος  $\text{HCl}$  0,2 M και προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL. Ποιο το pH στους 25°C; Δίνεται η σταθερά ιοντισμού

$K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$ . Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

$\text{NH}_3$ :  $n = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol}$   
 $\text{HCl}$ :  $n = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol}$

mol	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCl}$	$\rightarrow$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Αρχικά	0,02		0,02		–
Μεταβολές	– 0,02		– 0,02		0,02
Τελικά	–		–		0,02

Τελικά απομένει μόνο  $\text{NH}_4\text{Cl}$  σε συγκέντρωση:  $0,02/0,2 = 0,1 \text{ M}$ . Με τη διάσταση του άλατος προκύπτουν:  $[\text{NH}_4^+] = 0,1 \text{ M}$  και  $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ M}$ . Το ιόν  $\text{NH}_4^+$  υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:



$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

Θεωρώντας την προσέγγιση:  $0,1 - x \approx 0,1 \text{ M}$ , έχουμε:

$$10^{-9} = \frac{x^2}{0,1}, \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}, \quad \text{pH} = 5.$$

#### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ, ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Δύο υδατικά διαλύματα  $\Delta_1$  και  $\Delta_2$  περιέχουν, αντίστοιχα, το ασθενές οξύ  $\text{HA}$  και το ασθενές οξύ  $\text{HB}$ , σε ίσες συγκεντρώσεις.

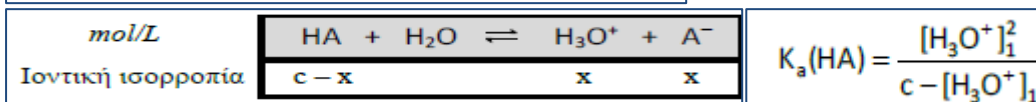
- Αν το διάλυμα  $\Delta_1$  έχει το μεγαλύτερο pH, ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο;
- Αν διαθέτουμε ίσους όγκους από τα παραπάνω διαλύματα, ποιο διάλυμα χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{NaOH}$  για να εξουδετερωθεί;
- Από τα δύο διαλύματα εξουδετέρωσης, ποιο εμφανίζει το μεγαλύτερο pH;

Να υποθέσουμε ότι η προσθήκη  $\text{NaOH}$  δε μετέβαλε τον όγκο των διαλυμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι η ίδια.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Το διάλυμα με το μεγαλύτερο pH (διάλυμα HA) έχει τη μικρότερη  $[H_3O^+]$ , οπότε θ είναι το λιγότερο όξινο. Επειδή τα διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση το HA θ ιοντίζεται σε μικρότερο βαθμό και επομένως θα είναι το πιο ασθενές.

Μπορούμε να το δείξουμε και αλγεβρικά ως εξής:



Με ανάλογο τρόπο:  $K_a(HB) = \frac{[H_3O^+]_2^2}{c - [H_3O^+]_2}$

Επειδή  $pH_1 > pH_2$ , θα ισχύουν οι σχέσεις:

$$[H_3O^+]_1 < [H_3O^+]_2, c - [H_3O^+]_1 > c - [H_3O^+]_2$$

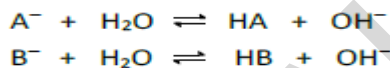
Τελικά, προκύπτει:  $K_a(HB) > K_a(HA)$

Επομένως, το HA είναι ασθενέστερο του HB.

β) Η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι μονόδρομη αντίδραση, είτε το οξύ είναι ισχυρό, είτε ασθενές. Τα διαλύματα των δύο οξέων έχουν την ίδια συγκέντρωση και τον ίδιο όγκο και άρα περιέχουν την ίδια ποσότητα (σε mol) οξέος. Από τη στοιχειομετρία βλέπουμε ότι απαιτούν και την ίδια ποσότητα σε mol NaOH για πλήρη αντίδραση:

γ) Τα διαλύματα που προκύπτουν μετά τις εξουδετερώσεις περιέχουν τα άλατα NaA και NaB σε ίσες συγκεντρώσεις. Από τα ιόντα των δύο αλάτων υδρολύονται τα ιόντα  $A^-$  και

$B^-$ :



Από τις δύο σταθερές ιοντισμού  $K_b(A^-)$  και  $K_b(B^-)$  μεγαλύτερη τιμή έχει η  $K_b(A^-)$ , καθώς το αντίστοιχο οξύ HA είναι πιο ασθενές. Επομένως, το διάλυμα εξουδετέρωσης του HA θα έχει μεγαλύτερο pH (πιο βασικό).

**Όλα τα διαλύματα των ουσιών της πρώτης στήλης του πίνακα που ακολουθεί έχουν τις ίδιες συγκεντρώσεις. Να αντιστοιχίσετε το κάθε διάλυμα της στήλης αυτής με την τιμή του pH της δεύτερης στήλης. Για το  $CH_3COOH$ ,  $K_a = 10^{-5}$  και για την  $NH_3$ ,  $K_b = 10^{-5}$ . Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. Όλα τα διαλύματα έχουν  $\theta=25^\circ C$ .**

Α. $CH_3COONH_4$	1. 1
Β. HCl	2. 11
Γ. $NH_4Cl$	3. 7
Δ. NaOH	4. 4,5
Ε. $CH_3COONa$	5. 13
Ζ. $NH_3$	6. 3
Η. $CH_3COOH$	7. 9,5

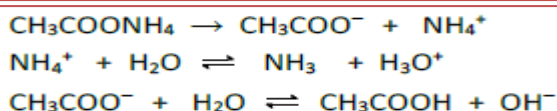
ΑΠΑΝΤΗΣΗ:  
Α-3, Β-1, Γ-4, Δ-5,  
Ε-7, Ζ-2, Η-6

**ΑΠΑΝΤΗΣΗ**

Το διάλυμα HCl (ισχυρό οξύ) είναι το πιο όξινο απ' όλα και, επομένως, θα εμφανίζει το μικρότερο pH (= 1). Επίσης, το διάλυμα NaOH (ισχυρή βάση) είναι το πιο βασικό απ' όλα και επομένως θα εμφανίζει το μεγαλύτερο pH (= 13). Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι η συγκέντρωση των δύο αυτών ισχυρών ηλεκτρολυτών θα είναι 0,1 M.



Για το διάλυμα του  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  έχουμε τα εξής:

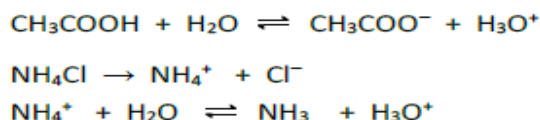


Επειδή:  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$ , θα ισχύει:

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9}$$

Επομένως το διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  θα είναι ουδέτερο ( $\text{pH} = 7$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

Τα διαλύματα του ασθενούς οξέος  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και του άλατος  $\text{NH}_4\text{Cl}$  εμφανίζονται όξινα:



Καθώς ισχύει  $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_a(\text{NH}_4^+)$ , το διάλυμα του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  θα είναι περισσότερο όξινο από το διάλυμα του  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και, άρα, θα έχει το μικρότερο  $\text{pH}$ .

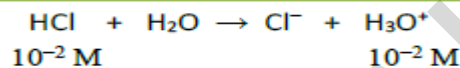
Με ανάλογο τρόπο συμπεραίνουμε και ότι το διάλυμα του  $\text{CH}_3\text{COONa}$  έχει μικρότερο  $\text{pH}$  (λιγότερο βασικό) από το διάλυμα της  $\text{NH}_3$ .

Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμιξούμε ένα διάλυμα  $\text{HCl}$  ( $\Delta_1$ ) με  $\text{pH} = 2$

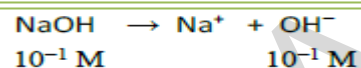
και ένα διάλυμα  $\text{NaOH}$  ( $\Delta_2$ ) με  $\text{pH} = 13$ , ώστε το  $\text{pH}$  του τελικού διαλύματος ( $\Delta_3$ ) να είναι ίσο με 12;  $K_w = 10^{-14}$ . Για όλα τα διαλύματα  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

ΛΥΣΗ

$$\text{Διάλυμα } \Delta_1: \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2, [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M.}$$



$$\text{Διάλυμα } \Delta_2: \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 13, [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13} \text{ M}, [\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ M.}$$



Ο αριθμός των mol είναι, αντίστοιχα:  $n_o = 10^{-2} \cdot V_1$  και  $n_\beta = 10^{-1} \cdot V_2$  (όπου  $V_1$  και  $V_2$  οι όγκοι των δύο διαλυμάτων). Για να είναι το τελικό διάλυμα  $\Delta_3$  βασικό ( $\text{pH} = 12$ ) θα πρέπει να έχουμε περίσσεια βάσης, οπότε αντιδρά όλη η ποσότητα του  $\text{HCl}$ . Με βάση τα δεδομένα αυτά «οργανώνουμε» τον εξής πίνακα:

mol	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	H <sub>2</sub> O
Αρχικά	$10^{-2} V_1$		$10^{-1} V_2$				
Μεταβολές	$-10^{-2} V_1$		$-10^{-2} V_1$				
Τελικά	-		$10^{-1} V_2 - 10^{-2} V_1$				

$$\text{Η συγκέντρωση της περίσσειας του NaOH είναι: } c_\pi = \frac{0,1V_2 - 0,01V_1}{V_1 + V_2}$$

και επομένως από τη διάσταση του  $\text{NaOH}$  προκύπτει ότι η συγκέντρωση της περίσσειας των  $[\text{OH}^-]$  θα είναι επίσης  $C_\pi$ . Η συγκέντρωση, όμως, αυτή προκύπτει και από το  $\text{pH}$  του τελικού διαλύματος:  $\text{pH} = 12$ ,  $\text{pOH} = 2$ ,  $c_\pi = 0,01 \text{ M}$ :

$$\frac{0,1V_2 - 0,01V_1}{V_1 + V_2} = 0,01$$

$$\text{Με επεξεργασία της παραπάνω σχέσης προκύπτει: } \frac{V_2}{V_1} = \frac{2}{9}$$

0,2 mol οξέος HA διαλύονται σε νερό και προκύπτουν 200 mL διαλύματος ( $\Delta_1$ ) με

$$\text{pH} = 2.$$

- α) Να εξετάσετε αν το HA είναι ισχυρό ή ασθενές.  
β) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού του HA στο διάλυμα  $\Delta_1$ , καθώς και την τιμή της σταθεράς ιοντισμού  $K_a$  του HA.  
γ) Σε όλη την ποσότητα του  $\Delta_1$  προσθέτουμε 0,2 mol στερεού NaOH, χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει διάλυμα ( $\Delta_2$ ) όγκου 200 mL. Ποιο το pH του;  $\theta=25^\circ\text{C}$ .  $K_w = 10^{-14}$ . Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

ΛΥΣΗ

α) Διάλυμα  $\Delta_1$ :  $c = 0,2/0,2 = 1 \text{ M}$ . Αν το HA ήταν ισχυρό η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  θα ήταν 1 M (πλήρης ιοντισμός) και όχι  $10^{-2}$  ( $\text{pH} = 2$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ ). Άρα το HA είναι ασθενές οξύ.

β) mol/L	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Ισορροπία	$1 - x \approx 1$	x	x

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \cdot c = 10^{-2}, \alpha = 0,01$$

Με βάση την προσεγγιστική έκφραση του νόμου του Ostwald προκύπτει:

$K_a = \alpha^2 \cdot c = 10^{-4}$  γ) Με την προσθήκη 0,2 mol NaOH έχουμε την αντίδραση:

mol	$\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$			
Αρχικά	0,2	0,2		
Μεταβολές	-0,2	-0,2	0,2	
Τελικά	-	-	0,2	

Το NaA δίσταται σε  $\text{Na}^+$  και  $\text{A}^-$ , σε συγκεντρώσεις  $0,2/0,2 = 1 \text{ M}$  (0,1 L ο όγκος του διαλύματος). Η υδρόλυση του  $\text{A}^-$  δίνει:

mol/L	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$		
Ισορροπία	$1 - x \approx x$	x	x

$$K_b(\text{A}^-) = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}$$

Επομένως:

$$10^{-10} = \frac{x^2}{1}, x = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}, \text{pH} = 9$$

Σε 1 L διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος περιέχεται 1 mol οξέος HA.

α) Αν  $K_a(\text{HA}) = 10^{-6}$ , να υπολογιστεί η βαθμός ιοντισμού του HA στο παραπάνω διάλυμα.

β) Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 1 mol KOH, χωρίς να μεταβληθούν ο όγκος και οι συνθήκες του διαλύματος. Να βρεθεί το pH του νέου διαλύματος. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.  $K_w = 10^{-14}$ .  $\theta = 25^\circ\text{C}$ . [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ

α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA και ελέγχουμε την ορθότητα της προσεγγιστικής έκφρασης του νόμου του Ostwald:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ M}, \quad \frac{K_a}{c} = \frac{10^{-6}}{1} = 10^{-6} < 0,01$$

Επομένως:  $K_a = \alpha^2 \cdot c$ ,  $10^{-6} = \alpha^2 \cdot 1$ ,  $\alpha = 10^{-3}$

β) Η βάση που προστίθεται εξουδετερώνει πλήρως το οξύ HA:

mol	HA	+	KOH	→	KA	+	H <sub>2</sub> O
Αρχικά	1		1				
Μεταβολές	-1		-1		1		
Τελικά	-		-		1		

Από τα ιόντα του το A<sup>-</sup> προέρχεται από ασθενές οξύ και υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	A <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	HA	+	OH <sup>-</sup>
Ισορροπία	1 - x				x		x

$$K_b(A^-) = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$$

Ελέγχουμε την ισχύ της προσέγγισης:  $\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-8}}{1} = 10^{-8} < 0,01$

$$K_b(A^-) = 10^{-8} = \frac{[OH^-]^2}{1}$$

$$[OH^-] = 10^{-4} \text{ M}, \quad pOH = 4, \quad pH = 10$$

Διαθέτουμε διάλυμα CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> 1 M (διάλυμα Δ<sub>1</sub>), όγκου 100 mL. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό και προκύπτει νέο διάλυμα (Δ<sub>2</sub>) όγκου 0,5 L.

α) Ποιο το pH του διαλύματος Δ<sub>1</sub>;

β) Πόσα mL διαλύματος HCl 0,2 M απαιτούνται για την εξουδετέρωση 50 mL από το διάλυμα Δ<sub>2</sub>;

γ) Ποιο το pH του διαλύματος που προκύπτει μετά την εξουδετέρωση;  $K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10^{-4}$ ,  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

α) mol/L	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
Ισορροπία	1 - x				x		x

ΛΥΣΗ

Ελέγχουμε την ισχύ της προσέγγισης:  $\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-4}}{1} = 10^{-4} < 0,01$

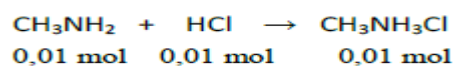
Επομένως:  $[OH^-]^2 = K_b \cdot c = 10^{-4}$ ,  $[OH^-] = 10^{-2} \text{ M}$ ,  $pOH = 2$ ,  $pH = 12$ .

β) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος μετά την αραιώση:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow 1 \cdot 0,1 = c_2 \cdot 0,5, \quad c_2 = 0,2 \text{ M}$$

Τα 50 mL του αραιωμένου διαλύματος περιέχουν:

$$n = 0,05 \cdot 0,2 = 0,01 \text{ mol CH}_3\text{NH}_2$$



Τα 0,01 mol HCl περιέχονται σε:  $\frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ L} = 50 \text{ mL}$  διαλύματος.



## ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Είδαμε παραπάνω τις εξής βασικές περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.:

- Ασθενές οξύ και το άλας του, π.χ.  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ .
- Ασθενές οξύ και ισχυρό οξύ, π.χ.  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HCl}$ .
- Ασθενής βάση και το άλας της, π.χ.  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ .
- Ασθενής βάση και ισχυρή βάση, π.χ.  $\text{NH}_3 - \text{NaOH}$ .

Επιπρόσθετα, έχουμε και τις εξής περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.:

- Άλας ασθενούς βάσης και ισχυρό οξύ, π.χ.  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{HCl}$  (κοινό ιόν  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).
- Άλας ασθενούς οξέος και ισχυρή βάση, π.χ.  $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaOH}$  (κοινό ιόν  $\text{OH}^-$ ).
- Δύο ασθενή οξέα (κοινό ιόν  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).
- Δύο ασθενείς βάσεις (κοινό ιόν  $\text{OH}^-$ ).

**Περίπτωση 1:** Να έχουμε ήδη έτοιμο το διάλυμα με την Ε.Κ.Ι. Στις περιπτώσεις γράφουμε τις εξισώσεις διάστασης και ιοντισμού, συμπληρώνουμε τους πίνακες συγκεντρώσεων και αντικαθιστούμε στις σχετικές σταθερές ιοντισμού.

**Περίπτωση 2:** Η Ε.Κ.Ι. προκύπτει με ανάμιξη κατάλληλων διαλυμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές, πρώτα υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις, ώστε να φτάσουμε στο διάλυμα που περιέχει τις ουσίες που δίνουν Ε.Κ.Ι. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

### ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ, ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Αναμιγνύουμε διάλυμα ( $\Delta_1$ )  $\text{HCOOH}$   $0,2 \text{ M}$  όγκου  $200 \text{ mL}$  με διάλυμα ( $\Delta_2$ )  $\text{HCl}$   $0,2 \text{ M}$  όγκου επίσης  $200 \text{ mL}$ . Να υπολογιστεί το  $\text{pH}$  του διαλύματος ( $\Delta$ ) που προκύπτει, καθώς και η  $[\text{HCOO}^-]$  στο διάλυμα αυτό. Για το  $\text{HCOOH}$ ,  $K_a = 10^{-4}$ . Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.



Μετά την ανάμιξη τα δύο συστατικά δίνουν Ε.Κ.Ι. αλλά αλλάζουν οι συγκεντρώσεις τους. Υπολογίζουμε, λοιπόν, τις νέες συγκεντρώσεις των συστατικών:

Για το  $\text{HCOOH}$ :

$$0,2 \cdot 0,2 = c_1 \cdot 0,4, c_1 = 0,1 \text{ M}$$

Για το  $\text{HCl}$ :

$$0,2 \cdot 0,2 = c_2 \cdot 0,4, c_2 = 0,1 \text{ M}$$

$\text{mol/L}$	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
	0,1                      0,1      0,1
$\text{mol/L}$	$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Ισορροπία	0,1 - x                      x                      0,1 + x



Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$$[\text{HCOOH}] = 0,1 - x \approx 0,1, [\text{HCOO}^-] = x, [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 + x \approx 0,1 \text{ M}$$

Αντικαθιστούμε στην έκφραση της σταθεράς  $K_a$  του  $\text{HCOOH}$ :

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}, \quad 10^{-4} = \frac{x \cdot 0,1}{0,1}, \quad x = [\text{HCOO}^-] = 10^{-4} \text{ M}$$

Αναμιγνύουμε διάλυμα ( $\Delta_1$ )  $\text{NH}_3$  0,4 M όγκου 100 mL με διάλυμα ( $\Delta_2$ )  $\text{HCl}$  0,2 M όγκου επίσης 100 mL. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος ( $\Delta$ ) που προκύπτει. Για την  $\text{NH}_3$ ,  $K_b = 10^{-5}$ . Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.  $\theta = 25^\circ\text{C}$ , όπου  $K_w = 10^{-14}$ .

$$n(\text{NH}_3) = 0,4 \cdot 0,1 = 0,04 \text{ mol}, \quad n(\text{HCl}) = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol}$$

mol	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCl}$	$\rightarrow$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
Αρχικά	0,04		0,02		-
Μεταβολές	- 0,02		- 0,02		0,02
Τελικά	0,02		-		0,02

Τελικά απομένει  $\text{NH}_4\text{Cl}$  σε συγκέντρωση:  $0,02/0,2 = 0,1 \text{ M}$  καθώς και  $\text{NH}_3$  σε συγκέντρωση:  $0,02/0,2 = 0,1 \text{ M}$ , δηλαδή μία ασθενής βάση και το άλας της.

Εφαρμόζουμε την επίδραση κοινού ιόντος:

mol/L	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\rightarrow$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{Cl}^-$		
	0,1		0,1		0,1		
mol/L	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
Ισορροπία	$0,1 - x$				$0,1 + x$		x

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$$[\text{NH}_3] = 0,1 - x \approx 0,1, [\text{NH}_4^+] = 0,1 + x \approx 0,1 \text{ M}$$

Αντικαθιστούμε στην έκφραση της σταθεράς  $K_b$  της  $\text{NH}_3$ :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}, \quad 10^{-5} = \frac{x \cdot 0,1}{0,1}, \quad x = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}, \quad \text{pOH} = 5, \quad \text{pH} = 9$$

Διαθέτουμε αραιό διάλυμα ασθενούς οξέος  $\text{HA}$ . Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ένα από τα ακόλουθα σώματα ή διαλύματα I - V:

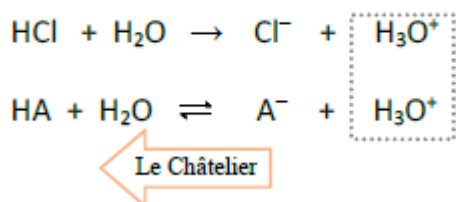
- I. Ποσότητα  $\text{HCl}(\text{g})$ , χωρίς μεταβολή όγκου.
- II. Ποσότητα άλατος  $\text{NaA}(\text{s})$ , χωρίς μεταβολή όγκου.
- III. Ποσότητα  $\text{NaCl}(\text{s})$ , χωρίς μεταβολή όγκου.
- IV. Ποσότητα διαλύματος  $\text{KNO}_3$ .
- V. Επιπλέον ποσότητα του  $\text{HA}$ , χωρίς μεταβολή όγκου.

Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθούν με κάθε μία από τις προσθήκες αυτές, η σταθερά ιοντισμού  $K_a$ , ο βαθμός ιοντισμού του  $HA$ , το  $pH$  του διαλύματος και η συγκέντρωση των ιόντων  $A^-$ .  $\theta = \text{σταθ.}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

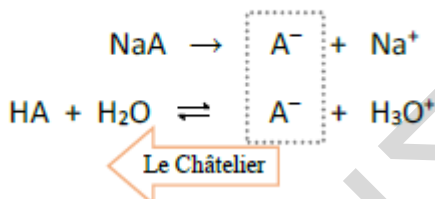
Καταρχήν σε όλες τις περιπτώσεις η σταθερά ιοντισμού του  $HA$  δεν μεταβάλλεται, καθόσον θεωρούμε ότι εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

I. Με την προσθήκη του αέριου  $HCl$  έχουμε Ε.Κ.Ι.:



Λόγω Ε.Κ.Ι. έχουμε μείωση του βαθμού ιοντισμού  $\alpha$  του  $HA$  και μείωση της  $[A^-]$ . Η  $[H_3O^+]$  λόγω ιοντισμού του  $HCl$  αυξάνεται και άρα το  $pH$  μειώνεται.

II. Προσθήκη  $NaA(s)$ :



Με τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά, ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, όπως και η  $[H_3O^+]$ , με αποτέλεσμα το διάλυμα να γίνεται λιγότερο όξινο και το  $pH$  να αυξάνεται. Η  $[A^-]$  αυξάνεται λόγω της προσθήκης νέων  $A^-$  από τη διάσταση του άλατος.

III. Δεν υπάρχει Ε.Κ.Ι. και εφόσον ο όγκος του διαλύματος είναι σταθερός, καμία από τις εξεταζόμενες παραμέτρους δε μεταβάλλεται.

IV. Δεν υπάρχει Ε.Κ.Ι., αλλάζει όμως ο όγκος του διαλύματος (αραίωση). Έτσι, ο βαθμός ιοντισμού και το  $pH$  αυξάνεται (τείνει προς το ουδέτερο), ενώ η  $[A^-]$  μειώνεται (γιατί).

V. Πάλι δεν έχουμε Ε.Κ.Ι. αλλά με την αύξηση της συγκέντρωσης του  $HA$  ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, το  $pH$  μειώνεται και η  $[A^-]$  αυξάνεται (γιατί).

Συνοπτικά οι μεταβολές παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

	$\alpha$	$K_a(HA)$	$pH$	$[A^-]$
I.	▼	–	▼	▼
II.	▼	–	▲	▲
III.	–	–	–	–
IV.	▲	–	▲	▼
V.	▼	–	▼	▲

Καλή συνέχεια .....