

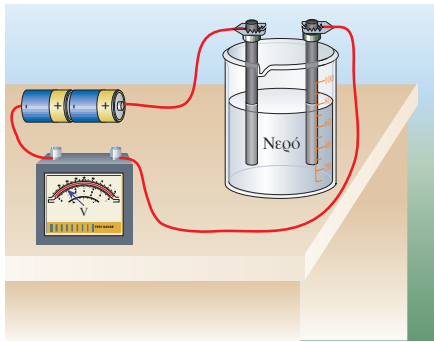
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

- 11.1 Το νερό ως ηλεκτρολύτης
 - 11.2 Το ιονικό γινόμενο του νερού
 - 11.3 Συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και ανιόντων υδροξυλίου στα υδατικά διαλύματα
 - 11.4 Το pH
 - 11.5 Το φαινόμενο της επίδρασης κοινού ιόντος
 - 11.6 Ρυθμιστικά διαλύματα
 - 11.7 Υδρόλυση των αλάτων
- Ασκήσεις



11.1 Το νερό ως ηλεκτρολύτης

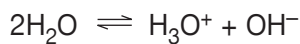
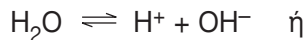


Ευαίσθητο γαλβανόμετρο. Δείχνει μικρή διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από αποσταγμένο νερό

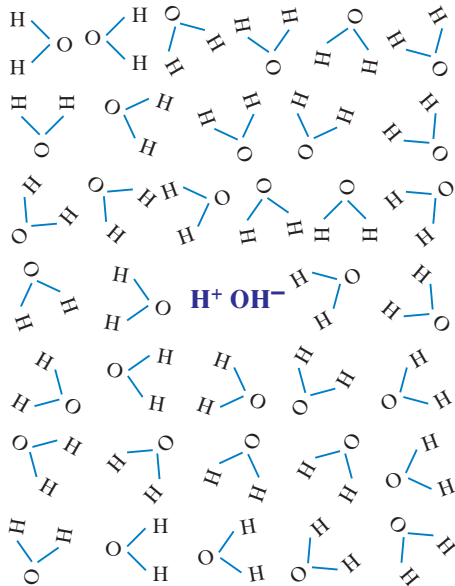
11.1 Το νερό ως ηλεκτρολύτης

Όταν το νερό καθαρίζεται με συνεχείς αποστάξεις, η αγωγιμότητά του πέφτει τελικά σε μια σταθερή, πολύ χαμηλή, τιμή. Ακόμα και νερό χωρίς καθόλου διαλυμένα άλατα, διατηρεί μια ελάχιστη αγωγιμότητα, η οποία μπορεί να διαπιστωθεί με ένα ευαίσθητο γαλβανόμετρο. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι, μέσα στο νερό υπάρχουν ιόντα, έστω και ελάχιστα. Τα ιόντα αυτά προέρχονται από τη διάσπαση του ίδιου του νερού, το οποίο είναι πολύ ασθενής ηλεκτρολύτης.

Η αντίδραση της διάσπασης του νερού μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Η συγκέντρωση των ιόντων στο νερό είναι πάρα πολύ μικρή. Έχει βρεθεί ότι σε κάθε 555 εκατομμύρια μόρια νερού, διίσταται μόνο ένα. Αυτό δικαιολογεί και την πολύ μικρή αγωγιμότητα του νερού.



Σε κάθε 555 εκατομμύρια μόρια νερού, μόνο ένα διίσταται.

11.2 Το ιονικό γινόμενο του νερού

Η πιο πάνω αντίδραση διάσπασης του νερού, αφού είναι αμφίδρομη, χαρακτηρίζεται από μια σταθερά ισορροπίας.

Η έκφραση για τη σταθερά ισορροπίας είναι η εξής:

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

Η σταθερά διάσπασης του νερού έχει τιμή $1,8 \cdot 10^{-16}$, στους 25°C .

Επειδή διίσταται ένα πολύ μικρό ποσοστό μορίων νερού, η συγκέντρωση των αδιάστατων μορίων του, $[\text{H}_2\text{O}]$, στην αντίδραση της διάσπασής του, είναι πρακτικά ίση με την αρχική του συγκέντρωση, $C_{\text{H}_2\text{O}}$, η οποία είναι ίση με τον αριθμό των mole νερού σε ένα λίτρο νερού. Σύμφωνα με τα πιο πάνω, ισχύουν τα εξής:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

$$\frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 55,55 \text{ mol}$$

$$\text{άρα } [\text{H}_2\text{O}] = C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,55 \text{ mol L}^{-1}$$

Επομένως, η σταθερά διάστασης του νερού εκφράζεται με τη σχέση:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

στους 25° C

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

$$\text{ή } K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

Η τιμή αυτή του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού είναι σταθερή, αφού είναι το γινόμενο δυο σταθερών αριθμών. Ονομάζεται ιονικό γινόμενο του νερού και συμβολίζεται K_w (ο δείκτης w προέρχεται από την αγγλική λέξη water).

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}, \text{ στους } 25^\circ \text{ C}$$

Από το ιονικό γινόμενο του νερού υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων H^+ και OH^- στο νερό, οι οποίες είναι ίσες μεταξύ τους.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Η τιμή του ιονικού γινομένου του νερού είναι η ίδια, τόσο στο καθαρό νερό όσο και στα υδατικά διαλύματα των ηλεκτρολυτών. Η τιμή αυτή μεταβάλλεται μόνο με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Πίνακας 11.1: Τιμές της K_w σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία °C	K_w
0	$0,11 \cdot 10^{-14}$
10	$0,29 \cdot 10^{-14}$
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$
25	$1,00 \cdot 10^{-14}$
60	$9,55 \cdot 10^{-14}$

11.3 Συγκέντρωση H^+ και OH^- στα υδατικά διαλύματα των ηλεκτρολυτών

11.3 Συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και ανιόντων υδροξυλίου στα υδατικά διαλύματα

Όπως έχει αναφερθεί, το ιονικό γινόμενο του νερού παραμένει σταθερό στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών. Από αυτό συνάγεται ότι, αύξηση της συγκέντρωσης ενός από τα δυο ιόντα του νερού, οδηγεί σε ανάλογη ελάττωση της συγκέντρωσης του άλλου ιόντος. Επομένως, αν στο νερό προστεθεί λίγο οξύ, η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου, H^+ , αυξάνεται, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η συγκέντρωση των ανιόντων υδροξυλίου, OH^- , έτσι ώστε το ιονικό γινόμενο του νερού να παραμένει σταθερό, εφ' όσον η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών διακρίνονται σε ουδέτερα, όξινα και αλκαλικά (βασικά), ανάλογα με τη συγκέντρωση των ιόντων H^+ και OH^- . Για θερμοκρασία $25^\circ C$, ισχύουν τα εξής:

Ουδέτερα διαλύματα:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Όξινα διαλύματα:

$$[H^+] > [OH^-]$$

$$[H^+] > 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Αλκαλικά διαλύματα:

$$[H^+] < [OH^-]$$

$$[H^+] < 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Ουδέτερα διαλύματα:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Όξινα διαλύματα:

$$[H^+] > [OH^-], \text{ επομένως } [H^+] > 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Αλκαλικά διαλύματα:

$$[H^+] < [OH^-], \text{ επομένως } [H^+] < 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

Για ένα οποιοδήποτε διάλυμα ηλεκτρολύτη, μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ιόντων H^+ ή OH^- , αν είναι γνωστή μια απ' αυτές.

Επειδή ισχύει η σχέση: $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$, έπεται ότι:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ mol L}^{-1} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \text{ mol L}^{-1}$$

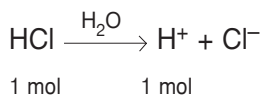
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Να υπολογιστεί η συγκέντρωση ιόντων H^+ και OH^- σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 0,01 M.

ΛΥΣΗ

Το υδροχλωρικό οξύ είναι ισχυρό μονοπρωτικό οξύ.



Άρα $[\text{H}^+] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Επομένως $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$

ΕΡΩΤΗΣΗ

Η τιμή της K_w είναι $9,55 \cdot 10^{-14}$, στους 60°C .

- (α) Ποια είναι η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου στο νερό, σ' αυτή τη θερμοκρασία;
- (β) Με βάση το αποτέλεσμα του ερωτήματος (α) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το νερό είναι όξινο στους 60°C ;

11.4 Το pH

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συγκεντρώσεις των κατιόντων υδρογόνου και ανιόντων υδροξυλίου στα διαλύματα των ηλεκτρολυτών συχνά είναι πολύ μικρές και εκφράζονται με αρνητικές δυνάμεις (π.χ. $2,5 \cdot 10^{-3}$). Οι υπολογισμοί με τέτοιους αριθμούς είναι αρκετά δύσκολοι. Για απλοποίηση των υπολογισμών, ο Δανός βιοχημικός Sørensen εισήγαγε στα 1909 την έννοια του **pH** (πε-χά). **Το pH ορίζεται ως ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου σε ένα υδατικό διάλυμα.**

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

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

11.4 Το pH



Πεχάμετρο.

Για παράδειγμα, το pH διαλύματος HCl 0,001 M, στο οποίο η συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου είναι $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, βρίσκεται ως εξής:

$$\text{pH} = -\log 10^{-3} = 3, \text{ επομένως } \text{pH} = 3$$

Το pH ενός διαλύματος μπορεί να μετρηθεί με τη βοήθεια ειδικού οργάνου, που ονομάζεται πεχάμετρο.

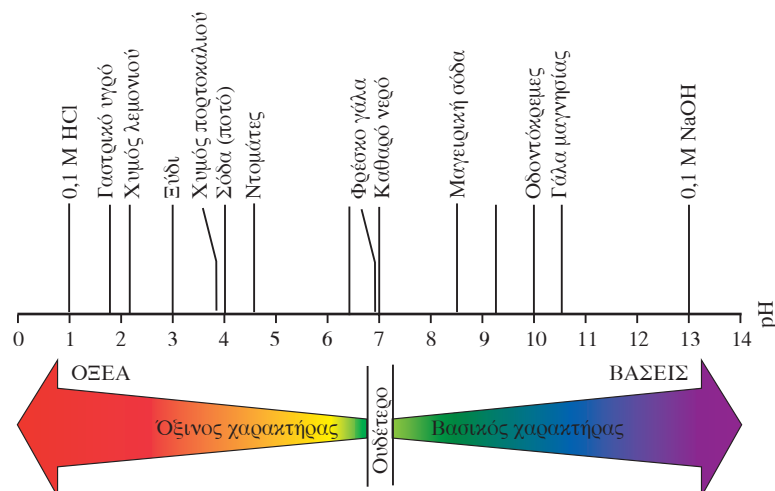
Όταν είναι γνωστό το pH ενός διαλύματος, μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου, ακολουθώντας αντίστροφη πορεία.

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ επομένως $\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$, επομένως

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Διάλυμα με $\text{pH} = 4$ έχει $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$



Οι τιμές του pH μερικών γνωστών ουσιών

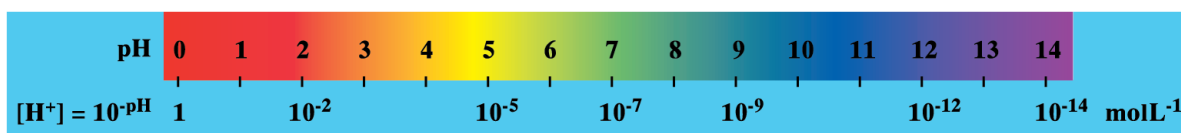
Αναφέρθηκε πιο πάνω ότι τα υδατικά διαλύματα διακρίνονται σε όξινα, ουδέτερα και αλκαλικά, ανάλογα με τη συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και ανιόντων υδροξυλίου. Η ίδια διάκριση γίνεται και με κριτήριο το pH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Σε θερμοκρασία 25° C, ισχύουν τα εξής:

- Διάλυμα με $\text{pH} < 7$, χαρακτηρίζεται ως όξινο
- Διάλυμα με $\text{pH} = 7$, χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο
- Διάλυμα με $\text{pH} > 7$, χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό

Οι τιμές του pH σχετικά αραιών υδατικών διαλυμάτων κυμαίνονται μεταξύ του 0 και του 14, όπως φαίνεται στην ακόλουθη κλίμακα*



Η κλίμακα του pH

Το pOH

Η συγκέντρωση των ανιόντων υδροξυλίου ενός διαλύματος, μπορεί να εκφραστεί με τρόπο ανάλογο με αυτό της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου, με τη βοήθεια του pOH (πε-υδροξυλίου):

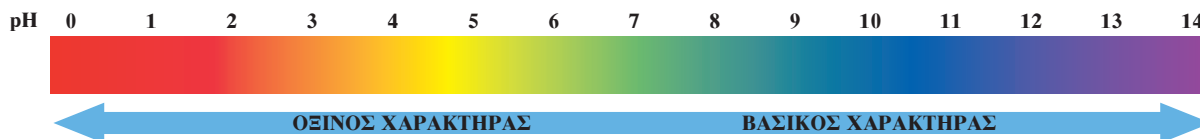
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Για κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση:

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Με βάση τις ιδιότητες των λογαρίθμων, συνάγεται ότι το άθροισμα του pH και του pOH είναι ίσον με δεκατέσσερα.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$



Η μέτρηση του pH με διάλυμα γενικού δείκτη, βασίζεται στα διαφορετικά χρώματα που παίρνει ο δείκτης, σε διαφορετικές τιμές pH

* Θεωρητικά οι τιμές του pH, σε πυκνά διαλύματα οξέων ή βάσεων, μπορεί να είναι μικρότερες του 0, και μεγαλύτερες του 14 αντίστοιχα.



Το πεχαμετρικό χαρτί είναι ένας τρόπος μέτρησης του pH κατά προσέγγιση

pH + pOH = 14



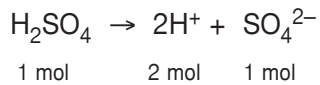
Το πεχάμετρο είναι όργανο μέτρησης του pH διαλυμάτων, με ακρίβεια

Παραδείγματα υπολογισμού του pH και του pOH

(α) Να υπολογιστεί το pH διαλύματος H_2SO_4 0,001 M.

ΛΥΣΗ

Το θειικό οξύ είναι ισχυρό διπρωτικό οξύ.



Άρα

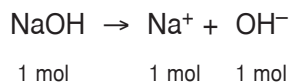
$$[\text{H}^+] = 0,002 \text{ mol L}^{-1} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0,002.$$

Επομένως **pH = 2,7**

(β) Ποιο είναι το pH και το pOH διαλύματος NaOH $5 \cdot 10^{-4}$ M;

ΛΥΣΗ

Το υδροξείδιο του νατρίου είναι ισχυρή μονοϋδροξυλική βάση.



Άρα $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (5 \cdot 10^{-4})$$

Επομένως **pOH = 3,3**

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{Άρα } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,3$$

pH = 10,7

Σημ.: Το pH μπορεί να υπολογιστεί και από τη συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου, που υπολογίζεται από τη συγκέντρωση των ανιόντων υδροξυλίου.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (2 \cdot 10^{-11})$$

Επομένως pH = 10,7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

(γ) Ο χυμός ενός πορτοκαλιού έχει $\text{pH} = 3,8$. Ποιες είναι οι συγκεντρώσεις των H^+ και OH^- στο χυμό;

ΛΥΣΗ

Από το pH μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου.

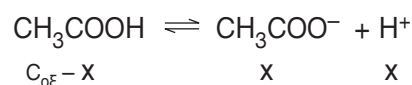
$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,8}, \text{ επομένως, } [\text{H}^+] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{1,6 \cdot 10^{-4}} \text{ άρα } [\text{OH}^-] = 6,25 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$$

(δ) Υπολογίστε το pH διαλύματος CH_3COOH 1M.
($K_{\text{οξ}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

ΛΥΣΗ

Το οξικό οξύ είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ.



$$C_{\text{οξ}} - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_{\text{οξ}} = \frac{x^2}{C_{\text{οξ}} - x} \cong \frac{x^2}{C_{\text{οξ}}}, \text{ επομένως}$$

$$x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{οξ}} C_{\text{οξ}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (4,24 \cdot 10^{-3}) \text{ Άρα } \text{pH} = 2,37$$



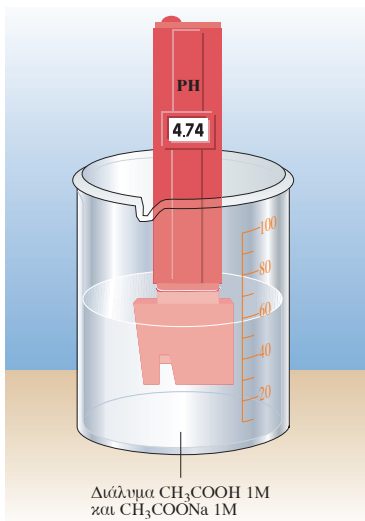
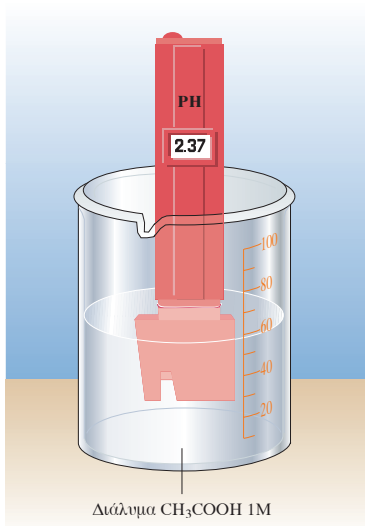
Τα λουλούδια είναι ευαίσθητα στο pH του εδάφους με διάφορους τρόπους. Για παράδειγμα, τα άνθη του φυτού υδράγγεια (ορτάνισια) είναι μπλε σε όξινο έδαφος και ρόδινα σε αλκαλικό έδαφος.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Πολλά λουλούδια και φρούτα ευδοκιμούν σε όξινο έδαφος, ενώ τα περισσότερα λαχανικά ευδοκιμούν σε αλκαλικό έδαφος. Οι γεωργοί, για να αυξήσουν την παραγωγή λαχανικών, αυξάνουν το pH του εδάφους προσθέτοντας σ' αυτό οξειδίο του ασβεστίου ή ασβεστόλιθο. Πώς εξηγείτε αυτό το γεγονός;
2. Το pH μερικών προϊόντων καθαρισμού φούρνων ισούται με 14. Τι είδους ουσίες περιέχονται στα προϊόντα αυτά;
3. Με αραιώση υδατικού διαλύματος ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη, που δεν είναι άλας, παρατηρείται ελάττωση του pH . Τι συμπεραίνετε για το είδος του ηλεκτρολύτη;

11.5 Το φαινόμενο της επίδρασης κοινού ιόντος

11.5 Το φαινόμενο της επίδρασης κοινού ιόντος



Το pH 1M CH₃COOH είναι 2,37, ενώ το pH διαλύματος που περιέχει 1M CH₃COOH και 1M CH₃COONa είναι 4,74

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, διάλυμα οξικού οξέος 1 M έχει pH = 2,37. Αν σε ένα λίτρο του διαλύματος αυτού προστεθεί ορισμένη ποσότητα ενός άλατος του οξικού οξέος (π.χ. 1 mol CH₃COONa), θα παρατηρηθεί μεταβολή του pH, και συγκεκριμένα, αύξηση.

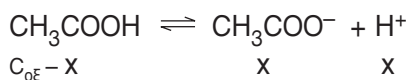
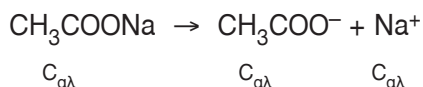
Ερμηνεία του φαινομένου

Το οξικό οξύ, ως ασθενές οξύ, ελευθερώνει κατά τη διάστασή του, σχετικά λίγα ιόντα CH₃COO⁻ και H⁺. Το άλας, όμως, είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και με την πλήρη διάστασή του ελευθερώνει όλα τα ιόντα CH₃COO⁻, που βρίσκονται στα «μόριά» του. Η αυξημένη συγκέντρωση του οξικού ανιόντος, που είναι **κοινόν ιόν** και για τις δύο ενώσεις, μετατοπίζει τη θέση της ισορροπίας της αντίδρασης διάστασης του ασθενούς οξικού οξέος, προς τα αριστερά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου και επομένως την αύξηση του pH.

Η μετατόπιση της θέσης ισορροπίας, ερμηνεύεται σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, που ισχύει για συστήματα στα οποία έχει αποκατασταθεί δυναμική ισορροπία (βλ. σελ. 135)

Το pH του νέου διαλύματος, μπορεί να υπολογιστεί με τον ακόλουθο τρόπο:

Στο διάλυμα οι δυο ηλεκτρολύτες δίστανται σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



(Όπου $C_{\text{αλ}}$ και $C_{\text{οξ}}$, οι συγκεντρώσεις του άλατος και του οξέος αντίστοιχα).

Μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας, η συγκέντρωση του οξικού ανιόντος είναι $C_{\text{αλ}} + x$ και των αδιάστατων μορίων του οξικού οξέος $C_{\text{οξ}} - x$. Επομένως, η σταθερά διάστασης του οξικού οξέος θα είναι:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

$$[\text{H}^+] = K_{\text{οξ}} \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{αλ}}}$$

$$K_{\text{οξ}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(C_{\text{αλ}} + x) \cdot x}{C_{\text{οξ}} - x} \cong \frac{C_{\text{αλ}} \cdot x}{C_{\text{οξ}}}$$

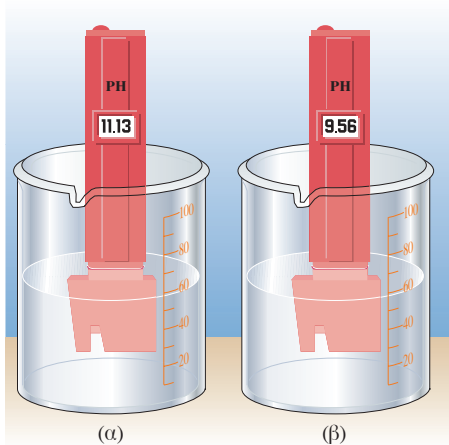
$$\text{άρα } x = [\text{H}^+] = K_{\text{οξ}} \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{αλ}}} \text{ mol L}^{-1}$$

Για το πιο πάνω παράδειγμα ισχύει:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{1} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4,74$$

Ανάλογο φαινόμενο μεταβολής του pH παρατηρείται, όταν σε διάλυμα ασθενούς βάσης προστεθεί άλας της βάσης αυτής. Αν, για παράδειγμα, σε ένα λίτρο διαλύματος αμμωνίας 0,1 M (pH = 11,13), προστεθεί 0,05 mol χλωριούχου αμμωνίου, παρατηρείται ελάττωση του pH. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με τον ίδιο τρόπο, όπως στο πιο πάνω παράδειγμα.



(α) Το pH διαλύματος NH_3 0,1 M είναι 11,13

(β) Το pH μίγματος NH_3 0,1 M/ NH_4Cl 0,05 M είναι 9,56

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{β}} \frac{C_{\text{β}}}{C_{\text{αλ}}}$$

$$K_{\text{β}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(C_{\text{αλ}} + x) \cdot x}{C_{\text{β}} - x} = \frac{C_{\text{αλ}} \cdot x}{C_{\text{β}}}$$

Επομένως

$$x = [\text{OH}^-] = K_{\text{β}} \frac{C_{\text{β}}}{C_{\text{αλ}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,05} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log(3,6 \cdot 10^{-5}),$$

$$\text{άρα } \text{pOH} = 4,44 \text{ και } \text{pH} = 9,56$$

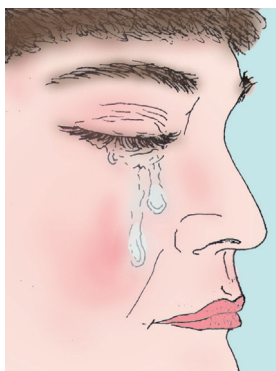
11.6 Ρυθμιστικά διαλύματα

Φαινόμενο επίδρασης κοινού ιόντος στο pH:

Προσθήκη σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη, άλατος με κοινό ιόν, προκαλεί μετατόπιση της θέσης της ισορροπίας ιονισμού του ηλεκτρολύτη, γεγονός που προκαλεί μεταβολή του pH.

11.6 Ρυθμιστικά διαλύματα

Αν σε ένα λίτρο νερού προστεθεί 0,1 mL διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1 M, το pH μεταβάλλεται από 7 σε 4. Ανάλογη σημαντική μεταβολή του pH παρατηρείται και όταν προστεθεί στο νερό μικρή ποσότητα διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου. Παρόμοιες ή και μικρότερες μεταβολές του pH βιολογικών υγρών, όπως είναι το αίμα, θα προκαλούσαν τον άμεσο θάνατο των ζωντανών οργανισμών. Το pH του ανθρώπινου αίματος κυμαίνεται μεταξύ 7,35 και 7,45. Αν η τιμή αυτή, για κάποιο λόγο, μεταβληθεί, αυτό μπορεί να προκαλέσει και το θάνατο. Ευτυχώς ο άνθρωπος, αλλά και τα ζώα και τα φυτά, προστατεύονται από επικίνδυνες μεταβολές του pH, με τη βοήθεια των **ρυθμιστικών διαλυμάτων**.



Τα pH των δακρύων διατηρείται στο 7,4 με τη ρυθμιστική δράση πρωτεϊνών

Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι διαλύματα ασθενών οξέων και αλάτων τους (π.χ. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) ή ασθενών βάσεων και αλάτων τους (π.χ. $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$), που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν, περίπου, σταθερό το pH (δηλαδή να το ρυθμίζουν), όταν σ' αυτά προστεθεί μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση βιολογικών λειτουργιών.

Για παράδειγμα, το pH των δακρύων διατηρείται λίγο πάνω από το 7, με τη ρυθμιστική δράση πρωτεϊνών που υπάρχουν στα δάκρυα. Το pH του αίματος παραμένει σταθερό, γύρω στο 7,4, με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων, το σπουδαιότερο από τα οποία είναι το ρυθμιστικό διάλυμα $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι επίσης πολύ χρήσιμα στην Αναλυτική Χημεία, στη βιομηχανία, στη γεωργία και

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

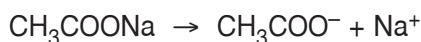
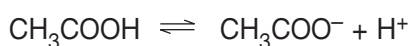
Ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς οξέος και άλατός του

$$[H^+] = K_{οξ} \frac{C_{οξ}}{C_{αλ}}$$

γενικά, όπου απαιτείται συγκεκριμένο και σταθερό pH.

Ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς οξέος και άλατός του

Πιο κάτω θα μελετηθεί η ρυθμιστική δράση διαλύματος, που περιέχει οξικό οξύ και οξικό νάτριο, όταν σ' αυτό προστεθεί μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης. Στο διάλυμα αυτό πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις διάστασης:



Αν σε αυτό το ρυθμιστικό διάλυμα προστεθεί οξύ, προς στιγμή αυξάνεται η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου. Αμέσως, όμως, τα οξικά ανιόντα δεσμεύουν τα κατιόντα υδρογόνου και σχηματίζουν το ασθενές οξικό οξύ. Έτσι, η αντίδραση της διάστασης του οξικού οξέος μετατίθεται προς τα αριστερά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μη μεταβάλλεται σημαντικά η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου, με την προσθήκη σχετικά μικρής ποσότητας οξέος, και το pH να παραμένει σχεδόν αμετάβλητο.

Αν προστεθεί στο ρυθμιστικό διάλυμα βάση, τότε τα κατιόντα υδρογόνου, από τη διάσταση του οξέος, δεσμεύουν τα ανιόντα υδροξυλίου της βάσης και δίνουν νερό. Προς στιγμή η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου ελαττώνεται, αλλά αποκαθίσταται με μετατόπιση της ισορροπίας της διάστασης του οξικού οξέος προς τα δεξιά. Σ' αυτή την περίπτωση το pH παραμένει πρακτικά αμετάβλητο.

Από τη σχέση $[H^+] = K_{οξ} \frac{C_{οξ}}{C_{αλ}}$, μπορεί να υπολογιστεί

το pH του ρυθμιστικού διαλύματος ασθενούς οξέος και άλατός του.

Η παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με συγκεκριμένο pH, καθώς και η ρυθμιστική δράση, φαίνεται στα ακόλουθα παραδείγματα.

11.6 Ρυθμιστικά διαλύματα

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

(α) Πόσα γραμμάρια οξικού νατρίου πρέπει να διαλυθούν σε ένα λίτρο διαλύματος οξικού οξέος 0,1 M, ώστε να παρασκευαστεί ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 5$;

ΛΥΣΗ

Από το pH υπολογίζεται η συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου που θα έχει το διάλυμα:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \text{ επομένως } [\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Μετά υπολογίζεται η απαιτούμενη συγκέντρωση του άλατος.

Από τη σχέση

$$[\text{H}^+] = K_{\text{oξ}} \frac{C_{\text{oξ}}}{C_{\text{αλ}}}, \text{ συνεπάγεται ότι}$$

$$C_{\text{αλ}} = K_{\text{oξ}} \frac{C_{\text{oξ}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{10^{-5}} = 0,18 \text{ mol L}^{-1}$$

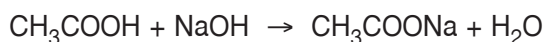
Συνεπώς, η απαιτούμενη μάζα του οξικού νατρίου ($M_r = 82$) θα είναι:

$$m(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,18 \text{ mol} \cdot 82 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{14,76 \text{ g}}$$

(β) Πόσο θα μεταβληθεί το pH του πιο πάνω ρυθμιστικού διαλύματος, αν σε ένα λίτρο του προστεθούν 10 mL διαλύματος NaOH 0,5 M;

ΛΥΣΗ

10 mL διαλύματος NaOH 0,5 M περιέχουν 0,005 mol NaOH . Η ποσότητα αυτή αντιδρά με 0,005 mol CH_3COOH και δίνει 0,005 mol CH_3COONa :



$$0,005 \text{ mol} \quad 0,005 \text{ mol} \quad 0,005 \text{ mol}$$

Έτσι η ποσότητα του οξικού οξέος θα ελαττωθεί κατά 0,005 mol, ενώ του άλατος θα αυξηθεί κατά 0,005 mol.

$$C_{\text{oξ}} = 0,1 - 0,005 = 0,095 \text{ mol/1,01 L}$$

$$\text{Επομένως, } C_{\text{oξ}} = 0,094 \text{ mol L}^{-1}$$

$$C_{\text{αλ}} = 0,18 + 0,005 = 0,185 \text{ mol/1,01 L}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Επομένως, $C_{\alpha\lambda} = 0,183 \text{ mol L}^{-1}$

Τώρα μπορεί να υπολογιστεί το νέο pH:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{οξ}} \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\alpha\lambda}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,094}{0,183}$$

Επομένως, $[\text{H}^+] = 0,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

άρα $\text{pH} = -\log(0,92 \cdot 10^{-5})$ και

$\text{pH} = 5,04$, άρα **αύξηση κατά 0,04 μονάδες**

ΕΡΩΤΗΣΗ

Σε ένα λίτρο ενός ρυθμιστικού διαλύματος περιέχονται 0,2 mol CH_3COOH και 0,2 mol CH_3COONa . Σχολιάστε τη μεταβολή του pH, αν σ' αυτό προστεθούν:

- (α) Νερό
- (β) Μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος
- (γ) Μικρή ποσότητα υδροξειδίου του νατρίου

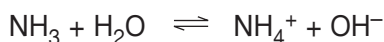
Ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς βάσης και άλατός της

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{β}} \frac{C_{\text{β}}}{C_{\alpha\lambda}}$$

Προσθήκη νερού δε μεταβάλλει το pH των ρυθμιστικών διαλυμάτων, μειώνει όμως τη ρυθμιστική τους ικανότητα

Ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς βάσης και άλατός της

Ανάλογα φαινόμενα παρατηρούνται και σε ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς βάσης και άλατός της, για παράδειγμα:



Με τη βοήθεια της σχέσης $[\text{OH}^-] = K_{\text{β}} \frac{C_{\text{β}}}{C_{\alpha\lambda}}$

μπορεί να υπολογιστεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος ασθενούς βάσης και άλατός της.

Αν σ' αυτό το διάλυμα προστεθεί οξύ, τότε τα κατιόντα υδρογόνου δεσμεύονται από τα ανιόντα υδροξυλίου, ενώ αν προστεθεί βάση, τα ανιόντα υδροξυλίου δεσμεύονται από τα κατιόντα αμμωνίου. Έτσι το pH ελάχιστα μεταβάλλεται.

11.7 Υδρόλυση αλάτων

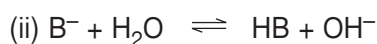
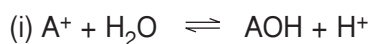
Αν, με τη βοήθεια πεχαμέτρου ή κατάλληλου δείκτη, προσδιοριστεί το pH διαλυμάτων διαφόρων αλάτων, θα βρεθεί ότι άλλα είναι όξινα, άλλα ουδέτερα και άλλα αλκαλικά. Πιο κάτω δίνονται παραδείγματα μετρήσεων του pH διαλυμάτων τέτοιων αλάτων.

Διάλυμα	pH
NH_4Cl	< 7
AlCl_3	< 7
NaCl	7
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	7
CH_3COONa	> 7
KNO_2	> 7

Ερμηνεία των φαινομένων

Για να ερμηνευτούν τα πιο πάνω πειραματικά αποτελέσματα, θα μελετηθεί τι συμβαίνει μέσα στο υδατικό διάλυμα ενός άλατος.

Όπως είναι γνωστό, στο υδατικό διάλυμα ενός άλατος AB, ($\text{A}^+ \text{B}^-$), που είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης, υπάρχουν τα ιόντα του άλατος A^+ και B^- , καθώς και μόρια νερού. Η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και των ανιόντων υδροξυλίου σε τέτοιο διάλυμα, μπορεί να επηρεαστεί, αν ένα από τα ιόντα του άλατος μπορεί να αντιδρά με το νερό, όπως φαίνεται πιο κάτω:



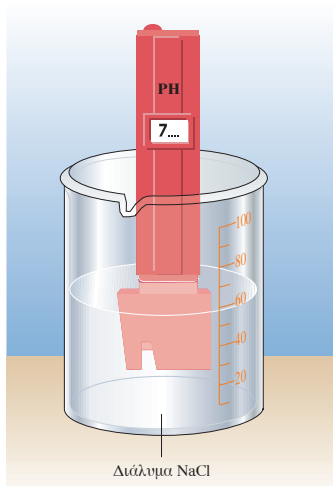
Για να αντιδρά ένα ιόν με το νερό, πρέπει κατά την αντίδρασή του αυτή, να σχηματίζεται ένας ασθενής ηλεκτρολύτης.

Το πιο πάνω φαινόμενο της αντίδρασης των μορίων του νερού με το ένα ή και τα δυο ιόντα του άλατος, ονομάζεται **υδρόλυση του άλατος**.

Η υδρόλυση είναι αμφίδρομη αντίδραση. Αυτό σημαίνει ότι, μόνο ένα ποσοστό από το διαλυμένο άλας, αντιδρά με το νερό.

Υδρόλυση άλατος, είναι η αντίδραση ενός τουλάχιστον από τα ιόντα του άλατος, με το νερό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ



Το pH διαλύματος NaCl είναι 7

Πιο κάτω θα μελετηθεί αναλυτικά το θέμα της υδρόλυσης, σε διαλύματα συγκεκριμένων αλάτων.

(α) Άλας προερχόμενο από ισχυρό οξύ και από ισχυρή βάση, π.χ. NaCl

Μέσα στο διάλυμα αυτό υπάρχουν ιόντα Na^+ και Cl^- , από την πλήρη διάσταση του άλατος:



Επειδή οι ενώσεις NaOH και HCl, που θα μπορούσαν να σχηματιστούν από την αντίδραση των πιο πάνω ιόντων με το νερό, είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες, στο υδατικό διάλυμα βρίσκονται εξολοκλήρου υπό μορφή ιόντων. Έτσι, δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις υδρόλυσης, αλλά τα ιόντα απλώς ενυδατώνονται. Τα ιόντα H^+ και OH^- στο διάλυμα, είναι μόνο αυτά που προέρχονται από τη διάσταση του νερού, επομένως οι συγκεντρώσεις τους είναι ίσες και το διάλυμα είναι ουδέτερο. Συνεπώς, τα άλατα που προέρχονται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση, δεν υδρολύονται, και τα υδατικά τους διαλύματα είναι ουδέτερα ($\text{pH} = 7$).

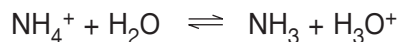
Τα άλατα αυτά χαρακτηρίζονται ως **υδρολυτικώς ουδέτερα**.

(β) Άλας προερχόμενο από ισχυρό οξύ και από ασθενή βάση (π.χ. NH_4Cl) ή από ισχυρό οξύ και από δυσδιάλυτη βάση (π.χ. AlCl_3).

Στο διάλυμα του χλωριούχου αμμωνίου υπάρχουν τα ιόντα NH_4^+ και Cl^- :

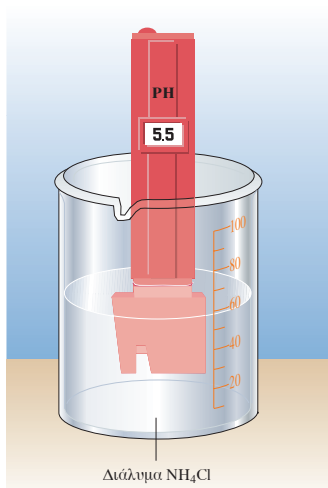


Σ' αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ των κατιόντων αμμωνίου, NH_4^+ , και του νερού, αφού σχηματίζεται ασθενής ηλεκτρολύτης, η αμμωνία. Κατά την αντίδραση αυτή παράγονται κατιόντα υδρογόνου (που μαζί με το νερό σχηματίζουν ιόντα οξωνίου, H_3O^+).



Τα ανιόντα χλωρίου απλώς ενυδατώνονται.

Το υδατικό διάλυμα του χλωριούχου αμμωνίου είναι όξινο

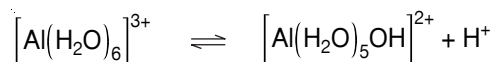


Το διάλυμα NH_4Cl έχει $\text{pH} < 7$

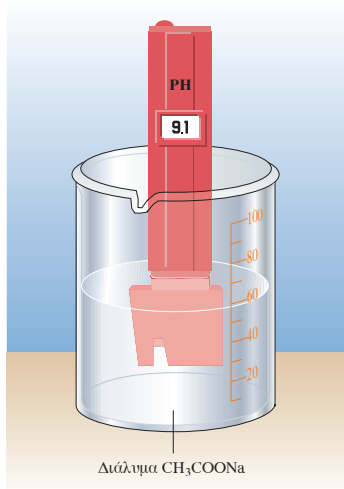
11.7 Υδρόλυση αλάτων

($\text{pH} < 7$). Τα άλατα που προέρχονται από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση, χαρακτηρίζονται ως **υδρολυτικώς όξινα**.

Στην περίπτωση που το άλας προέρχεται από ισχυρό οξύ και δυσδιάλυτη βάση, π.χ. AlCl_3 , πραγματοποιείται υδρόλυση του ενυδατωμένου μεταλλοϊόντος, με αποτέλεσμα να ελευθερώνονται κατιόντα υδρογόνου.



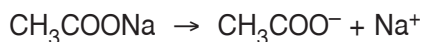
Τα ανιόντα χλωρίου απλώς ενυδατώνονται.



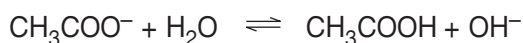
Το διάλυμα CH_3COONa έχει $\text{pH} > 7$

(γ) Άλας προερχόμενο από ασθενές οξύ και από ισχυρή βάση, π.χ. CH_3COONa

Στο διάλυμα υπάρχουν τα ιόντα CH_3COO^- και Na^+ :

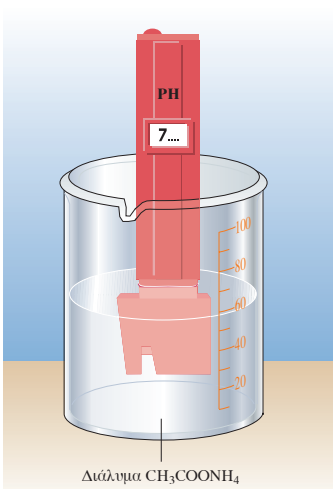


Τα οξικά ανιόντα αντιδρούν με το νερό και δεσμεύουν κατιόντα υδρογόνου, ελευθερώνοντας ανιόντα υδροξυλίου, OH^- .



Τα κατιόντα νατρίου απλώς ενυδατώνονται. Το υδατικό διάλυμα του οξικού νατρίου είναι αλκαλικό ($\text{pH} > 7$).

Τα άλατα που προέρχονται από ισχυρή βάση και ασθενές οξύ, χαρακτηρίζονται ως **υδρολυτικώς βασικά**.



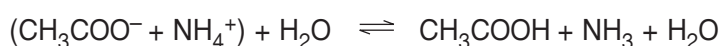
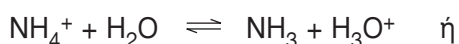
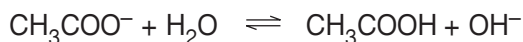
Το διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ έχει $\text{pH} = 7$

(δ) Άλας προερχόμενο από ασθενές οξύ και από ασθενή βάση, π.χ. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Στο διάλυμα επέρχεται πλήρης διάσπαση του άλατος:



Στην περίπτωση αυτή υδρολύονται και τα δύο ιόντα του άλατος, δεσμεύοντας H^+ και OH^- .



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Η συγκέντρωση H^+ και OH^- σ' αυτό το διάλυμα εξαρτάται από την ισχύ των δυο ασθενών ηλεκτρολυτών, μέτρο της οποίας είναι οι σταθερές διάστασης, $K_{οξ}$ και $K_{β}$. Επειδή οι σταθερές διάστασης του οξικού οξέος και της αμμωνίας, έχουν την ίδια αριθμητική τιμή, οι δύο αυτοί ηλεκτρολύτες παρέχουν τον ίδιο αριθμό H^+ και OH^- . Ως αποτέλεσμα, το διάλυμα είναι ουδέτερο και το pH είναι ίσο με 7. Το άλας αυτό χαρακτηρίζεται ως υδρολυτικώς ουδέτερο.

Γενικά, αν

$$K_{οξ} = K_{β}, \quad pH = 7$$

$$K_{οξ} > K_{β}, \quad pH < 7$$

$$K_{οξ} < K_{β}, \quad pH > 7$$

Γενικά συμπεράσματα για το pH υδατικών διαλυμάτων αλάτων

	pH διαλύματος
Άλας από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση	7
Άλας από ισχυρό οξύ και ασθενή ή δυσδιάλυτη βάση	< 7
Άλας από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση	> 7
Άλας από ασθενές οξύ και ασθενή βάση	Εξαρτάται από την ισχύ τους, δηλαδή την Κ των δύο ασθενών ηλεκτρολυτών