

Γενική και Ανόργανη Χημεία

Έγγραφο του Καθ. Γεωργίου

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ

..... άλλα κεφάλαια αναλόγως της
ροής

Κώστας Γεωργίου
www.aua.gr/georgiou

[Elemental Metabolomics](#)
Google Scholar

www.scopus.com
Georgiou CA

ΒΙΒΛΙΟ

Επιλογή ενός από τα:

1. Βασική ανόργανη χημεία,
Ν. Κλούρα
2. Βασικές αρχές ανόργανης χημείας
Γ. Πνευματικάκης, Χ.
Μητσοπούλου, Κ. Μεθενίτης
3. Γενική χημεία, Ν. Ανδρικόπουλος
Εύδοξος

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

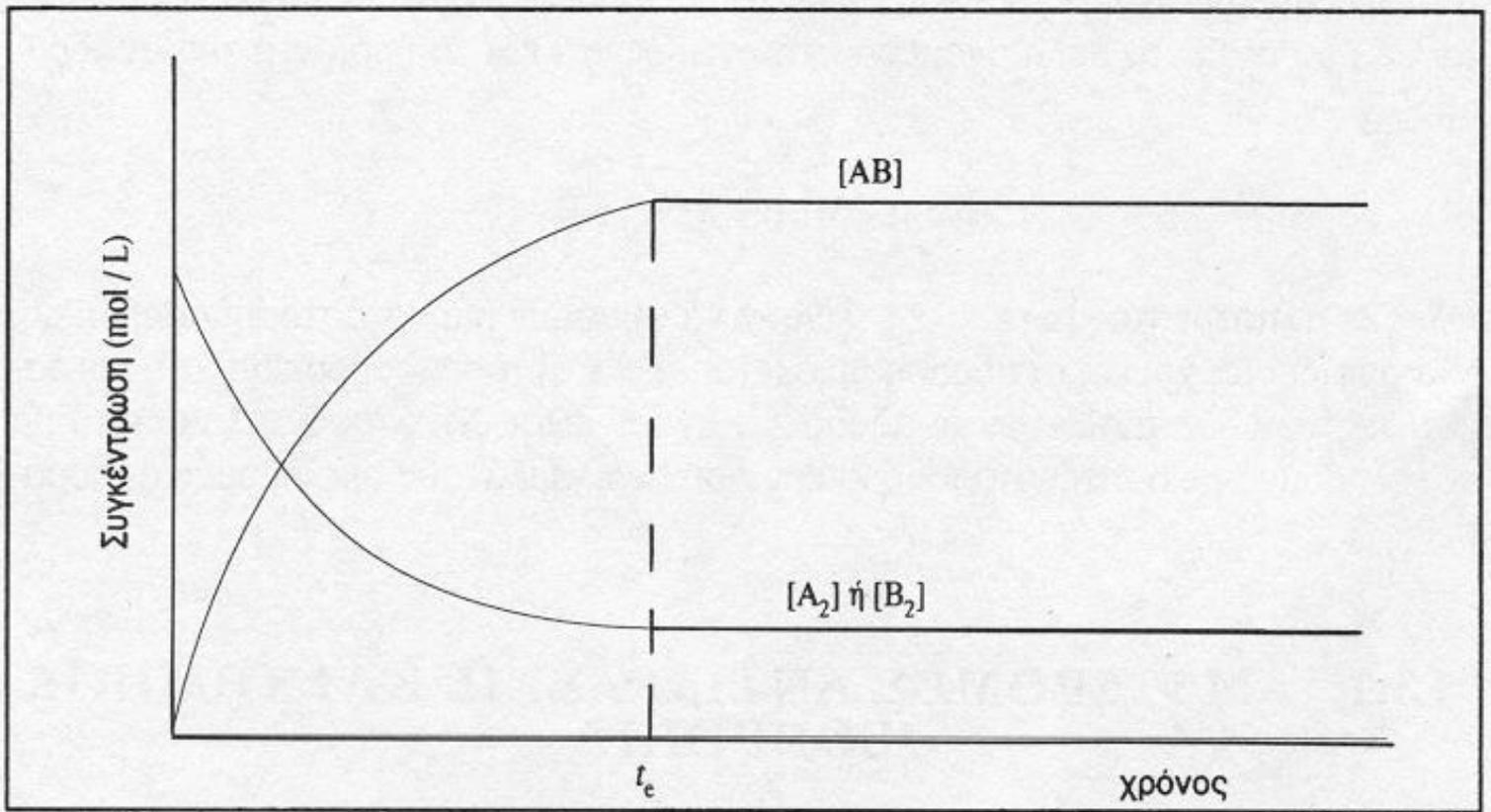
Δείτε πίνακα ανακοινώσεων

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ



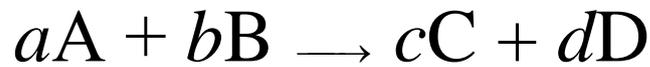
ΑΜΦΙΔΡΟΜΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ





ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Σχέση με τη σταθερά ισορροπίας



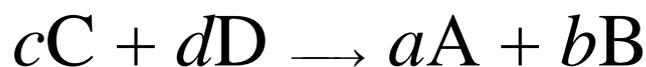
A, B, C, D : ουσίες

a, b, c, d : συντελεστές της χημικής εξίσωσης

Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη
σχέση:

$$u_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

k_1 είναι η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης



Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη
σχέση:

$$u_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

Σε κατάσταση ισορροπίας οι δύο ταχύτητες είναι ίσες:

$$u_1 = k_1[A]^a [B]^b = u_2 = k_2 [C]^c [D]^d \Rightarrow$$

$$k_1[A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d \Rightarrow$$

ΝΟΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K : ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Ισχύει και για αντιδράσεις των οποίων ο μηχανισμός περιλαμβάνει πολλά στάδια

ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ K_c

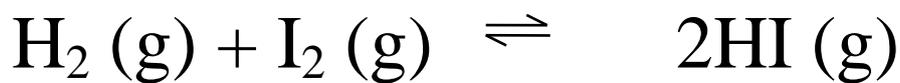
Όταν οι συγκεντρώσεις των ουσιών εκφράζονται
σε mol/L (mol L^{-1})

- Ανεξάρτητη από συγκεντρώσεις
 - Εξάρτηση από θ
 - Μονάδες

ΘΕΣΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ K_c

- Μεγάλη K_c : μεγάλη συγκέντρωση των ουσιών στο δεξιό μέρος της χημικής εξίσωσης (ισορροπία μετατοπισμένη στα δεξιά)
- Μικρή K_c : μεγάλη συγκέντρωση των ουσιών στο αριστερό μέρος της χημικής εξίσωσης (ισορροπία μετατοπισμένη στα αριστερά)

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΠΟ K_c & Q



$$K_c = 54,5$$

$$\text{HI } 0,012 \text{ mol/L}$$

$$\text{H}_2 \text{ } 0,003 \text{ mol/L}$$

$$\text{I}_2 \text{ } 0,002 \text{ mol/L}$$

$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{[0,012]^2}{[0,003][0,002]} = 24,0$$

$Q \neq K_c$: Δεν υπάρχει ισορροπία

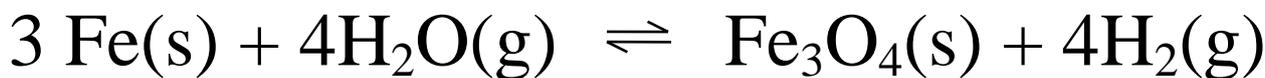
$Q < K_c$ η αντίδραση θα γίνει από αριστερά προς τα δεξιά

$Q = K_c$ το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία

$Q > K_c$ η αντίδραση θα γίνει από δεξιά προς τα αριστερά

ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ:

όταν οι ουσίες βρίσκονται σε δύο ή περισσότερες φάσεις



DES ASKISI 13.6

Επειδή η συγκέντρωση ενός καθαρού στερεού ή υγρού είναι σταθερή **συγχωνεύεται** στην τιμή της K_c :

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}$$

$$K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_c = \frac{1}{[\text{Cl}_2]}$$

βλέπουμε πόσο χρήσιμη είναι η αναγραφή σε μια χημική εξίσωση της φάσεως στην οποία βρίσκονται οι ουσίες { (s), (g), (ℓ), (aq) }

ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ K_p

αναφέρεται σε αέρια

Αντί των συγκεντρώσεων χρησιμοποιούνται
οι μερικές πιέσεις

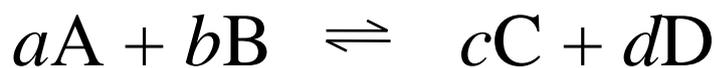
Τι είναι η μερική πίεση p ?

Πως συνδέεται η μερική πίεση αερίου A με
την συγκέντρωση:

$$PV = nRT \Rightarrow p_a = \frac{n}{V}RT \Rightarrow p_a = [A]RT \Rightarrow$$

$$[A] = \frac{p_a}{RT}$$

Πως συνδέεται η K_c με την K_p ?



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left[\frac{p_c}{RT}\right]^c \left[\frac{p_d}{RT}\right]^d}{\left[\frac{p_a}{RT}\right]^a \left[\frac{p_b}{RT}\right]^b} = K_p (RT)^{c+d-a-b}$$

ή

$$K_p = K_c (RT)^{a+b-c-d}$$

Γενικά:

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ | Δn = μεταβολή στον αριθμό
των mole από αριστερά προς τα δεξιά

ΑΡΧΗ ΤΟΥ LE CHATELIER

Παράγοντες που επιδρούν στη θέση ισορροπίας

C

Περίσσεια και απομάκρυνση (διάσπαση CaCO_3)

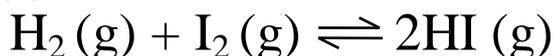


P

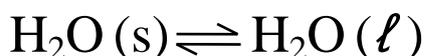
α) αν μεταβάλεται ο όγκος: αύξηση πίεσης μετατοπίζει την αντίδραση εκεί που μειώνεται ο όγκος δηλ. δεξιά



β) αν δεν μεταβάλλεται ο όγκος: αύξηση της πίεσης δεν μετατοπίζει την ισορροπία



γ) αν δεν υπάρχουν αέρια: αύξηση της πίεσης δεν μετατοπίζει την ισορροπία. Εξάιρεση το H_2O που έχει μεγαλύτερο όγκο στην στερεή φάση (s) και μικρότερο όγκο στην υγρή φάση (l). Αύξηση της πίεσης οδηγεί την αντίδραση προς τα δεξιά διότι ορισμένη ποσότητα νερού καταλαμβάνει μικρότερο όγκο στην υγρή από ότι στην στερεή φάση



θ

NH_3 σύνθεση εξώθερμη $\Delta H = -92,4 \text{ kJ}$



Αύξηση της θερμοκρασίας την μετατοπίζει προς τα αριστερά

14. ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ

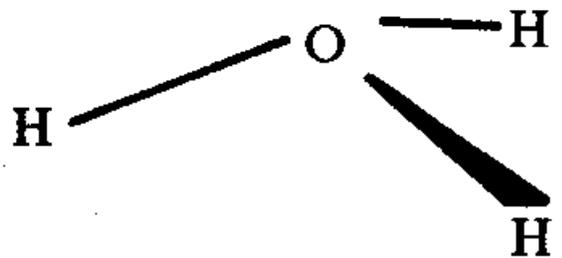
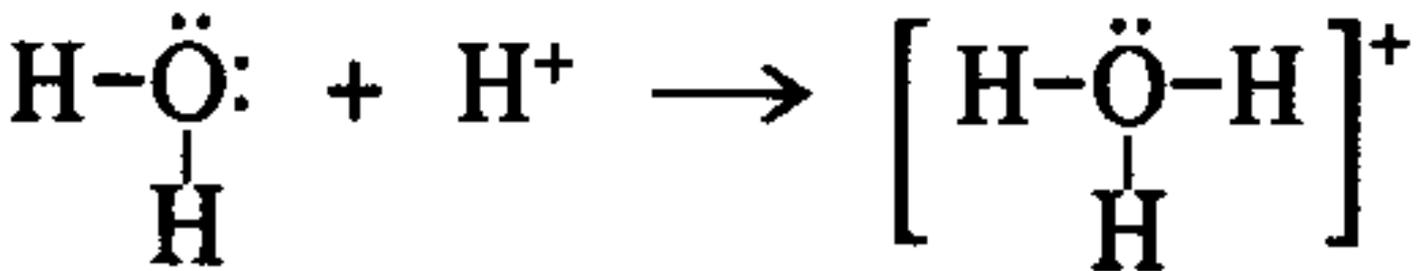
ARRHENIUS οι ηλεκτρολύτες δίστανται στο νερό σε **ιόντα**

Οξέα: Ηλεκτρολύτες που δίνουν $H^+(aq)$ σε υδατικό διάλυμα

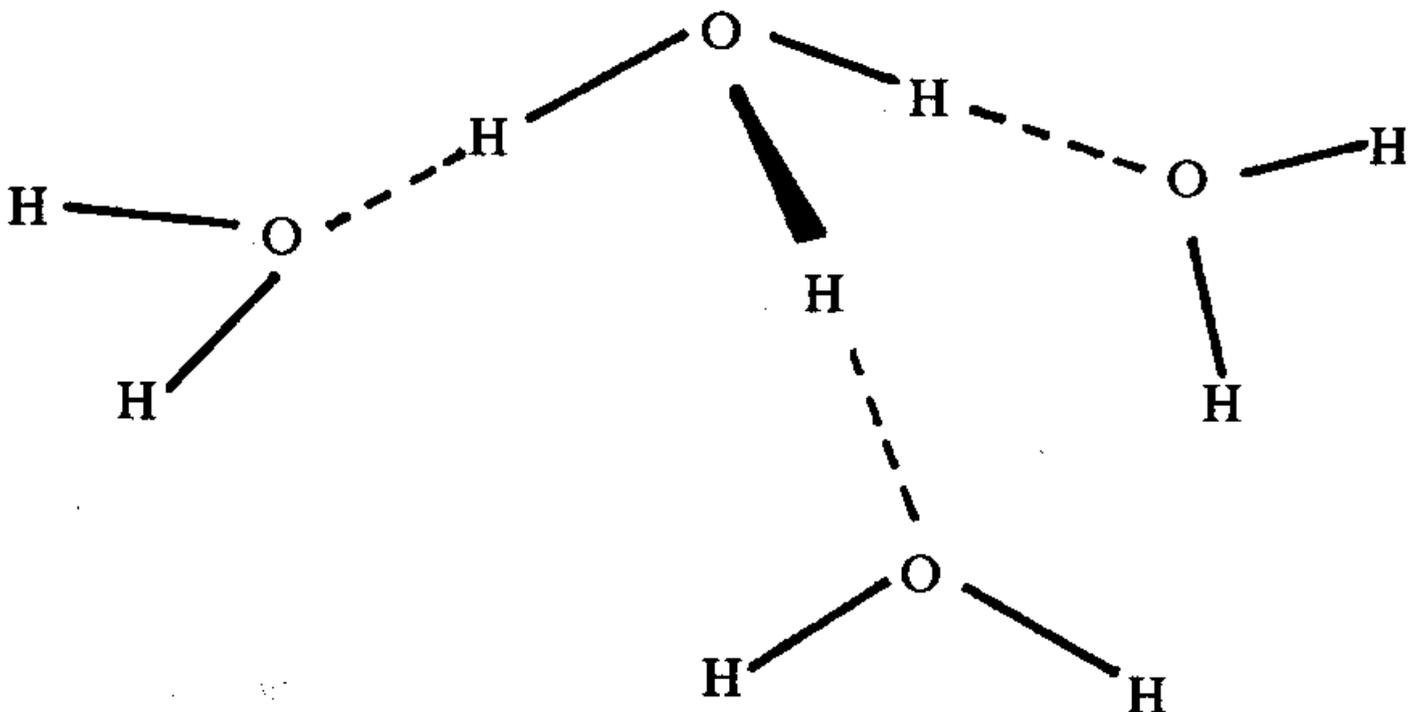
Βάσεις: Ηλεκτρολύτες που δίνουν $OH^-(aq)$ σε υδατικό διάλυμα

$(aq) \Rightarrow$ σημαίνει ότι το ιόν είναι υδατωμένο δηλ. συνδεδεμένο με αριθμό μορίων νερού

Ιον Οξωνίου $[H_3O^+]$



$H_9O_4^+$



Τι ονομάζεται εξουδετέρωση
Αντίδραση Οξέως και Βάσεως → Αλάτι και Νερό

Τι είναι ισχυρό οξύ, βάση?
Όσα δίστανται 100% (σε αραιά διαλύματα)
Παραδείγματα

Ποια οξέα είναι μονοπρωτικά και ποιά πολυπρωτικά

Όξινα, βασικά οξείδια και επαμφοτερίζοντα οξείδια (ZnO)

Ορισμός



Αντίστοιχο οξύ H_2ZnO_2



Αντίστοιχη βάση Zn(OH)_2

1 1A												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
2 2A		3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B						
Li_2O	BeO											B_2O_3	CO_2	N_2O_5		OF_2	
Na_2O	MgO											Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7	
K_2O	CaO											Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7	
Rb_2O	SrO											In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7	
Cs_2O	BaO											Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5	PoO_3	At_2O_7	

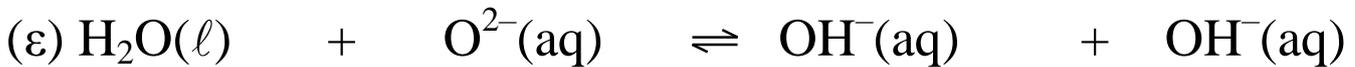
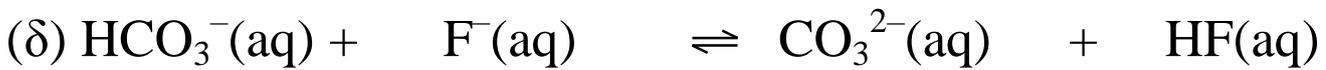
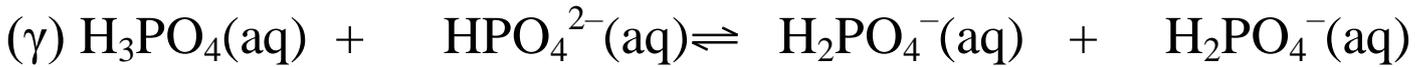
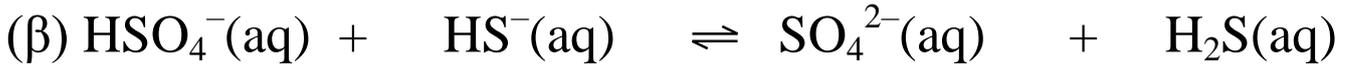
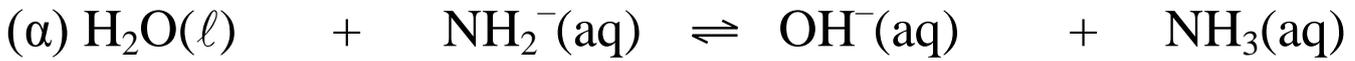
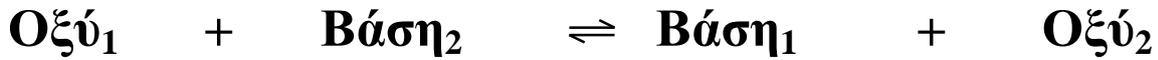
βασικό οξείδιο
 όξινο οξείδιο
 επαμφοτερίζον οξείδιο

ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΘΕΩΡΙΑΣ ARRHENIUS

Ίόντα σε υδατικά διαλύματα
όχι άλλοι διαλύτες, όχι στερεά & αέρια

BRONSTED LOWRY

Οξύ δίνει H^+ Βάση δέχεται H^+



Σημείωση: Στις (γ) και (ε) η **Βάση**₁ είναι ίδια με το **Οξύ**₂

Η ισορροπία ευνοεί το σχηματισμό του ασθενέστερου οξέως & βάσεως. Τι είναι συζυγές ζεύγος?

Πίν. 14.1 Μερικές αμφιπρωτικές ουσίες

Αμφιπρωτική ουσία	Συζυγές ζεύγος	
	Οξύ	Βάση
H_2O	H_2O	OH^-
	H_3O^+	H_2O
NH_3	NH_3	NH_2^-
	NH_4^+	NH_3
HS^-	HS^-	S^{2-}
	H_2S	HS^-
HPO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}
	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}

Όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση

Πίν. 14.2 Σχετική ισχύς ορισμένων συζυγών ζευγών οξέος - βάσεως.

	Οξύ		Βάση	
	HClO ₄	100% σε H ₂ O →	ClO ₄ ⁻	
	HCl	100% σε H ₂ O →	Cl ⁻	
	HNO ₃	100% σε H ₂ O →	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺		H ₂ O	
	H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ ⁻	
	CH ₃ COOH		CH ₃ COO ⁻	
	H ₂ CO ₃		HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S		HS ⁻	
	NH ₄ ⁺		NH ₃	
	HCN		CN ⁻	
	HCO ₃ ⁻		CO ₃ ²⁻	
	HS ⁻		S ²⁻	
	H ₂ O		OH ⁻	
	NH ₃	← 100% σε H ₂ O	NH ₂ ⁻	
	H ₂	← 100% σε H ₂ O	H ⁻	

↑ αυξανόμενη οξύτητα

← αυξανόμενη βασικότητα

ΔΟΜΗ & ΙΣΧΥΣ QSAR

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ
HCl, HF, HI, H₂S

ΟΞΟΟΞΕΑ
H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄

ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

2^η ΣΤΑΘΕΡΑ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΑ ΥΔΡΙΔΙΑ

Ενώσεις του Η με άτομα των ομάδων 3Α-7Α

ΑΠΟ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΠΡΟΣ ΤΑ ΔΕΞΙΑ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ
ΙΔΙΑΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ↑ Η ΟΞΥΤΗΤΑ ΛΟΓΩ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ
ΗΛΕΚΤΡΑΡΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

- 2^η Περίοδος: $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$
3^η Περίοδος: $\text{SiH}_4 < \text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{HCl}$
4^η Περίοδος: $\text{GeH}_4 < \text{AsH}_3 < \text{H}_2\text{Se} < \text{HBr}$
5^η Περίοδος: $\text{SnH}_4 < \text{SbH}_3 < \text{H}_2\text{Te} < \text{HI}$

The periodic table of the elements

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1	H															He		
2	Li	Be								B	C	N	O	F		Ne		
3	Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl		Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	A															
	L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
	A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Metals
Metalloids
Non-metals
Transition Metals
Gases

© CopyRight (c) 2002 RCGS

ΑΠΟ ΠΑΝΩ ΠΡΟΣ ΤΑ ΚΑΤΩ ΣΕ ΜΙΑ ΟΜΑΔΑ ↑ Η ΟΞΥΤΗΤΑ ΛΟΓΟ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ

5A Ομάδα: $\text{NH}_3 < \text{PH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{SbH}_3$
6A Ομάδα: $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$
7A Ομάδα: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΑΚΤΙΝΕΣ

F	Cl	Br	I
1,33	1,81	1,96	2,20

σύγκριση επίδρασης ηλεκτραρνητικότητας-μεγέθους

ΠΡΟΣΟΧΗ!! ΔΕΝ ΜΠΟΡΟΥΜΕ ΝΑ ΣΥΓΚΡΙΝΟΥΜΕ ΑΜΕΣΑ ΟΤΑΝ ΤΑ ΥΔΡΙΔΙΑ ΔΕΝ ΑΝΗΚΟΥΝ ΣΤΗΝ ΙΔΙΑ ΟΜΑΔΑ Η ΠΕΡΙΟΔΟ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: PH_3 & H_2Se

Χρησιμοποιούμε ως “ενδιάμεσο” το H_2S ή την AsH_3

The periodic table of the elements

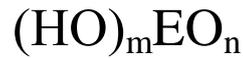
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0		
1 H															2 He		
2 Li	4 Be									5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 Cs	56 Ba	L	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 Fr	88 Ra	A															
		L	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
		A	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Metals
Metalloids
Non-metals
Transition Metals
Gases

Copyright © 2003 ECOS

ΟΞΟΟΞΕΑ

Όσα μη οργανικά οξέα περιέχουν Ο



βασική παράμετρος η ηλεκτραρνητικότητα

ΠΡΟΣΟΧΗ!! 3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

m

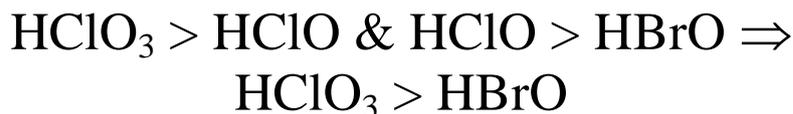
n

E

!!ΔΕΝ ΜΠΟΡΟΥΜΕ ΝΑ ΣΥΓΚΡΙΝΟΥΜΕ ΟΞΕΑ ΠΟΥ ΔΙΑΦΕΡΟΥΝ ΣΕ ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΕΣ ΑΠΟ ΜΙΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ n m & E!!

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ: HClO_3 & HBrO
 $(\text{HO})\text{ClO}_2$ $(\text{HO})\text{Br}$
m=1, E=Cl, n=2 m=1, E=Br, n=0

Χρησιμοποιούμε ως “ενδιάμεσο” το HClO



ΓΕΝΙΚΑ

Αύξηση του n αυξάνει την οξύτητα:

n=0 → πολύ ασθενές,

n=3 → πολύ ισχυρό

- **ΗΛΕΚΤΡΑΝΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**

Οξικό, χλωροξικό & τριχλωροξικό
 CH_3COOH CClH_2COOH CCl_3COOH

- **2^η ΔΙΑΣΤΑΣΗ**

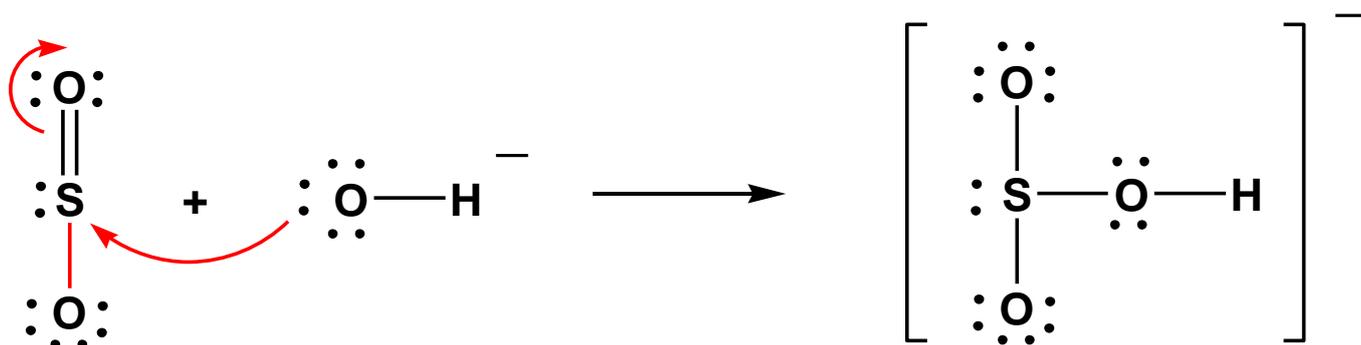
Ασθενέστερα οξέα



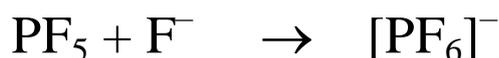
ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΩΡΙΑΣ BRONSTED LOWRY

Τα οξέα πρέπει να έχουν H^+
Οι βάσεις πρέπει να δέχονται H^+

δ) Ενώσεις, που λόγω παρουσίας πολλαπλού δεσμού (π-ηλεκτρονίων) εμφανίζουν κάποιο όξινο κέντρο



ε) ενώσεις των οποίων τα κεντρικά άτομα μπορούν να διευρύνουν τη στοιβάδα του σθένους των



Τα 10 ηλεκτρόνια γύρω από τον P γίνονται 12

Πως ορίζεται η ισχύς των οξέων και βάσεων κατά Lewis

Η σειρά ισχύος ομάδας οξέων (ή βάσεων) δεν είναι καθορισμένη, μεταβάλλεται ανάλογα με την φύση της ουσίας που αντιδρούν

Γενικά: Ηλεκτραρνητικοί υποκαταστάτες στο άτομο δέκτη αυξάνουν την οξύτητα κατά Lewis ενώ στο άτομο δότη ελαττώνουν τη βασικότητα

ΣΚΛΗΡΑ ΟΞΕΑ: Όταν υπάρχουν άτομα με μικρή ακτίνα, μεγάλο θετικό φορτίο, απουσία μη δεσμικών ηλεκτρονίων στη στοιβάδα του σθένους.

ΣΚΛΗΡΕΣ ΒΑΣΕΙΣ: Όταν υπάρχουν άτομα με μικρή ακτίνα, μεγάλη ηλεκτραρνητικότητα, και μεγάλου αριθμού οξείδωσης

$\Sigma+\Sigma \checkmark$

$M+M \checkmark$

$\Sigma+M \times$

$M+\Sigma \times$

ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ ΣΕ ΜΗ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Αυτοϊονισμός του διαλύτη

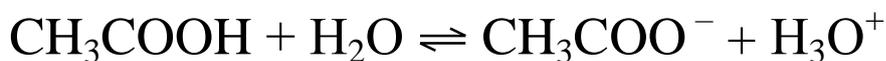


ΟΞΥ: Κάθε ουσία που αυξάνει τη συγκέντρωση του κατιόντος

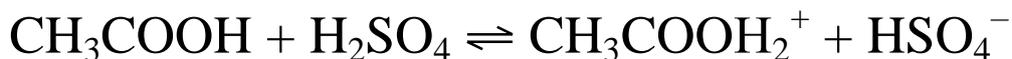
ΒΑΣΗ: >> >> ανιόντος

(χαρακτηρισμός σε σχέση με το χρησιμοποιούμενο διαλύτη)

Το CH_3COOH στο νερό είναι οξύ



ενώ στο H_2SO_4 βάση



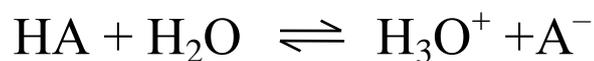
Φαινόμενο εξίσωσης διάστασης:

Όταν ο διαλύτης είναι βάση, τα οξικό και νιτρικό οξύ παρουσιάζουν την ίδια ισχύ

Η αμμωνία είναι **εξισωτής** και το νερό **διαφοροποιητής**

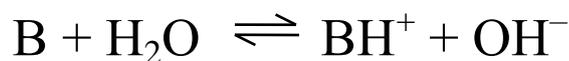
Ασκήσεις κεφ. 14:
Όλες εκτός
14.9 -14.14

ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΑΣΘΕΝΩΝ ΜΟΝΟΠΡΩΤΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ



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

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{σταθερά διαστάσεως ή ιονισμού}$$



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

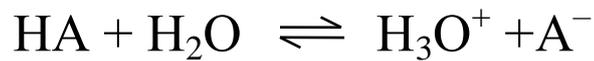
15.1 Ιονισμός ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων

Πίν. 15.1 Σταθερές ιονισμού στους 25°C

Ασθενή οξέα		
Βενζοϊκό	$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Κυανικό	$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Μυρμηκικό	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Νιτρώδες	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Οξικό	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Υδραζωτικό	$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Υδροκυανικό	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Υδροφθορικό	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$6,7 \cdot 10^{-4}$
Υποβρωμιώδες	$HOBr \rightleftharpoons H^+ + BrO^-$	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Υποχλωριώδες	$HOCl \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Χλωριώδες	$HClO_2 \rightleftharpoons H^+ + ClO_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Ασθενείς βάσεις		
Αμμωνία	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ανιλίνη	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	$4,6 \cdot 10^{-10}$
Διμεθυλαμίνη	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Μεθυλαμίνη	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Πυριδίνη	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
Τριμεθυλαμίνη	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	$7,4 \cdot 10^{-5}$

Βαθμός Διαστάσεως

$$\alpha = \frac{C \text{ ιονισμένου οξέως ή βάσεως}}{C \text{ ολικό}}$$



$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C} = \frac{[\text{H}^+]}{C}$$

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

2 ειδών προβλήματα:

α) δίνεται το α και ζητείται το K_a

β) δίνεται το K_a και ζητείται το α (ίσως όχι ξεκάθαρα)

Πότε $\alpha \cdot X \approx \alpha$: Όταν $X < 1\% \alpha$

pH

Σταθερά διαστάσεως του νερού θερμοκρασία ~~ενεργότητα~~

pH	[H ⁺]	[OH ⁻]	
14	10 ⁻¹⁴	10 ⁰	
13	10 ⁻¹³	10 ⁻¹	↑
12	10 ⁻¹²	10 ⁻²	αυξανόμενη
11	10 ⁻¹¹	10 ⁻³	αλκαλικότητα
10	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	
9	10 ⁻⁹	10 ⁻⁵	
8	10 ⁻⁸	10 ⁻⁶	
7	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	ουδετερότητα
6	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	
5	10 ⁻⁵	10 ⁻⁹	
4	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	
3	10 ⁻³	10 ⁻¹¹	αυξανόμενη
2	10 ⁻²	10 ⁻¹²	οξύτητα
1	10 ⁻¹	10 ⁻¹³	↓
0	10 ⁰	10 ⁻¹⁴	

→ pH ουδέτερου διαλύματος=6,83

Υπολογίστε τη συγκέντρωση των H₃O⁺ και OH⁻ του ουδέτερου διαλύματος. Υπολογίστε την περιοχή στην οποία κυμαίνονται οι συγκεντρώσεις των H₃O⁺ και OH⁻ στο αίμα του οποίου οι φυσιολογικές τιμές pH κυμαίνονται μεταξύ 7,38 - 7,42.

H

$$\Theta=37\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow K_w = 2,4 \times 10^{-14}$$

Το νικοτινικό οξύ, μια από τις βιταμίνες του συμπλέγματος Β, είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ με μοριακό τύπο $\text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$. Με διάλυση 0,492 g νικοτινικού οξέος σε 200 mL ύδατος προκύπτει διάλυμα με pH 3,26. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως και ο βαθμός ιοντισμού του νικοτινικού οξέος.

Υπόδειξη: Υπολογίστε πρώτα τη συγκέντρωση του νικοτινικού οξέος.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$1 \text{ mol } \text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 = 123,111 \text{ g} \Rightarrow 0,492 \text{ g } \text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 =$$

$$\frac{0,492 \text{ g}}{123,111 \text{ g/mol}} = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$$

Ο όγκος του διαλύματος είναι 200 mL ή 0,200 L. Συνεπώς, η συγκέντρωση είναι:

$$\frac{4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,200 \text{ L}} = 0,0200 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3,26 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,26} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Το $\text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ως ασθενές μονοπρωτικό οξύ δίσταται στο νερό σύμφωνα με την εξίσωση:

	$\text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	+ H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	+ $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$
Αρχικές συγκεντρώς.	0,0200 M			0	0
Μεταβολές διάστασης	$-5,5 \times 10^{-4} \text{ M}$			$5,5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$5,5 \times 10^{-4} \text{ M}$
Συγκεντρώσεις ισορρ.	$(0,0200 \text{ M} - 5,5 \times 10^{-4} \text{ M})$ $= 0,0190 \text{ M}$			$5,5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$5,5 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]} = \frac{(5,5 \times 10^{-4} \text{ M}) \times (5,5 \times 10^{-4} \text{ M})}{0,019 \text{ M}} = \frac{3,025 \times 10^{-7}}{0,019} \text{ M} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-]}{C} = \frac{5,5 \times 10^{-4} \text{ M}}{0,0200 \text{ M}} = 0,028 \text{ ή } 2,8 \%$$

Το δραστικό συστατικό της ασπιρίνης είναι το ακετυλοσαλικυλικό οξύ, $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$, ένα μονοπρωτικό οξύ με $K_a = 3,3 \times 10^{-4}$ στους 25°C . Ποιο είναι το pH διαλύματος που προκύπτει με διάλυση δύο δισκίων ασπιρίνης, καθένα από τα οποία περιέχει 0,325 g ακετυλοσαλικυλικού οξέος, σε 250 mL ύδατος;

Υπόδειξη: Υπολογίστε πρώτα τη συγκέντρωση του ακετυλοσαλικυλικού οξέος

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στο διάλυμα διαλύονται $2 \times 0,325 \text{ g} = 0,650 \text{ g HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$

$1 \text{ mol HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 = 180,160 \text{ g} \Rightarrow 0,650 \text{ g HC}_9\text{H}_7\text{O}_4 =$

$$= \frac{0,650 \text{ g}}{180,160 \text{ g/mol}} = 3,61 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Ο όγκος του διαλύματος είναι 250 mL ή 0,250 L. Συνεπώς, η συγκέντρωση είναι:

$$\frac{3,61 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,250 \text{ L}} = 1,44 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Το $\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4$ ως ασθενές μονοπρωτικό οξύ δίσταται στο νερό σύμφωνα με την εξίσωση

	$\text{HC}_9\text{H}_7\text{O}_4(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-(\text{aq})$
Αρχικές συγκεντρώσεις	$1,44 \times 10^{-2}$				0		0
Μεταβολές λόγω διάστασης	$-x$				$+x$		$+x$
Συγκεντρώσεις ισορροπίας	$1,44 \times 10^{-2} - x$				x		x

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις ισορροπίας στην έκφραση της K_a λαμβάνουμε:

$$K_a = \frac{x^2}{1,44 \times 10^{-2} - x} = 3,3 \times 10^{-4}$$

Κάνουμε την προσέγγιση $1,44 \times 10^{-2} - x \cong 1,44 \times 10^{-2}$, και βρίσκουμε $x = 2,2 \times 10^{-3}$. Ελέγχουμε την ορθότητα της προσέγγισης και βλέπουμε ότι $x \cong 15\%$ του $1,44 \times 10^{-2}$

ΟΠΟΤΕ, θα πρέπει να λύσουμε την εξίσωση 2ου βαθμού

$$x^2 + (3,3 \times 10^{-4})x - (4,8 \times 10^{-6}) = 0.$$

Από τις δύο ρίζες, κρατάμε μόνο τη θετική, αφού η αρνητική δεν έχει φυσική σημασία:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}, \text{ οπότε } \text{pH} = -\log [2,0 \times 10^{-3}] = 2,70$$

Αν κάναμε την προσέγγιση θα είχαμε 10% σφάλμα.

Γενικά ισχύει ότι, αν $C_a / K_a > 100$, το σφάλμα είναι μικρότερο από 5% και μπορούμε να κάνουμε τη σχετική προσέγγιση. (C_a = η αρχική συγκέντρωση του οξέος)

Σε διάλυμα το οποίο περιέχει $1,0 \times 10^{-2} M$ AgNO_3 και $2,0 \times 10^{-2} M$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ προστίθεται, υπό ανάδευση, στερεό NaCl . Δεχόμενοι ότι κατά την προσθήκη NaCl δεν μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος, πόση θα πρέπει να γίνει η συγκέντρωση του NaCl για να αρχίσει η καθίζηση του PbCl_2 και πόση για να αρχίσει η καθίζηση του AgCl ; Ποιο από τα δύο άλατα θα καταβυθισθεί πρώτο;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η εξίσωση ισορροπίας και η K_{sp} για την καθίζηση του AgCl και του PbCl_2 είναι:



Η καθίζηση των αλάτων αρχίζει, όταν για το γινόμενο των ιόντων Q ισχύει $Q > K_{sp}$ (Κριτήριο Καθιζήσεως), οπότε:

$$\begin{aligned} \text{AgCl: } Q &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1,0 \times 10^{-2}) \times [\text{Cl}^-] > 1,8 \times 10^{-10} \\ &\Rightarrow [\text{Cl}^-] > \mathbf{1,8 \times 10^{-8} M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{PbCl}_2: Q &= [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (2,0 \times 10^{-2}) \times [\text{Cl}^-]^2 > 1,6 \times 10^{-5} \\ &\Rightarrow [\text{Cl}^-]^2 > 8,0 \times 10^{-4} \Rightarrow [\text{Cl}^-] > \mathbf{2,8 \times 10^{-2} M} \end{aligned}$$

Επειδή το NaCl , ως ισχυρός ηλεκτρολύτης, δίσταται πλήρως στο νερό και επειδή 1 τυπική μονάδα NaCl παρέχει 1 ιόν Cl^- , οι παραπάνω συγκεντρώσεις Cl^- είναι οι ζητούμενες.

Εξάλου, αφού $1,8 \times 10^{-8} M < 2,8 \times 10^{-2} M$, κατά τη σταδιακή προσθήκη NaCl στο διάλυμα, το AgCl θα καταβυθισθεί πριν από το PbCl_2 .

Δείκτης	pK	Περιοχή pH αλλαγής χρώματος	Χρώμα	
			όξινο περιβάλλον	αλκαλικό περιβάλλον
Ερυθρό κρεσόλης		0,2-1,8	κόκκινο	κίτρινο
Μπλε θυμόλης (όξινο πεδίο)	1,6	1,1-2,8	κόκκινο	κίτρινο
Πορτοκαλί τού μεθυλίου	3,5	3,1-4,5	κόκκινο	κίτρινο
Πράσινο βρωμοκρεσόλης	4,9	3,8-5,5	κίτρινο	μπλε
Ερυθρό τού μεθυλίου	5,0	4,2-6,3	κόκκινο	κίτρινο
Ηλιοτρόπιο	7,0	5,0-8,0	κόκκινο	μπλε
Μπλε βρωμοθυμόλης	7,3	6,0-7,6	κίτρινο	μπλε
Μπλε θυμόλης (βασικό πεδίο)	9,0	8,0-9,6	κίτρινο	μπλε
Φαινολοφθαλείνη	9,5	8,3-10,0	άχρωμο	κόκκινο
Κίτρινο αλιζαρίνης		10,0-12,1	κίτρινο	κόκκινο

Τι είναι η επίδραση κοινού ιόντος

Τι είναι ρυθμιστικό διάλυμα?

Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος (περιορισμοί)

Πότε γίνεται μέγιστη η ρυθμιστική ικανότητα

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$$

Ιονισμός πολυπρωτικών οξέων

Γιατί το CO_2 και SO_2 κάνουν όξινα διαλύματα?

Υδρόλυση

Άλας προερχόμενο από εξουδετέρωση

- α) Ισχυρή βάση & Ισχυρό οξύ $\text{pH}=7$
- β) Ισχυρή βάση & Ασθενές οξύ $\text{pH}>7$
- γ) Ασθενή Βάση & Ισχυρό οξύ $\text{pH}<7$
- δ) Ασθενή βάση & Ασθενές οξύ ?

15. ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΕΣ

15.1. Ιονισμός ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων
παράδειγμα υπολογισμών νικοτινικό οξύ

15.2. Ιονισμός νερού pH
θυμίζουμε τα σχετικά με ενεργότητα

15.3. Δείκτες
Πίνακας (ασθενή οξέα 1:100) ηλιοτρόπιο $K=10^{-7}$
Κόκκινο (HIn) Μπλέ (In⁻)

15.4. Ρυθμιστικά δ/τα
θυμίζουμε την ανάλυση που κάναμε πριν τις διακοπές (ύλη από το τετράδιο)

15.5. Ιονισμός πολυπρωτικών οξέων
Θυμίζουμε: σχετική ισχύς 1^{ης} 2^{ης} 3^{ης} διάστασης (διαφάνεια από βιβλίο)
Υπολογισμοί: θυμίζουμε τα σχετικά με το H₂S το παράδειγμα σελ.484

15.6. Υδρόλυση
Διαφάνεια (συνοπτικά χωρίς βαθμούς υρόλυσης)

15.7. Ογκομετρήσεις
Ύλη γνωστή από εργαστήριο

15.8. Γινόμενο διαλυτότητας
Σχέση K_{sp} και διαλυτότητας
$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$$

Παράγοντες που επηρεάζουν την διαλυτότητα:

- α) κοινό ιόν
 - β) μη κοινό ιόν
 - γ) υδρόλυση
 - δ) θερμοκρασία αλλάζει την σταθερά K_{sp}
- Κριτήριο σχηματισμού ιζήματος
Παράδειγμα NaBr & NaCl

15.9. Ισορροπίες που περιλαμβάνουν σύμπλοκα ιόντα

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ