

# 8. Ιοντικές ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα

## ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να γνωρίσουμε πώς εφαρμόζονται οι αρχές της χημικής ισορροπίας σε συστήματα που περιλαμβάνουν είτε ομογενείς ισορροπίες μεταξύ μορίων και ιόντων, είτε ετερογενείς ισορροπίες μεταξύ δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και των ιόντων τους σε υδατικά διαλύματα.

# 8. Ιοντικές ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα

## Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτό το κεφάλαιο, θα μπορείτε να:

- ❖ Υπολογίζετε τις συγκεντρώσεις ιόντων και αδιάστατων μορίων σε διαλύματα ασθενών οξέων ή βάσεων.
- ❖ Εξάγετε συμπεράσματα για την ισχύ ασθενών οξέων και βάσεων από τις αντίστοιχες σταθερές διαστάσεως.
- ❖ Ορίζετε τι είναι  $pH$  και να υπολογίζετε τιμές  $pH$  υδατικών διαλυμάτων.
- ❖ Δίνετε από δύο τουλάχιστον παραδείγματα για όξινα, ουδέτερα και βασικά διαλύματα ουσιών καθημερινής χρήσης.

# 8. Ιοντικές ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα

- ❖ Εξηγείτε τις έννοιες: αυτοϊοντισμός νερού, γινόμενο ιόντων νερού, βαθμός διαστάσεως,  $pH$  και  $pOH$ , επίδραση κοινού ιόντος, ρυθμιστικό διάλυμα, ρυθμιστική χωρητικότητα, υδρόλυση, ογκομέτρηση, κλασματική καθίζηση.
- ❖ Περιγράψτε τον τρόπο δράσεως ενός δείκτη και να βρίσκετε την περιοχή  $pH$ , στην οποία αλλάζει χρώμα.
- ❖ Εξηγείτε πώς λειτουργεί ένα ρυθμιστικό διάλυμα και να αναφέρετε δύο παραδείγματα εφαρμογών ρυθμιστικών διαλυμάτων.
- ❖ Σχεδιάζετε και να ερμηνεύετε τους συνηθισμένους τύπους καμπυλών ογκομετρήσεως οξέων - βάσεων.
- ❖ Βρίσκετε τη σταθερά γινομένου διαλυτότητας ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη από τη διαλυτότητά του και αντίστροφα.

## 8. Ιοντικές ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα

- ❖ Ερμηνεύετε την επίδραση κοινού ιόντος πάνω στη διαλυτότητα ενός άλατος δίνοντας ταυτόχρονα ένα σχετικό παράδειγμα.
- ❖ Εφαρμόζετε το κριτήριο καθιζήσεως προκειμένου να προβλέψετε, αν κατά την ανάμιξη δύο διαλυμάτων θα σχηματισθεί ή όχι κάποιο ίζημα.
- ❖ Ορίζετε τι είναι σύμπλοκο ιόν και να δίνετε μερικά παραδείγματα συμπλόκων ιόντων.
- ❖ Δείχνετε με ποιον τρόπο ο σχηματισμός συμπλόκων ιόντων επηρεάζει τη διαλυτότητα ενός άλατος, καθώς και να υπολογίζετε τη διαλυτότητα του άλατος σε μια τέτοια περίπτωση.

# 8. Ιοντικές ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα

## Έννοιες κλειδιά

- ❖ Αλκαλιμετρία
- ❖ Αυτοϊοντισμός νερού
- ❖ Βαθμός διαστάσεως ή ιοντισμού
- ❖ Γινόμενο ιόντων
- ❖ Γραμμομοριακή διαλυτότητα
- ❖ Δείκτες οξέων – βάσεων
- ❖ Εξίσωση Henderson – Hasselbach
- ❖ Επίδραση κοινού ιόντος
- ❖ Επίδραση μη κοινού ιόντος
- ❖ Ισοδύναμο σημείο
- ❖ Καμπύλη ογκομετρήσεως ή καμπύλη pH
- ❖ Κλασματική καθίζηση
- ❖ Νόμος αραιώσεως του Ostwald
- ❖ Ογκομετρική ανάλυση

# 8. Ιοντικές ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα

## Έννοιες κλειδιά

- ❖ Οξυμετρία
- ❖ pH και pOH
- ❖ Ρυθμιστική χωρητικότητα
- ❖ Ρυθμιστικό διάλυμα
- ❖ Σταθερά ασταθείας
- ❖ Σταθερά γινομένου διαλυτότητας
- ❖ Σταθερά διαστάσεως ή ιοντισμού
- ❖ Σταθερά σχηματισμού
- ❖ Σταθερά υδρολύσεως
- ❖ Σύμπλοκο ιόν
- ❖ Τελικό σημείο
- ❖ Υδρόλυση
- ❖ Υποκαταστάτης

# 8. Ιοντικές ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα

**Ebbing: Ενότητες 15.6 – 15.8 και Κεφάλαια 16 και 17**

8.1 Ιοντισμός ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων

8.2 Ιοντισμός του νερού και pH

8.3 Δείκτες

8.4 Επίδραση κοινού ιόντος και ρυθμιστικά διαλύματα

8.5 Ιοντισμός πολυπρωτικών οξέων

8.6 Υδρόλυση

8.7 Ογκομετρήσεις οξέος – βάσεως

8.8 Γινόμενο διαλυτότητας και σχηματισμός ιζημάτων

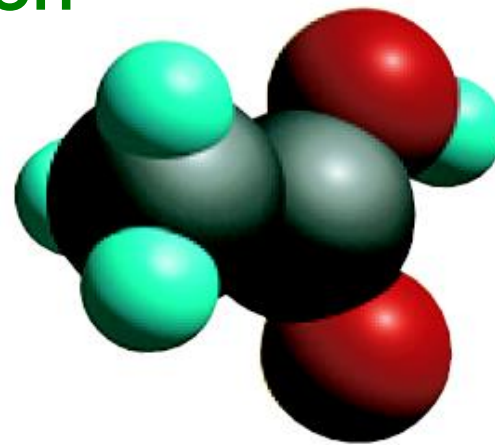
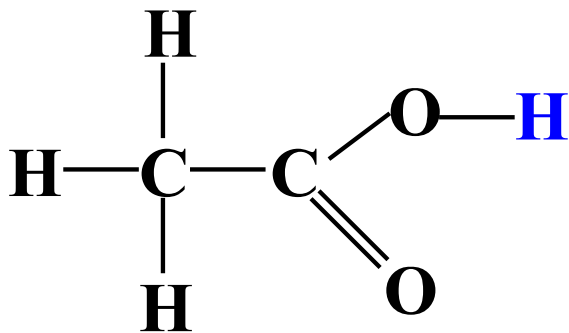
8.9 Ισορροπίες που περιλαμβάνουν σύμπλοκα ιόντα

# Ιοντισμός ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων

Ιοντισμός ή διάσπαση ασθενούς οξέος HA στο νερό:



Η δομή του οξικού οξέος,  $\text{CH}_3\text{COOH}$



Συντακτικός τύπος  
του οξικού οξέος

Μοντέλο του οξικού οξέος  
φτιαγμένο από υπολογιστή

Ιοντισμός οξικού οξέος:





# Ιοντισμός ασθενών μονοπρωτικών οξέων και βάσεων

Διάσταση ασθενούς οξέος HA στο νερό:



Σταθερά διαστάσεως  
ή σταθερά ιοντισμού οξέος,  $K_a$

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

Διάσταση ασθενούς βάσεως B στο νερό:



Σταθερά διαστάσεως  
ή σταθερά ιοντισμού βάσεως,  $K_b$

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

Βαθμός διαστάσεως  
ή βαθμός ιοντισμού  $\alpha$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \times 100\%$$

# Άσκηση 8.1

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ιόντων και αδιάστατων μορίων σε διάλυμα ασθενούς οξέος

Υπολογίστε τις συγκεντρώσεις όλων των χημικών ειδών που υπάρχουν σε ένα διάλυμα νιτρώδους οξέος,  $\text{HNO}_2$ ,  $0,036 \text{ M}$ .

Δίνεται  $K_a = 4,5 \times 10^{-4}$

## Άσκηση 8.1

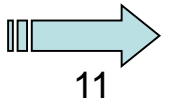
Το  $\text{HNO}_2$ , ως ασθενές οξύ, δίσταται εν μέρει:



Ζητείται ο υπολογισμός των  $[\text{HNO}_2]$ ,  $[\text{NO}_2^-]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  και  $[\text{OH}^-]$ .

Η έκφραση για τη σταθερά  $K_a$  είναι

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 4,5 \times 10^{-4}$$



## Άσκηση 8.1

Έστω ότι στη θέση ισορροπίας  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$

Συγκεντρώσεις (M)	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^-$		
Αρχικές	0,036	0	0
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	(0,036-x)	x	x

Αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις στην έκφραση της  $K_a$  :

$$K_a = \frac{x^2}{0,036 - x} = 4,5 \times 10^{-4}$$

$C / K_a < 100 \Rightarrow$  η προσέγγιση  $0,036 - x \approx 0,036$  δεν ισχύει !!!

$\Rightarrow$  λύνουμε την εξίσωση  $x^2 + (4,5 \times 10^{-4})x - 1,62 \times 10^{-5} = 0$

$\Rightarrow x = 3,8 \times 10^{-3} \text{ M}$  (η αρνητική τιμή απορρίπτεται)

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_2^-] = 3,8 \times 10^{-3} \text{ M}$

$[\text{HNO}_2] = (0,036 - 0,0038) \text{ M} = 0,0322 \text{ M}$

# Αυτοϊοντισμός του νερού

Αυτοϊοντισμός είναι μια αντίδραση κατά την οποία δύο όμοια μόρια αντιδρούν παρέχοντας ιόντα:



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

$$K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{ή} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$K_w$  = γινόμενο ιόντων νερού ή σταθερά διαστάσεως νερού

$$(\text{Στους } 25^\circ\text{C}) \Rightarrow K_w = 1,0 \times 10^{-14}$$

# Η έννοια του pH

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

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$\Rightarrow -\log[\text{H}^+] - \log[\text{OH}^-] = -\log(1,0 \times 10^{-14})$$

$$\Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14,00$$

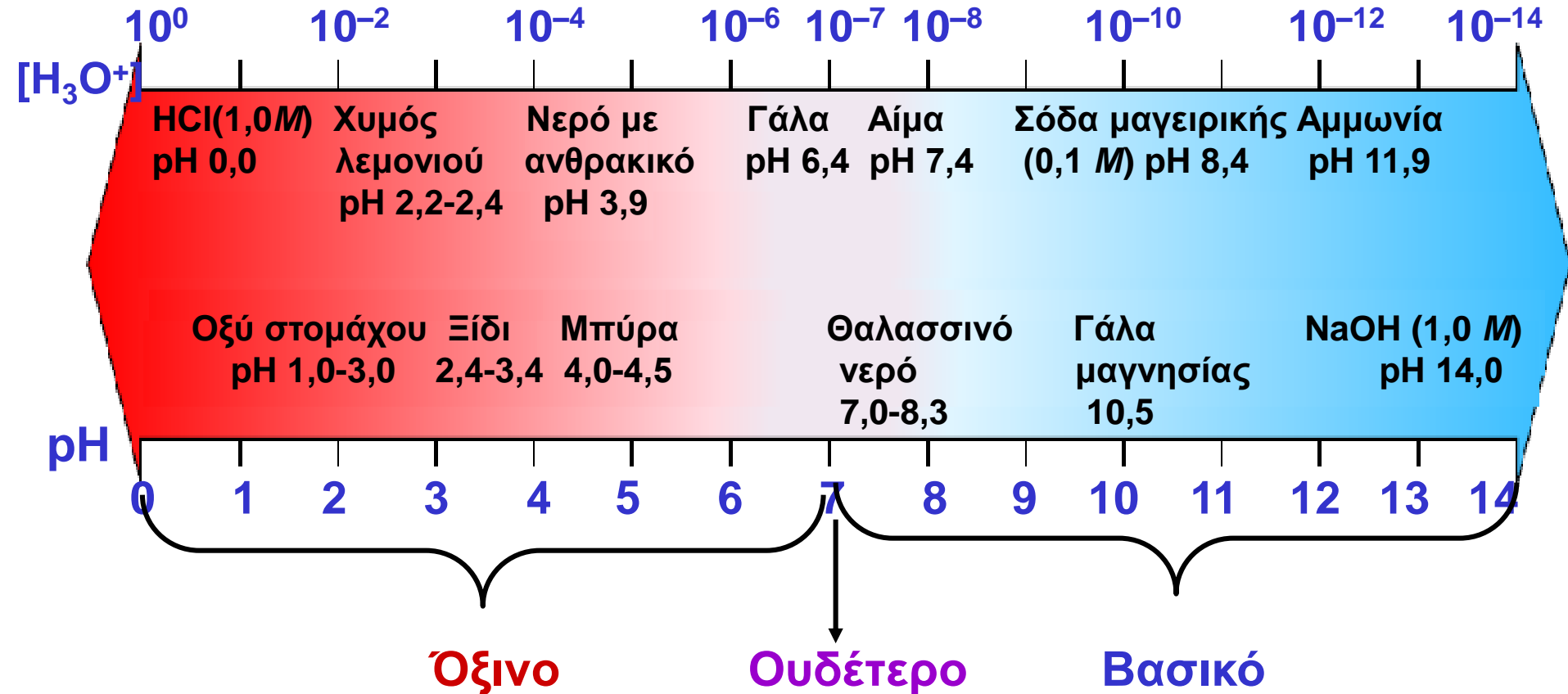
σε καθαρό νερό (25°C) :  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7,00$

$[\text{H}_3\text{O}^+] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 7,00 \Rightarrow$  διάλυμα όξινο

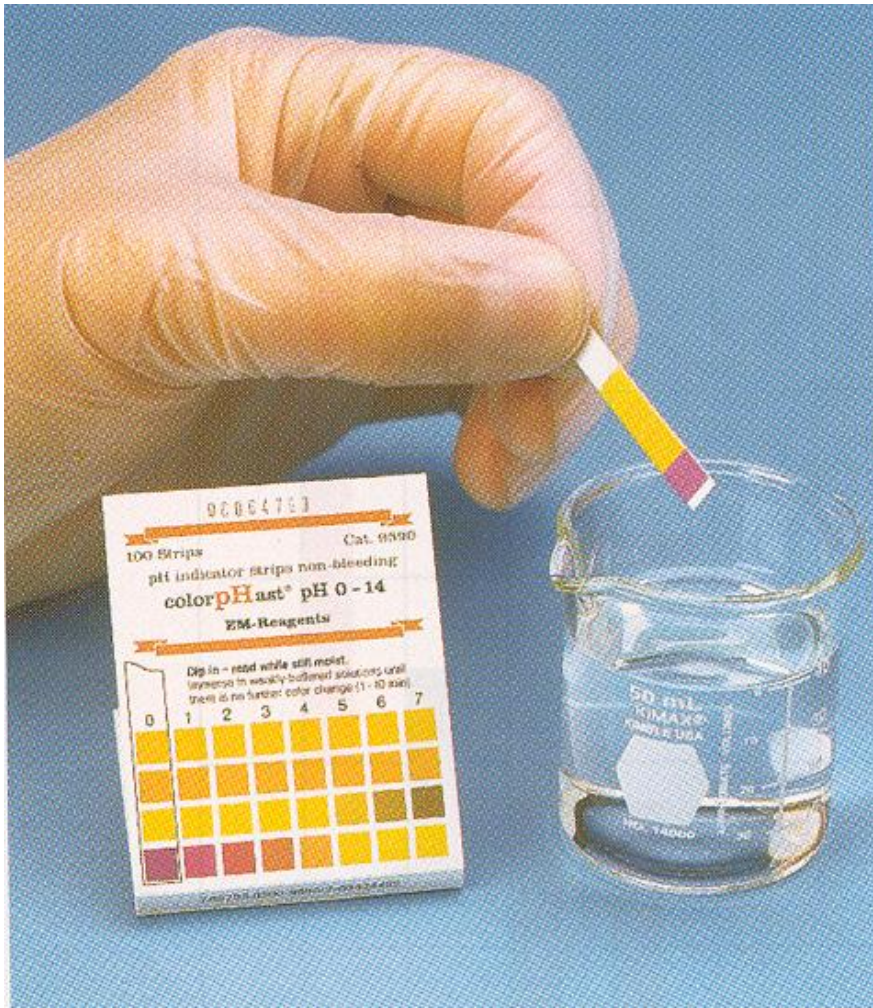
$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} > 7,00 \Rightarrow$  διάλυμα βασικό ή αλκαλικό

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7,00 \Rightarrow$  διάλυμα ουδέτερο

# Η κλίμακα του pH



# Μέτρηση του pH

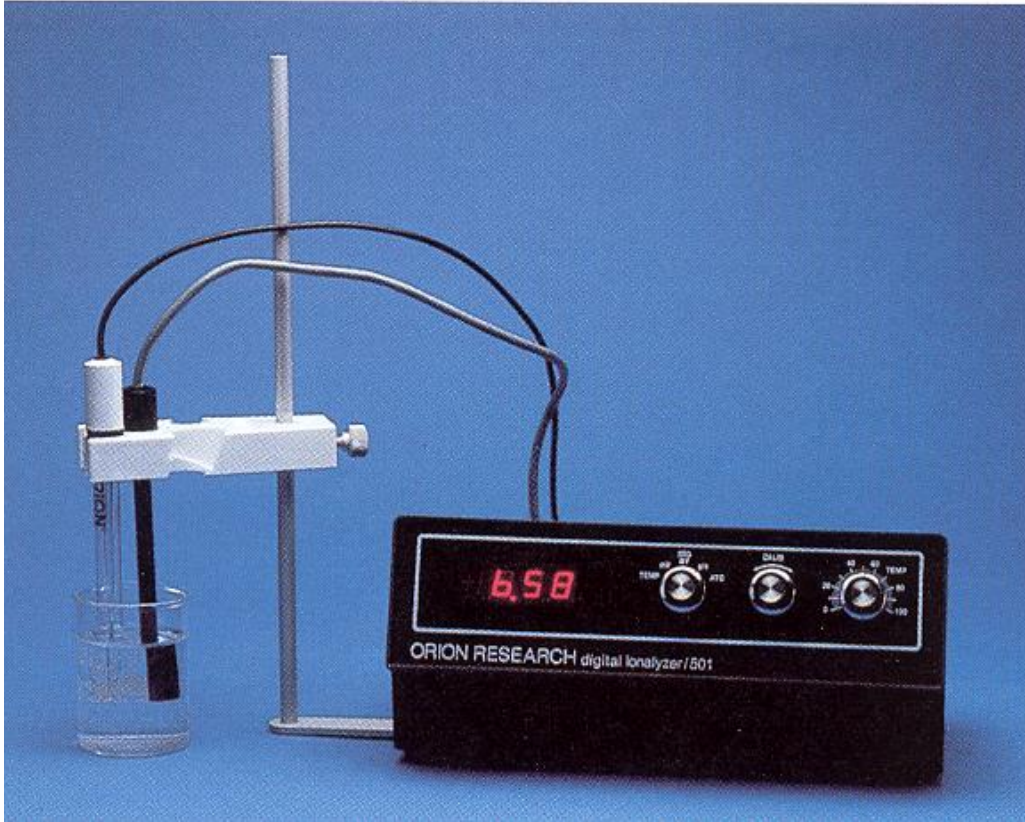


Για έναν προσεγγιστικό προσδιορισμό της τιμής του pH, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πεχαμετρική ταινία ή ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών.

Η πεχαμετρική ταινία βυθίζεται στο εξεταζόμενο διάλυμα, οπότε αυτή χρωματίζεται χαρακτηριστικά, ανάλογα προς το pH του διαλύματος.



# Το πεχάμετρο



Ο πειραματιστής τοποθετεί τα ηλεκτρόδια στο διάλυμα και διαβάζει το pH στην οθόνη του οργάνου.

Τα πεχάμετρα είναι όργανα ακριβά και ευαίσθητα και γι' αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση τους.

Ψηφιακό πεχάμετρο

## Άσκηση 8.2

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$ , όταν δίνεται το pH

Το pH ενός χυμού πορτοκαλιού βρέθηκε ίσο με 3,32.  
Πόση είναι η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$ ;

## Άσκηση 8.2

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

$\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{pH} = -3,32 \Rightarrow$

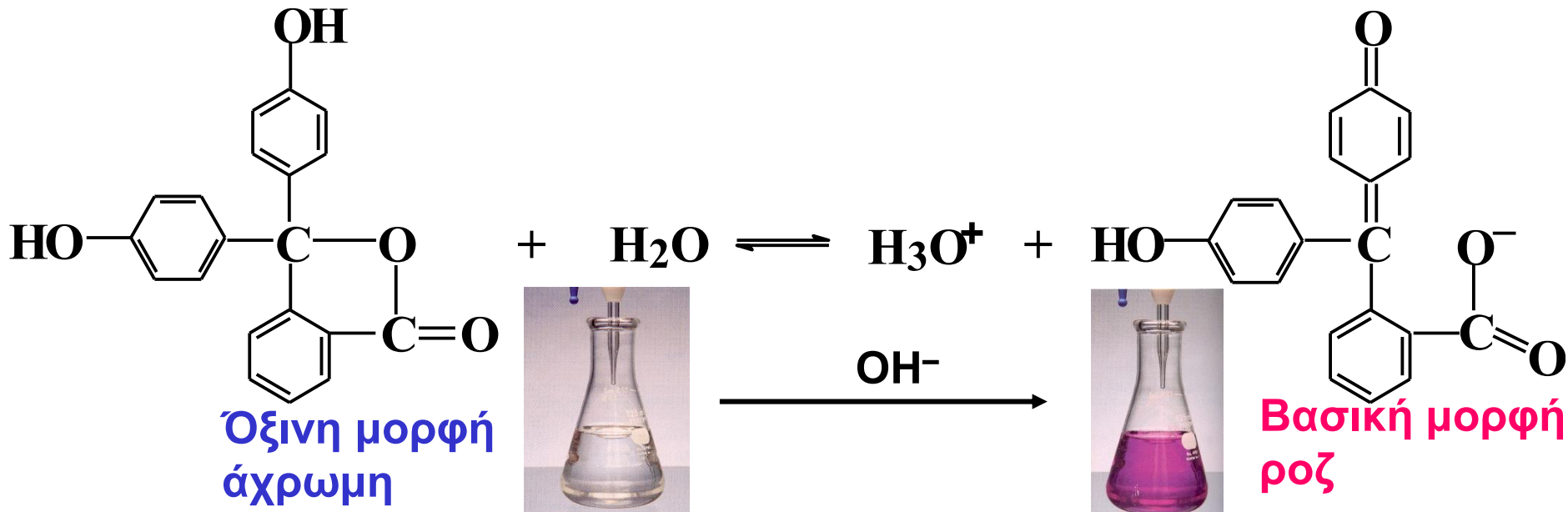
$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,32} = 0,000478 \text{ M}$  ή  $4,8 \times 10^{-4} \text{ M}$

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14} \Rightarrow$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,8 \times 10^{-4}} = 2,1 \times 10^{-11} \text{ M}$$

# Δείκτες οξέων – βάσεων

Δείκτες: ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος.



Όταν σε όξινο διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης προστίθεται μια βάση, τα ιόντα  $\text{OH}^-$  της βάσης αντιδρούν με  $\text{H}_3\text{O}^+$  του διαλύματος.

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (για αναπλήρωση των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$ )  $\Rightarrow$  η άχρωμη όξινη μορφή του δείκτη μετατρέπεται στη ροζ βασική μορφή.

Ένα διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης αρχίζει να γίνεται ροζ σε pH γύρω στο 8,0. Σε pH 9,7 η αλλαγή χρώματος πρακτικά έχει ολοκληρωθεί.

## Δείκτες οξέων – βάσεων

Δείκτης	pK	Περιοχή pH αλλαγής χρώματος	Χρώμα	
			Όξινο περιβάλλον	Αλκαλικό περιβάλλον
Μπλε θυμόλης	1,6	1,1 – 2,8	κόκκινο	κίτρινο
Πορτοκαλί μεθυλίου	3,5	3,1 – 4,5	κόκκινο	κίτρινο
Ερυθρό 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
Φαινολοφθαλεΐνη	9,5	8,3 – 10,0	άχρωμο	ρόδινο (ροζ)

!!! Όπως αποδεικνύεται θεωρητικά, οι περισσότεροι δείκτες έχουν περιοχή pH για χρωματική αλλαγή περίπου 2 μονάδων pH, όπως προβλέπεται από τη σχέση  $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$

# Άσκηση 8.3

**Προσδιορισμός του pH διαλύματος με τη βοήθεια δεικτών**

**Βρείτε κατά προσέγγιση το pH ενός διαλύματος στο οποίο ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεσόλης παίρνει χρώμα μπλε και το μπλε της θυμόλης (βασικό πεδίο) παίρνει χρώμα κίτρινο (βλ. Πίνακα 15.8).**

## Άσκηση 8.3

Το πράσινο της βρωμοκρεσόλης έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος 3,8 – 5,5. Σε  $\text{pH} \leq 3,8$  ο δείκτης χρωματίζει το διάλυμα κίτρινο, ενώ σε  $\text{pH} \geq 5,5$  δίνει χρώμα μπλε.

Το μπλε της θυμόλης (βασικό πεδίο) έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,0 – 9,6. Σε  $\text{pH} \leq 8,0$  ο δείκτης χρωματίζει το διάλυμα κίτρινο, ενώ σε  $\text{pH} \geq 9,6$  δίνει χρώμα μπλε.

Συνεπώς, για να παίρνει μπλε χρώμα το πράσινο της βρωμοκρεσόλης σημαίνει ότι το διάλυμα έχει  $\text{pH} \geq 5,5$ .

Για να γίνεται κίτρινο με την προσθήκη του δείκτη μπλε της θυμόλης, σημαίνει ότι το διάλυμα έχει  $\text{pH} \leq 8,0$ .

**Άρα, το pH του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 5,5 και 8,0.**

# Ρυθμιστικά διαλύματα

Επίδραση κοινού ιόντος είναι η μετατόπιση μιας ιοντικής ισορροπίας, η οποία προκαλείται από την προσθήκη μιας ένωσης που παρέχει στο διάλυμα ένα ιόν όμοιο με αυτά που συμμετέχουν στην ισορροπία.



Αν σε αυτό το διάλυμα προσθέτουμε  $\text{HCl}(\text{aq})$  (ιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ή  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (δηλαδή ιόντα  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), τότε η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς τα αριστερά (αρχή του Le Chatelier)



Ο βαθμός ιοντισμού του οξικού οξέος ελαττώνεται με την προσθήκη ενός ισχυρού οξέος.

Ο περιορισμός του ιοντισμού του οξικού οξέος από  $\text{HCl}(\text{aq})$  ή  $\text{CH}_3\text{COONa}$  αποτελεί παράδειγμα επίδρασης κοινού ιόντος.



# Ρυθμιστικά διαλύματα

Ρυθμιστικό διάλυμα είναι ένα διάλυμα που χαρακτηρίζεται από την ικανότητα να ανθίσταται σε μεταβολές του pH όταν προστίθενται σε αυτό περιορισμένες ποσότητες οξέος ή βάσης.

## Σύσταση

Ένα ρ.δ. πρέπει να περιέχει δύο συστατικά: ένα που να μπορεί να εξουδετερώνει οξέα και ένα που να μπορεί να εξουδετερώνει βάσεις. Όμως σε καμιά περίπτωση δεν θα πρέπει το ένα συστατικό να εξουδετερώνει το άλλο.

Την απαίτηση αυτή για ρυθμιστική δράση δεν ικανοποιεί κανένα μίγμα ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, παρά μόνο μίγματα

ασθενούς οξέος με τη συζυγή βάση του ( $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ή ασθενούς βάσεως με το συζυγές οξύ της ( $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ ).

# Ρυθμιστικά διαλύματα

## Δράση

Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA – NaA

Ισορροπία διασπάσεως του HA:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

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

(α) Προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH:



[HA] και [A<sup>-</sup>] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα OH<sup>-</sup> ⇒  
ο λόγος [HA]/[A<sup>-</sup>] πρακτικά αμετάβλητος ⇒ pH σχεδόν σταθερό

(β) Προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(aq):



[HA] και [A<sup>-</sup>] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ⇒  
ο λόγος [HA]/[A<sup>-</sup>] πρακτικά αμετάβλητος ⇒ pH σχεδόν σταθερό

# Εξίσωση Henderson - Hasselbach

Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA – NaA

Ισορροπία διαστάσεως του HA:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

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

$$\Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (1)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ή} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{άλας}]}{[\text{οξύ}]}$$

Εξίσωση Henderson – Hasselbach

Δύο προσεγγίσεις:

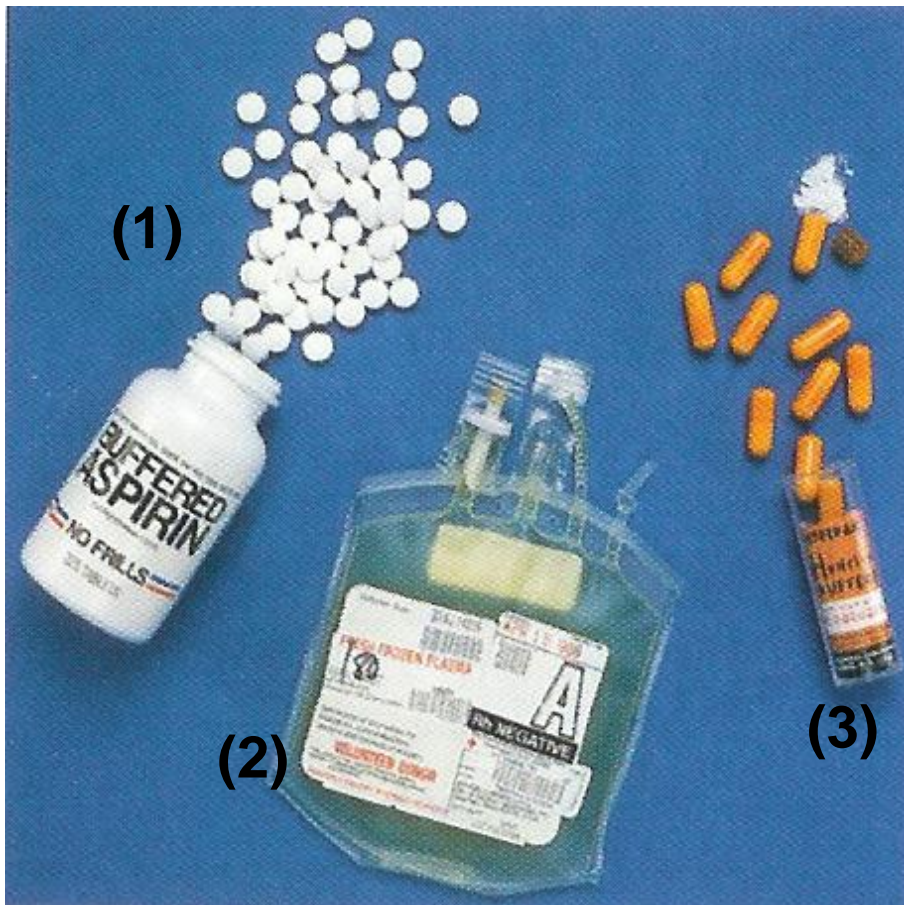
$[\text{HA}] \approx [\text{οξύ}]$  και  $[\text{A}^-] \approx [\text{άλας}]$

Ρυθμιστική χωρητικότητα ενός ρ.δ.

Αποδεικνύεται ότι ένα ρ.δ. μπορεί να παρασκευασθεί με οποιαδήποτε τιμή pH μεταξύ  $\text{p}K_a - 1$  και  $\text{p}K_a + 1$ .

# Ρυθμιστικά διαλύματα

## Τρία κοινά παραδείγματα ρυθμιστικών συστημάτων



(1) Πολλά φάρμακα δρουν ρυθμιστικά για μείωση πεπτικών διαταραχών.

(2) Πολλά σωματικά υγρά (π.χ. πλάσμα αίματος) περιέχουν δραστικά ρυθμιστικά συστήματα.

(3) Για την παρασκευή ρ.δ. στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται έτοιμες κάψουλες.

## Άσκηση 8.4

Υπολογισμός του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη  
45,0 mL NaF 0,15 M σε 35,0 mL HF 0,10 M.

Πόσο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

## Άσκηση 8.4

**Ολικός όγκος ρ.δ. = 0,045 L + 0,035 L = 0,080 L**

**Τα moles των HF και F<sup>-</sup> στο ρ.δ. είναι**

**moles HF = 0,10 M × 0,035 L = 0,0035 mol**

**moles F<sup>-</sup> = 0,15 M × 0,045 L = 0,00675 mol**

**Οι συγκεντρώσεις των HF και F<sup>-</sup> στο ρ.δ είναι**

$$[\text{HF}] = \frac{[0,0035 \text{ mol}]}{[0,080 \text{ L}]} = 0,044 \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{[0,00675 \text{ mol}]}{[0,080 \text{ L}]} = 0,084 \text{ M}$$

## Άσκηση 8.4

Εφαρμόζουμε την εξίσωση των Henderson – Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{άλας}]}{[\text{οξύ}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log(6,8 \times 10^{-4}) = 3,17$$

$$[\text{άλας}] = [\text{F}^-] = 0,084 \text{ M}$$

$$[\text{οξύ}] = 0,044 \text{ M}$$

Με αντικατάσταση αυτών των τιμών, λαμβάνουμε:

$$\text{pH} = 3,17 + \log \frac{0,084}{0,044} = 3,17 + 0,28 = 3,45$$

# Ιοντισμός πολυπρωτικών οξέων

1. Διάσταση φωσφορικού οξέος:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,1 \times 10^{-3}$$

2. Διάσταση διυδρογονοφωσφορικού ιόντος:



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,3 \times 10^{-8}$$

3. Διάσταση υδρογονοφωσφορικού ιόντος:



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,2 \times 10^{-13}$$

$$K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$$



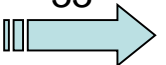
## Άσκηση 8.5

Υπολογισμός συγκεντρώσεων ιόντων σε διάλυμα διπρωτικού οξέος

Το ανθρακικό οξύ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , ανευρίσκεται σε πολλά σωματικά υγρά (από διαλυμένο  $\text{CO}_2$ ).

(α) Υπολογίστε τη συγκέντρωση του ιόντος υδρονίου σε διάλυμα  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $5,45 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

(β) Πόση είναι η συγκέντρωση του  $\text{CO}_3^{2-}$ ;



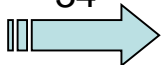
## Άσκηση 8.5

$$K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11} \ll K_{a1} = 4,3 \times 10^{-7}$$

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]$  μόνο από τον πρώτο ιοντισμό

Συγκεντρώσεις (M)	$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$		
Αρχικές	$5,45 \times 10^{-4}$	0	0
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	$(5,45 \times 10^{-4} - x)$	x	x

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x^2}{5,45 \times 10^{-4} - x} = 4,3 \times 10^{-7}$$



# Άσκηση 8.5

$$C_a/K_{a1} = 5,45 \times 10^{-4}/4,3 \times 10^{-7} \gg 100$$

$$\Rightarrow (5,45 \times 10^{-4} - x) \cong 5,45 \times 10^{-4} \Rightarrow x^2 = 2,344 \times 10^{-10} \Rightarrow x = 1,5 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{HCO}_3^-] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{HCO}_3^-$ : περίπου ίδιες με τις προηγούμενες

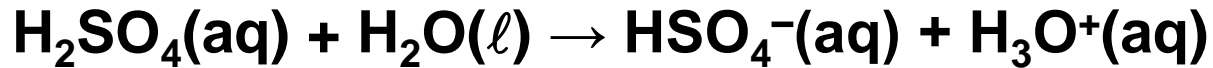
Συγκεντρώσεις (M)	$\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$
Αρχικές	$1,5 \times 10^{-5}$		$(1,5 \times 10^{-5}) \quad 0$
Μεταβολές	$-z$		$+z \quad +z$
Ισορροπία	$(1,5 \times 10^{-5}) - z$		$(1,5 \times 10^{-5}) + z \quad z$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{(1,5 \times 10^{-5} + z)z}{(1,5 \times 10^{-5}) - z} = 4,8 \times 10^{-11}$$

$$K_{a2} \ll \quad \Rightarrow \quad (1,5 \times 10^{-5}) - z \cong 1,5 \times 10^{-5} \text{ και } (1,5 \times 10^{-5}) + z \cong 1,5 \times 10^{-5}$$

$$\Rightarrow z \cong K_{a2} \Rightarrow z = [\text{CO}_3^{2-}] \cong 4,8 \times 10^{-11} \text{ M}$$

# Όξινη βροχή

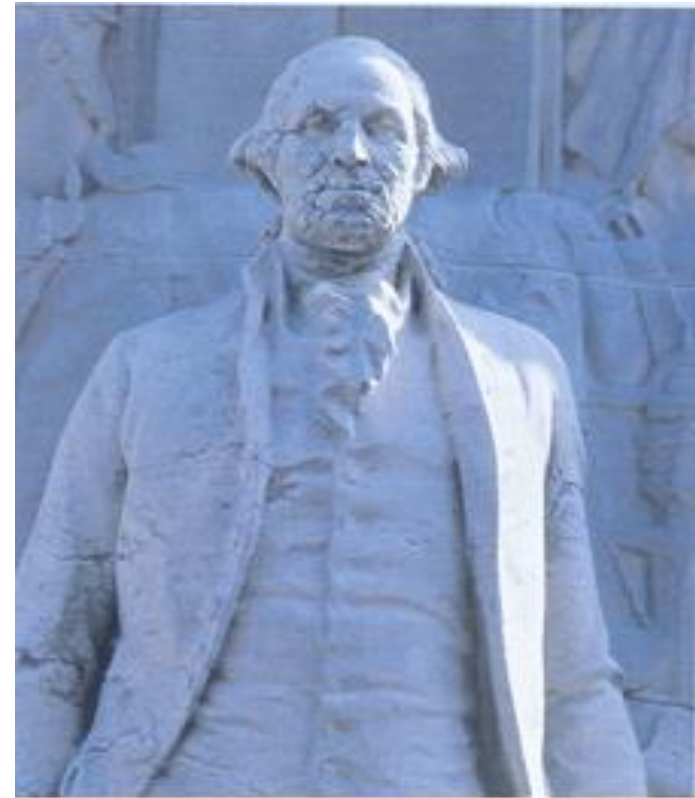


**George  
Washington**

**(Washington  
Square Park)**

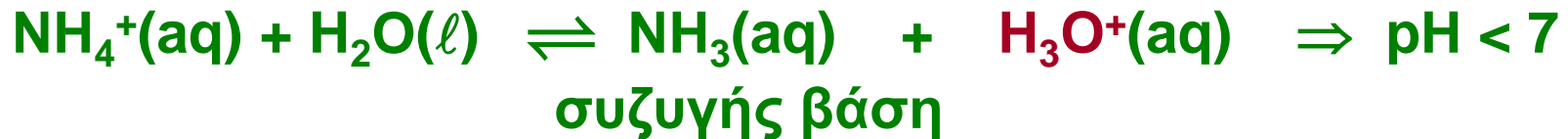
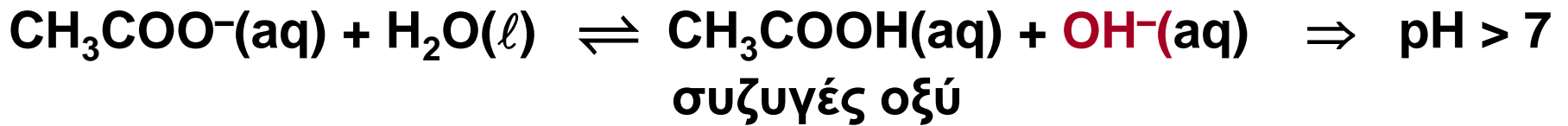


**1935**



**1994**

# Υδρόλυση



Υδρόλυση: η αντίδραση ιόντος με  $\text{H}_2\text{O}$  και η παραγωγή του συζυγούς οξέος και ιόντων  $\text{OH}^-$  ή της συζυγούς βάσεως και ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

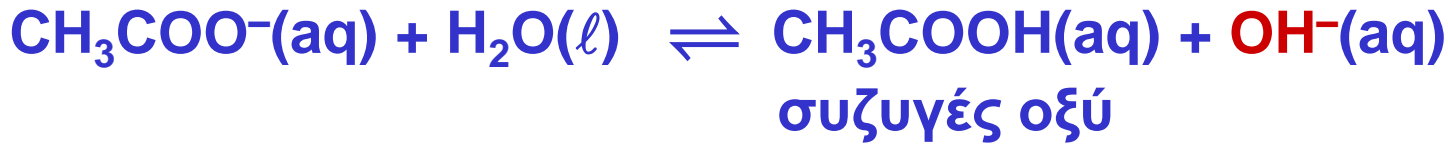
# Υδρολύση

Πώς προβλέπουμε αν το διάλυμα ενός άλατος είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο;

1. Άλας από ισχυρή βάση και ισχυρό οξύ (π.χ. NaCl):  
δεν υδρολύεται ούτε το κατιόν ούτε το ανιόν  $\Rightarrow \text{pH} = 7$
2. Άλας από ισχυρή βάση και ασθενές οξύ (π.χ.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ):  
υδρολύεται το ανιόν και παράγει ιόντα  $\text{OH}^- \Rightarrow \text{pH} > 7$
3. Άλας από ασθενή βάση και ισχυρό οξύ (π.χ.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):  
υδρολύεται το κατιόν και παράγει ιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{pH} < 7$
4. Άλας από ασθενή βάση και ασθενές οξύ (π.χ.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ):  
υδρολύεται τόσο ανιόν όσο και το κατιόν  $\Rightarrow$ 
  - (α)  $\text{pH} < 7$ , αν  $K_a > K_b$
  - (β)  $\text{pH} > 7$ , αν  $K_a < K_b$

# Υδρόλυση

Πώς υπολογίζουμε το pH ενός διαλύματος άλατος του οποίου υδρολύεται το κατιόν ή το ανιόν, π.χ.  $\text{CH}_3\text{COONa}$



$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_\alpha} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-10}$$

$K_h$  = σταθερά υδρολύσεως

Από την έκφραση της  $K_h$ , και εφόσον γνωρίζουμε την αρχική συγκέντρωση του άλατος, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση  $[\text{OH}^-]$ , από αυτήν το pOH και τέλος το pH.

# Άσκηση 8.6

Υπολογισμός του pH διαλύματος άλατος

Η φθορίωση του πόσιμου νερού συνίσταται στην προσθήκη σε αυτό μικρών ποσοτήτων φθοριδίων, όπως π.χ. το NaF. Υπολογίστε το pH διαλύματος φθοριδίου του νατρίου, NaF, συγκεντρώσεως 0,095 M.



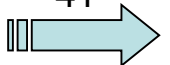
## Άσκηση 8.6

Το NaF ως ισχυρός ηλεκτρολύτης δίσταται πλήρως στο νερό:



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

Συγκεντρώσεις (M)	$\text{F}^-(\text{aq})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$\text{HF}(\text{aq})$	$+$	$\text{OH}^-(\text{aq})$
Αρχικές	0,095				0		0
Μεταβολές	-x				+x		+x
Ισορροπία	0,095 - x				x		x



## Άσκηση 8.6

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

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

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

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

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

# Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Ογκομετρική ανάλυση ή απλά ογκομέτρηση είναι η διαδικασία προσδιορισμού της συγκέντρωσης ενός διαλύματος ουσίας A με τη βοήθεια ενός άλλου διαλύματος ουσίας B γνωστής συγκέντρωσης.

Πρότυπο διάλυμα σε μια ογκομέτρηση λέγεται το διάλυμα της ουσίας B του οποίου η συγκέντρωση είναι επακριβώς γνωστή.

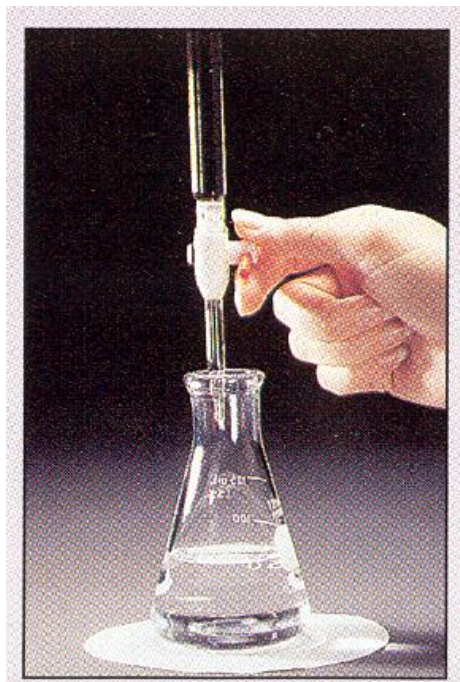
Προχοΐδα είναι ένας γυάλινος σωλήνας βαθμονομημένος έτσι ώστε να μετρά τον όγκο υγρού που παρέχεται μέσω μιας στρόφιγγας.

Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης στο οποίο έχουν αντιδράσει στοιχειομετρικά ισοδύναμες ποσότητες προτύπου διαλύματος και ογκομετρούμενης ουσίας.

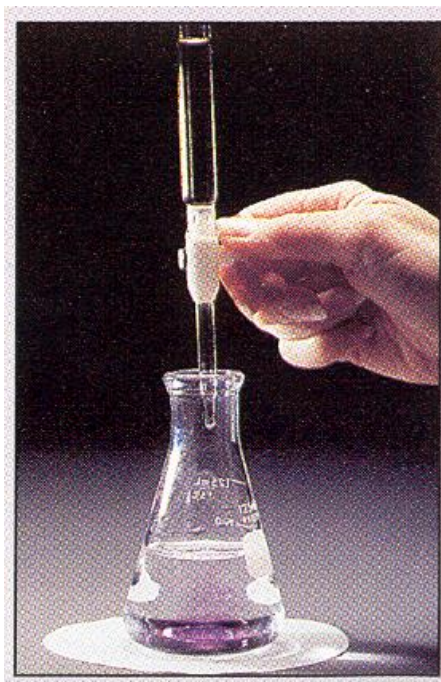
Καμπύλη ογκομετρήσεως ή καμπύλη pH είναι μια γραφική παράσταση του pH ενός διαλύματος έναντι του όγκου του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος.

# Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

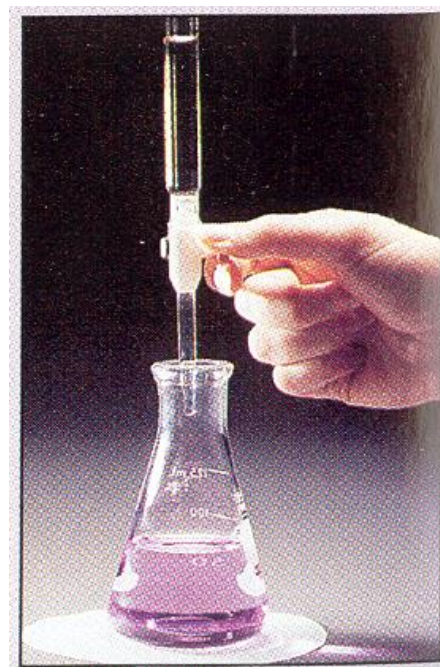
Ογκομέτρηση μιας άγνωστης ποσότητας  $\text{HCl(aq)}$  με πρότυπο διάλυμα  $\text{NaOH(aq)}$  παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης



Κωνική φιάλη με οξύ ορισμένου όγκου αλλά άγνωστης συγκέντρωσης + δείκτης (άχρωμο)  
Προσθήκη πρότυπου δ.  $\text{NaOH}$  από προχοΐδα.

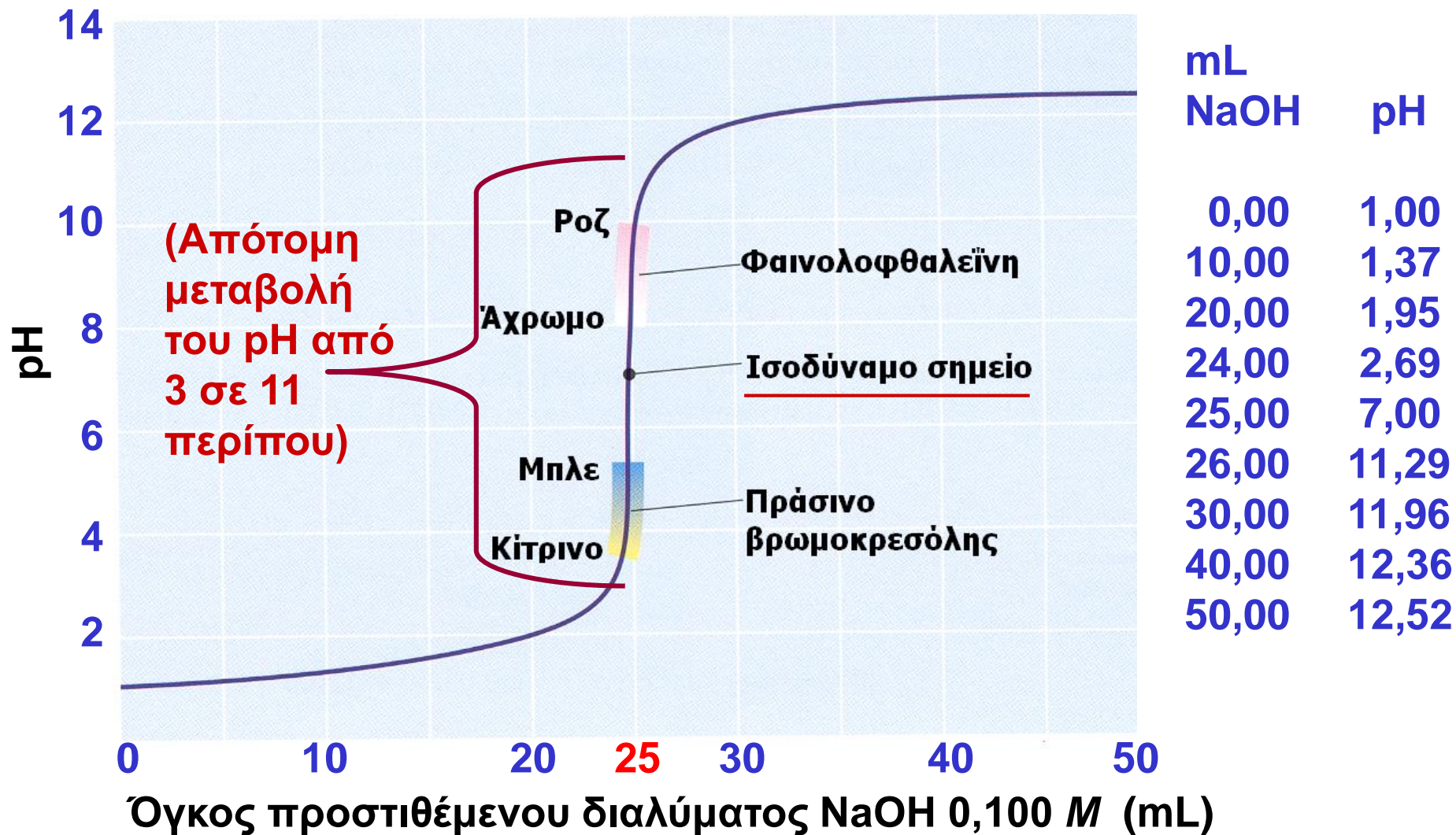


Λίγο πριν από το Ι.Σ., το διάλυμα γίνεται ροζ, όμως αλλάζει πάλι προς άχρωμο με ανακίνηση του διαλύματος.



Στο Ι.Σ., μία ανεπαίσθητη περίσσεια  $\text{OH}^-$  καθιστά το διάλυμα μονίμως ροζ.

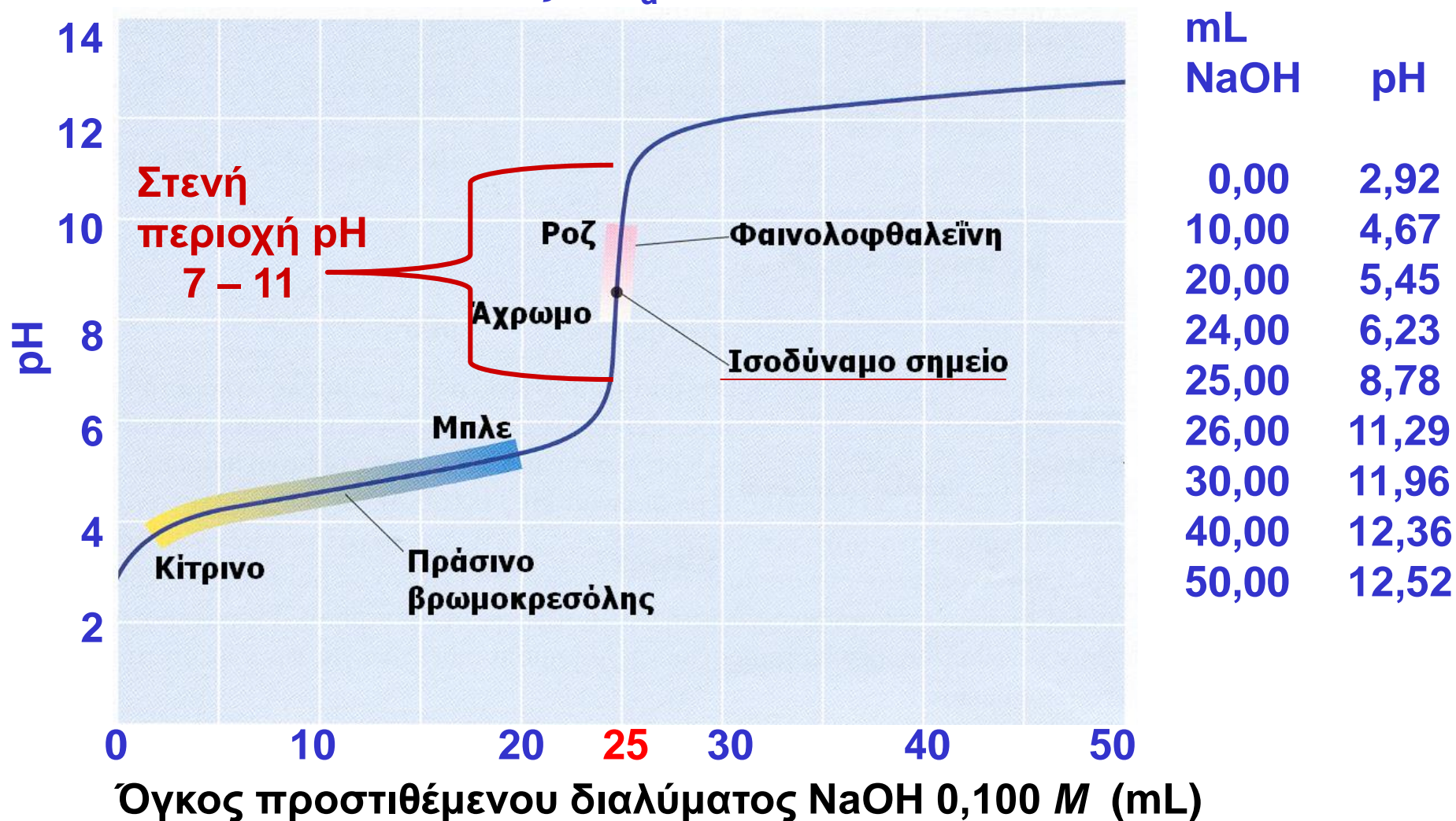
# Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση



Κάθε δείκτης που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH 3 έως 11 θεωρείται κατάλληλος.

# Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος ΗΑ με ισχυρή βάση

ΗΑ = νικοτινικό οξύ,  $K_a = 1,4 \times 10^{-5}$



Φαινολοφθαλεΐνη: κατάλληλος δείκτης

Πράσινο βρωμοκρεσόλης: ακατάλληλος δείκτης

## Άσκηση 8.7

Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

100,0 mL διαλύματος  $\text{HCOOH}$  0,015 *M* ογκομετρούνται με διάλυμα  $\text{KOH}$  0,025 *M*. Πόσα mL διαλύματος  $\text{KOH}$  απαιτούνται για να φθάσουμε στο ισοδύναμο σημείο; Υπολογίστε το pH:

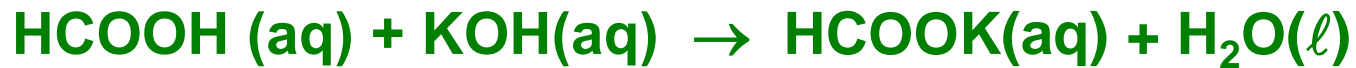
(α) Μετά την προσθήκη 20,0 mL  $\text{KOH}$

(β) Στο μισό της πορείας προς το ισοδύναμο σημείο

(γ) Στο ισοδύναμο σημείο

(δ) Από τον Πίνακα με τους δείκτες, επιλέξτε τον κατάλληλο γι' αυτή την ογκομέτρηση δείκτη.

## Άσκηση 8.7



Στο Ι.Σ.  $\Rightarrow$  mmol HCOOH(aq) = mmol KOH(aq) ή  $M_1 V_1 = M_2 V_2$   
[ $M_1, M_2$  οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις (σε mmol/mL) και  
 $V_1, V_2$  οι όγκοι των διαλυμάτων (σε mL) του HCOOH(aq) και  
του KOH(aq), αντίστοιχα].

$$V_2 = \frac{M_1 V_1}{M_2} = \frac{0,015 \text{ M} \times 100,0 \text{ mL}}{0,025 \text{ M}} = 60,0 \text{ mL} \Rightarrow V_{\text{KOH}} = 60,0 \text{ mL}$$





## Άσκηση 8.7

(α) Μετά την προσθήκη 20,0 mL KOH(aq)  $\Rightarrow V = 120$  mL

20,0 mL KOH περιέχουν  $(20,0 \text{ mL})(0,025 \text{ mmol/mL}) = 0,500 \text{ mmol}$  KOH και εξουδετερώνουν 0,500 mmol HCOOH, παράγοντας 0,500 mmol HCOOK.

Τα 100,0 mL HCOOH περιέχουν  $(100 \text{ mL})(0,015 \text{ mmol/mL}) = 1,50 \text{ mmol}$  HCOOH. Από αυτά αντιδρούν 0,500 mmol HCOOH, άρα απομένει 1,00 mmol HCOOH

$$\Rightarrow [\text{HCOOH}] = 1,00 \text{ mmol} / 120 \text{ mL} = 0,0083 \text{ M}$$

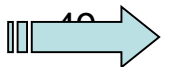
$$[\text{HCOOK}] = 0,500 \text{ mmol} / 120 \text{ mL} = 0,0042 \text{ M}$$

Διάλυμα ρυθμιστικό: pH από εξίσωση Henderson – Hasselbach

$$K_a (\text{HCOOH}) = 1,8 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{p}K_a = 3,74 \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCOOK}]}{[\text{HCOOH}]} = 3,74 + \log \frac{0,0042}{0,0083}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,74 - 0,30 = 3,44$$



## Άσκηση 8.7

(β) Στο μισό της πορείας προς το Ι.Σ.: όγκος διαλύματος  $V = 130 \text{ mL}$

$30,0 \text{ mL KOH}$  περιέχουν  $(30,0 \text{ mL})(0,025 \text{ mmol/mL}) = 0,750 \text{ mmol}$   
KOH και εξουδετερώνουν  $0,750 \text{ mmol HCOOH}$ , παράγοντας  $0,750 \text{ mmol HCOOK}$ .

$\Rightarrow \text{HCOOH}: 1,50 \text{ mmol} - 0,750 \text{ mmol} = 0,750 \text{ mmol} \Rightarrow$

και  $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOOK}] = 0,750 \text{ mmol} / 130 \text{ mL}$

Εξίσωση Henderson – Hasselbach

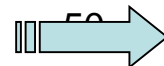
$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 = 3,74 + 0 \Rightarrow \text{pH} = 3,74$

(γ) Στο Ι.Σ. υπάρχει στο διάλυμα μόνο HCOOK το οποίο υδρολύεται:



σταθερά υδρολύσεως:  $K_h = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]}$

$$K_h = K_w / K_a = (1,0 \times 10^{-14}) / 1,8 \times 10^{-4} = 5,56 \times 10^{-11}$$



## Άσκηση 8.7

Στο Ι.Σ. έχουμε 1,50 mmol HCOOK σε 160 mL διαλύματος.

$$\Rightarrow [\text{HCOOK}] = 1,50 \text{ mmol} / 160 \text{ mL} = 0,0094 \text{ M}$$

Αν θέσουμε  $[\text{HCOOH}] = [\text{OH}^-] = x$ , τότε  $[\text{HCOO}^-] = 0,0094 - x$

Με αντικατάσταση των συγκεντρώσεων στην έκφραση της  $K_h$  λαμβάνουμε:

$$\frac{x^2}{0,0094 - x} = 5,56 \times 10^{-11}$$

$$\Rightarrow x = 7,23 \times 10^{-7} \text{ (προσεγγιστική τιμή)}$$

$$x = [\text{OH}^-] \Rightarrow \text{pOH} = -\log(7,23 \times 10^{-7}) = 6,14 \Rightarrow \text{pH} = 7,86$$

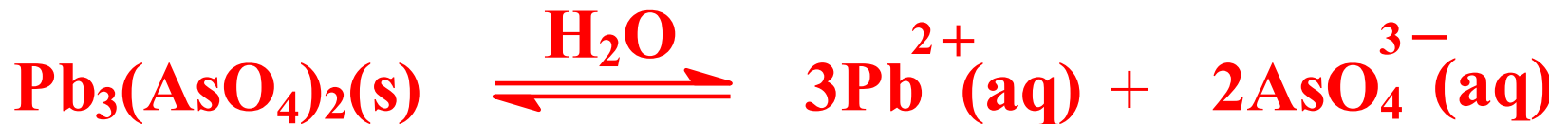
(δ) Κατάλληλος δείκτης κρίνεται το ηλιοτρόπιο διότι στην περιοχή pH αλλαγής χρώματος 5,0 – 8,0 εμπεριέχεται το pH 7,86 που έχουμε στο ισοδύναμο σημείο.

# Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$K_{sp}$  = σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας είναι η σταθερά της ισορροπίας που αποκαθίσταται μεταξύ της στερεάς ένωσης και των ιόντων της σε κορεσμένο διάλυμα.



αρσενικικός μόλυβδος(II)

$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}]^3[\text{AsO}_4^{3-}]^2$$

# Σχέση διαλυτότητας και $K_{sp}$

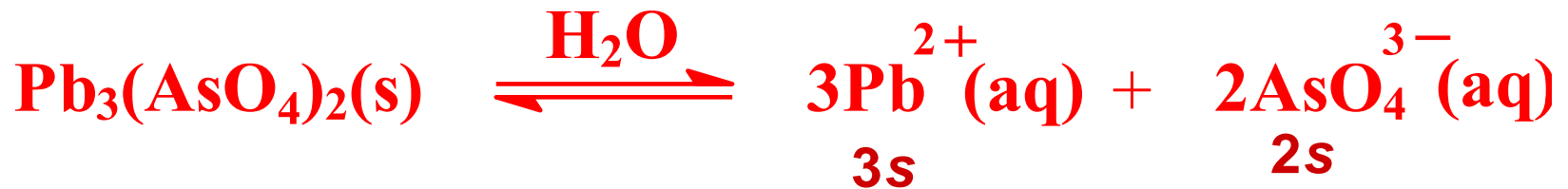
Διαλυτότητα  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  0,0061 g / L διαλύματος (25°C)

Γραμμομοριακή διαλυτότητα  $\text{CaC}_2\text{O}_4$

$s = 4,8 \times 10^{-5}$  mol / L διαλύματος (25°C)



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s \times s = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_{sp}}$$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}]^3[\text{AsO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108s^5 \Rightarrow s = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108}}$$

# Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα s

## 1. Επίδραση κοινού ιόντος



Προσθήκη  $\text{CaCl}_2$  ( $\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ )

$\text{Ca}^{2+} =$  κοινό ιόν

ή προσθήκη  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} =$  κοινό ιόν



Αρχή Le Chatelier  $\Rightarrow$  Ελάττωση της διαλυτότητας του  $\text{CaC}_2\text{O}_4$

## 2. Επίδραση μη κοινού ιόντος (φαινόμενο άλατος)

Προσθήκη  $\text{NaCl}$  ( $\rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ )

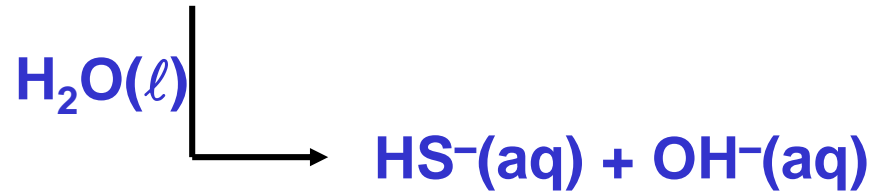


Έλξεις από τα «ξένα» ιόντα, παρεμπόδιση κίνησης ιόντων, μείωση ταχύτητας απόθεσης

$\Rightarrow$  αύξηση της διαλυτότητας του  $\text{CaC}_2\text{O}_4$

# Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα $s$

## 3. Επίδραση υδρολύσεως



⇒ αύξηση της διαλυτότητας

## 4. Σχηματισμός συμπλόκων

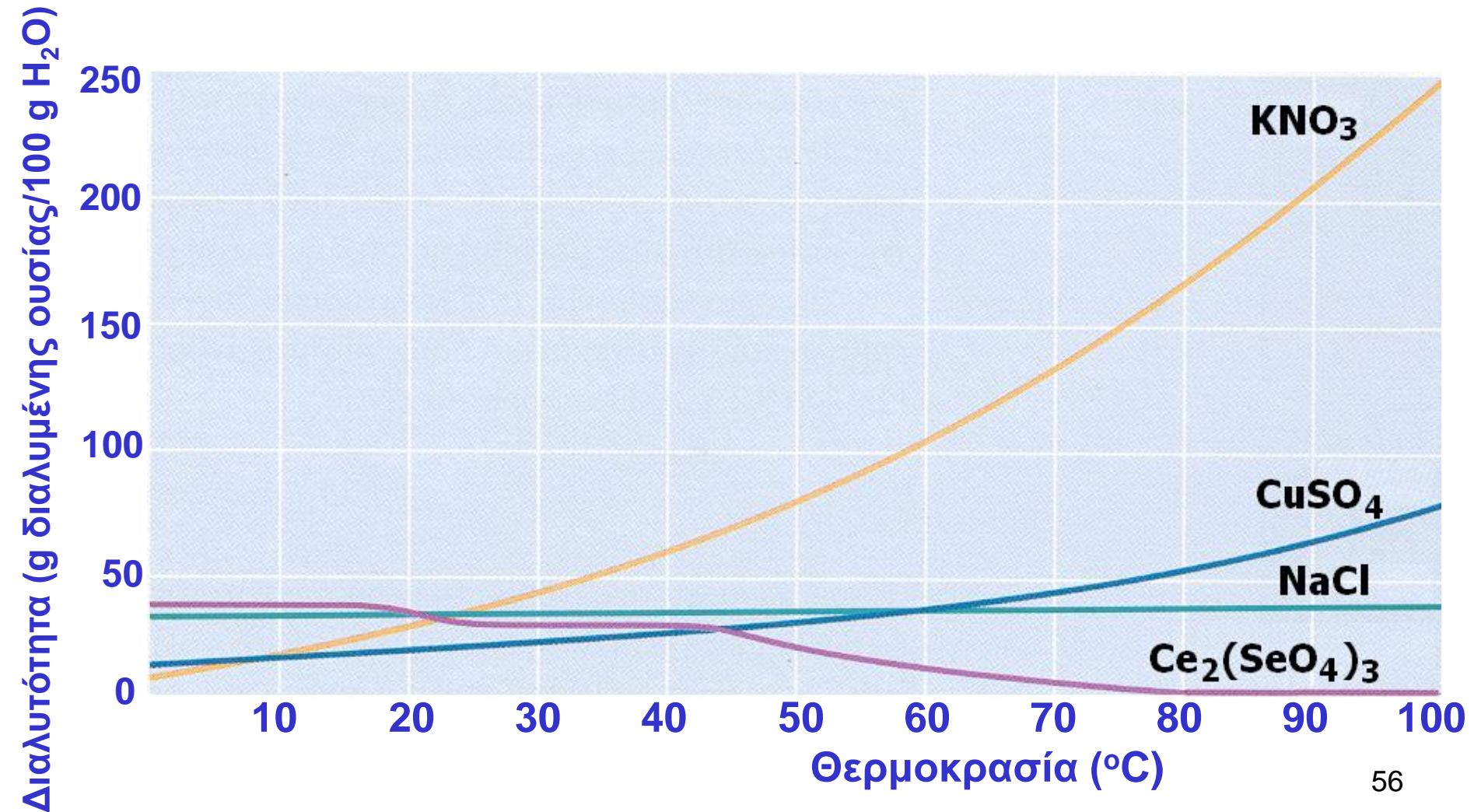


⇒ αύξηση της διαλυτότητας

# Παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητα $s$

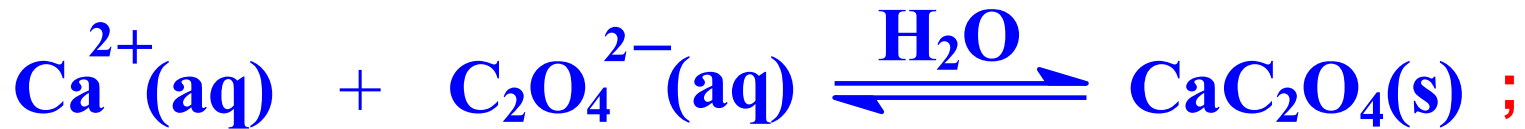
## 5. Επίδραση της θερμοκρασίας

⇒ αύξηση της διαλυτότητας (συνήθως)





# Το κριτήριο καθιζήσεως



Γινόμενο ιόντων  $Q = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

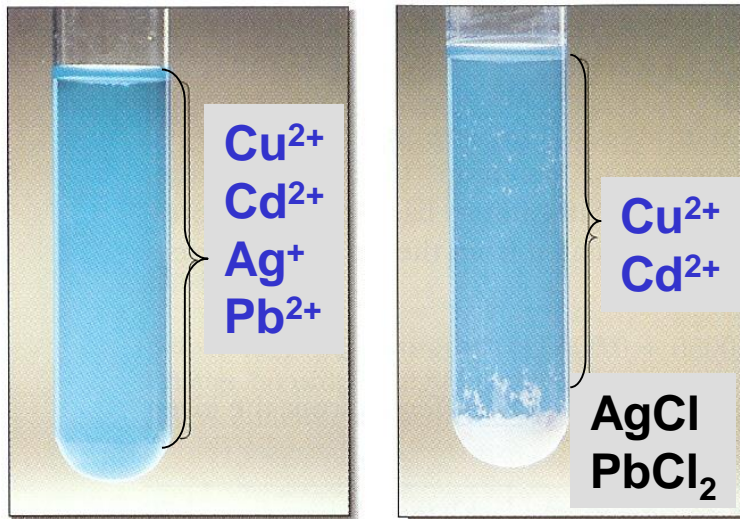
(όχι κατ' ανάγκη συγκεντρώσεις ισορροπίας, συνήθως αρχικές συγκεντρώσεις)

1. Αν  $Q > K_{sp} \Rightarrow$  διάλυμα υπέρκορο, ισορροπία προς τα δεξιά, σχηματίζεται ίζημα

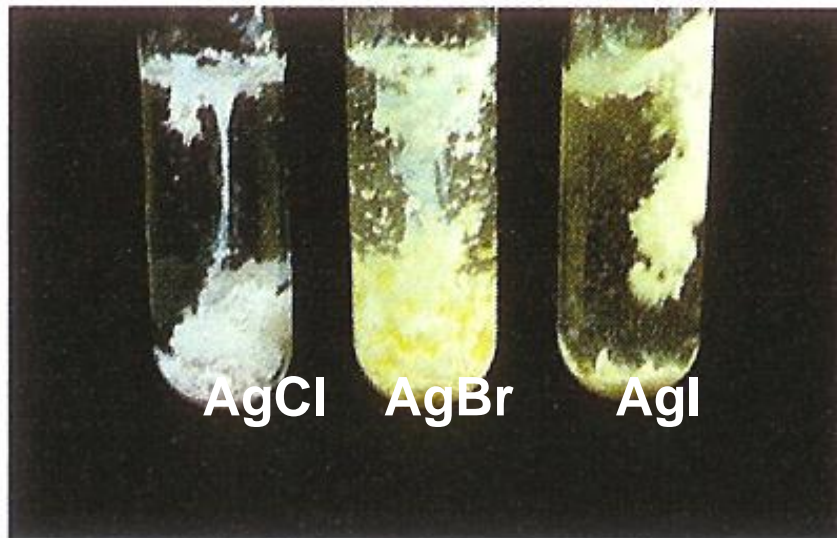
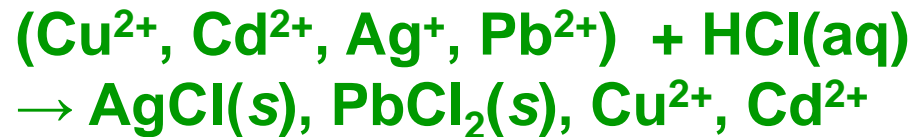
2. Αν  $Q = K_{sp} \Rightarrow$  διάλυμα κορεσμένο (σε ισορροπία), δεν σχηματίζεται ίζημα

3. Αν  $Q < K_{sp} \Rightarrow$  διάλυμα ακόρεστο, ισορροπία προς τα αριστερά, δεν σχηματίζεται ίζημα

# Εφαρμογές του γινομένου διαλυτότητας



(α) Διαχωρισμός ιόντων λόγω διαφοράς διαλυτότητας

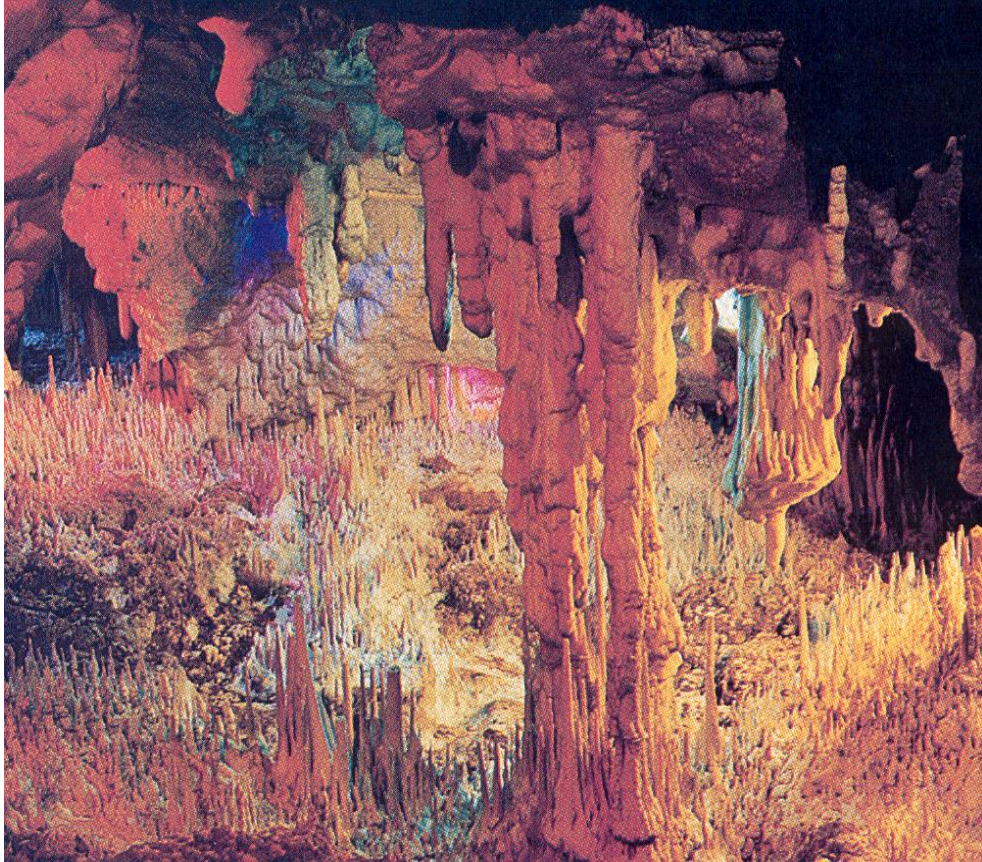


(β) Κλασματική καθίζηση

Αν σε διάλυμα ιόντων  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  και  $\text{I}^-$  προστίθεται αργά  $\text{AgNO}_3$ , πρώτα καθιζάνει το  $\text{AgI}$ , μετά το  $\text{AgBr}$  και τέλος το  $\text{AgCl}$ .

# Σταλακτίτες και σταλαγμίτες

## Ένα θαύμα της φύσης



### Ασβεστολιθικό σπήλαιο

Τέτοια σπήλαια σχηματίζονται από τη δράση όξινου υπόγειου νερού πάνω σε ασβεστολιθικά πετρώματα. Οι σταλακτίτες και σταλαγμίτες δημιουργούνται μέσα στα σπήλαια από την επανακαθίζηση ανθρακικού ασβεστίου, καθώς το διοξείδιο του άνθρακα του διαλύματος διαφεύγει στον περιβάλλοντα αέρα.

όξινο νερό



Αρχή Le Chatelier !!!

# Άσκηση 8.8

Υπολογισμός της διαλυτότητας δυσδιάλυτου άλατος απουσία και παρουσία κοινού ιόντος

(α) Υπολογίστε τη γραμμομοριακή διαλυτότητα του φθοριδίου του βαρίου,  $\text{BaF}_2$ , σε νερό στους  $25^\circ\text{C}$ .

Η  $K_{sp}$  του  $\text{BaF}_2$  σε αυτή τη θερμοκρασία είναι  $1,0 \times 10^{-6}$ .

(β) Πόση είναι η γραμμομοριακή διαλυτότητα του φθοριδίου του βαρίου σε  $\text{NaF}$   $0,15 \text{ M}$  στους  $25^\circ\text{C}$ ;

Συγκρίνετε αυτή τη διαλυτότητα με εκείνη του  $\text{BaF}_2$  σε καθαρό νερό.

## Άσκηση 8.8

(α) Εξίσωση ισορροπίας:



Για κάθε mol  $\text{BaF}_2$  που διαλύεται, εμφανίζονται στο διάλυμα ένα mole ιόντων  $\text{Ba}^{2+}$  και δύο moles ιόντων  $\text{F}^{-}$ .

⇒ αν  $s$  η γραμμομοριακή διαλυτότητα του  $\text{BaF}_2$

⇒  $[\text{Ba}^{2+}] = s$  και  $[\text{F}^{-}] = 2s$

⇒  $(s)(2s)^2 = 4s^3 = 1,0 \times 10^{-6}$

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{1,0 \times 10^{-6}}{4}} = 6,3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

## Άσκηση 8.8

(β) Αρχικά, πριν ξεκινήσει η διάλυση του  $\text{BaF}_2$ , το διάλυμα περιέχει  $0,15 \text{ M F}^-$ . Στη θέση ισορροπίας, έχουν διαλυθεί  $x \text{ mol}$  στερεού  $\text{BaF}_2$ , παρέχοντας  $x \text{ mol Ba}^{2+}$  και  $2x \text{ mol F}^-$ .

Καταστρώνουμε τον πίνακα με τις συγκεντρώσεις.

Συγκεντρώσεις (M)	$\text{BaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$	
Αρχικές	0	0,15
Μεταβολές	+x	+2x
Ισορροπία	x	0,15 + 2x

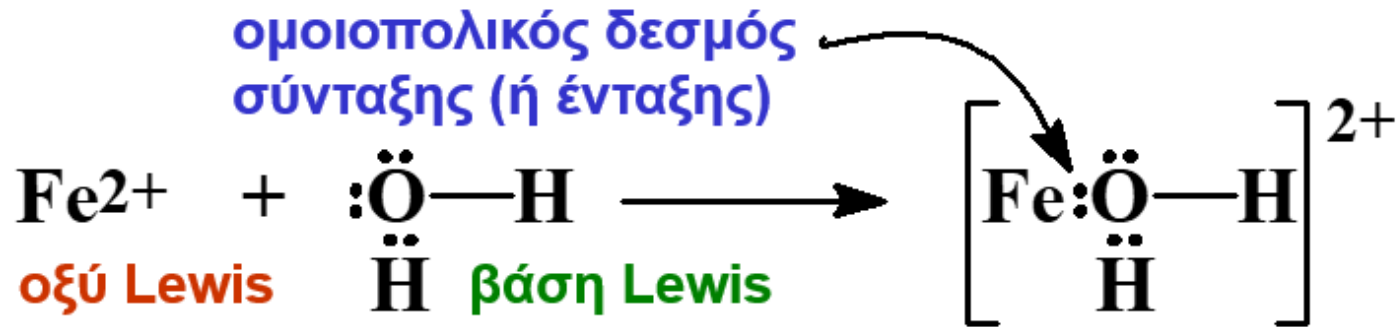
$$[\text{Ba}^{2+}][\text{F}^-]^2 = K_{sp} \Rightarrow (x)(0,15 + 2x)^2 = 1,0 \times 10^{-6}$$

Θεωρώντας το  $x$  πολύ μικρό σε σχέση με το  $0,15$ , λαμβάνουμε  $(x)(0,15)^2 \cong 1,0 \times 10^{-6}$

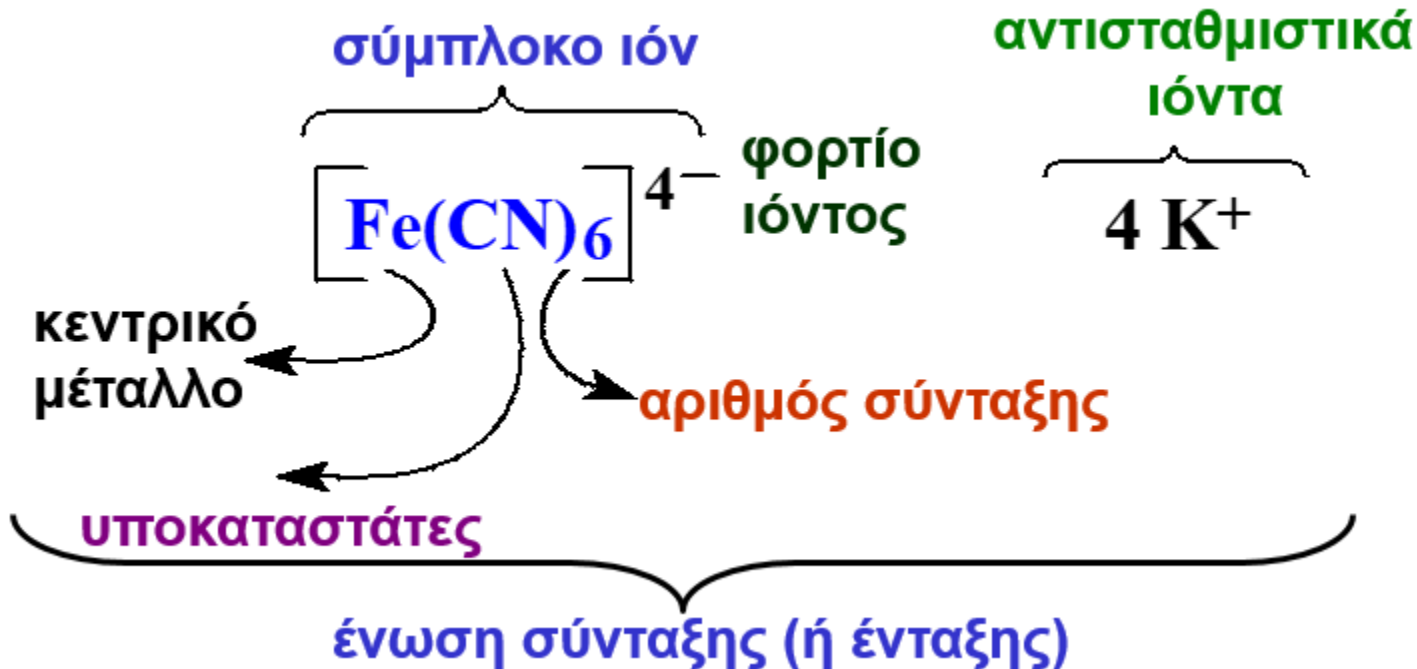
$$\Rightarrow x = \frac{1,0 \times 10^{-6}}{0,15^2} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

!!! Η διαλυτότητα του  $\text{BaF}_2$  σε  $\text{NaF } 0,15 \text{ M}$  είναι  $4,4 \times 10^{-5} \text{ M}$ , σημαντικά μικρότερη από ό,τι σε καθαρό νερό ( $6,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

# Σχηματισμός συμπλόκων



Ο σχηματισμός συμπλόκου ως αντίδραση οξέος-βάσεως κατά Lewis



Βασικοί ορισμοί στο παράδειγμα του συμπλόκου ανιόντος  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

# Ισορροπίες που περιλαμβάνουν σύμπλοκα ιόντα



Σταθερά σχηματισμού  
ή σταθερά σταθερότητας

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,6 \times 10^7$$

Σταθερά ασταθείας  $K_{inst} = \frac{1}{K_f} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = 6,2 \times 10^{-8}$

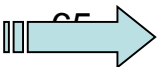




# Άσκηση 8.9

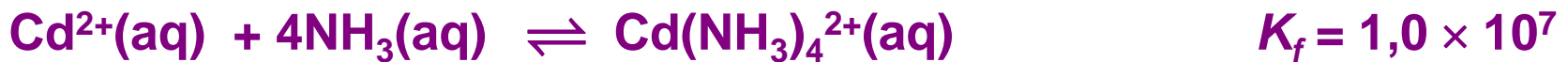
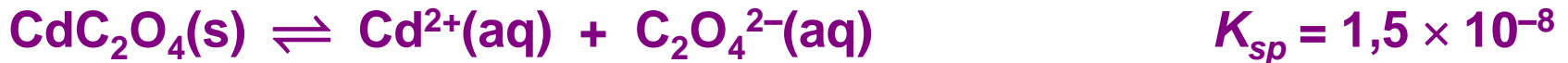
Υπολογισμός της διαλυτότητας μιας δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης σε διάλυμα του συμπλόκου ιόντος

Πόση είναι η γραμμομοριακή διαλυτότητα του  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  σε  $\text{NH}_3$   $0,10 \text{ M}$ ;  
Δίνονται:  $K_{sp}(\text{CdC}_2\text{O}_4) = 1,5 \times 10^{-8}$  και  $K_f[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 1,0 \times 10^7$

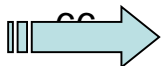


## Άσκηση 8.9

Προσθέτουμε τις ισορροπίες διαλυτότητας και συμπλόκου ιόντος για να έχουμε την αντίδραση διάλυσης του  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  και υπολογίζουμε την  $K$  από το γινόμενο των  $K_{sp}$  και  $K_f$ :



$$K = K_{sp}K_f = (1,5 \times 10^{-8})(1,0 \times 10^7) = 0,15$$



## Άσκηση 8.9

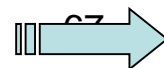
Καταστρώνουμε τον πίνακα με τις συγκεντρώσεις. Η αρχική συγκέντρωση της  $\text{NH}_3$  είναι  $0,10 \text{ M}$ , ενώ η άγνωστη συγκέντρωση του  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  τίθεται ίση με  $x$ .

Συγκεντρ. (M)	$\text{CdC}_2\text{O}_4(\text{s})$	$+ 4\text{NH}_3(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	$+ \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$
Αρχικές		0,10		0	0
Μεταβολές		-4x		+x	+x
Ισοροπία		0,10 - 4x		x	x

Αντικαθιστούμε στην εξίσωση της σταθεράς ισοροπίας  $K$ :

$$K = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{NH}_3]^4} = \frac{x^2}{(0,10 - 4x)^4} = 0,15$$

$$\Rightarrow \frac{x}{(0,10 - 4x)^2} = 0,387$$



## Άσκηση 8.9

$$\Rightarrow 16x^2 - 3,38x + 0,010 = 0$$

Λύνουμε την τελευταία εξίσωση ως προς  $x$ :

$$\Rightarrow x = \frac{3,38 \pm \sqrt{(-3,38)^2 - (4 \times 16 \times 0,010)}}{2 \times 16}$$

Από τις δύο ρίζες,  $x = 0,208$  και  $x = 3,00 \times 10^{-4} M$ , η πρώτη τιμή είναι μεγαλύτερη από το 0,10 και απορρίπτεται.

$$\Rightarrow \text{γραμμομοριακή διαλυτότητα } \text{CdC}_2\text{O}_4 = 3,0 \times 10^{-4} M$$