

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

---

# ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 9: Ισορροπία μονοπρωτικών & πολυπρωτικών οξέων-βάσεων

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

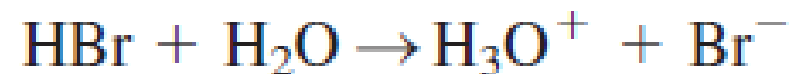
*Αναπληρωτής Καθηγητής*



© 2019 - 2020

## 1. Ισχυρά οξέα και βάσεις

Για να υπολογιστεί το pH ενός διαλύματος 0.10 M HBr, λαμβάνεται η αντίδραση:



Η αντίδραση είναι πλήρης, επειδή το HBr είναι ισχυρό οξύ. Το pH του διαλύματος θα είναι:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0.10) = 1.00$$

# 1. Ισχυρά οξέα και βάσεις

Ομοίως, το pH ενός διαλύματος 0.10 M KOH (ισχυρή βάση) θα είναι, λαμβάνοντας υπόψη και ότι  $[OH^-] = 0.10 \text{ M}$ ,  $K_w = [H^+][OH^-]$ :

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ M}$$
$$pH = -\log[H^+] = 13.00$$

Μια γενική χρήσιμη σχέση είναι:

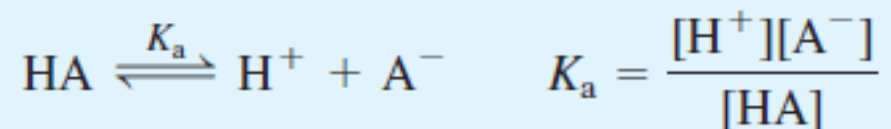
*Relation between pH  
and pOH:*

$$pH + pOH = -\log K_w = 14.00 \text{ at } 25^\circ\text{C}$$

## 2. Ασθενή οξέα και βάσεις

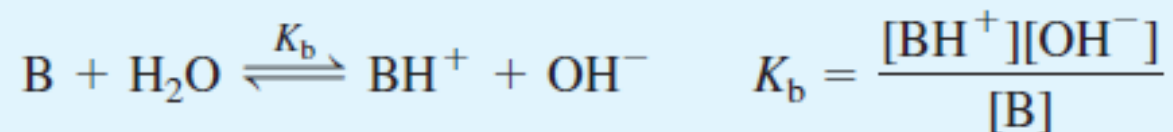
Η σταθερά διάστασης οξέος,  $K_a$ , για ένα οξύ HA είναι:

*Weak-acid  
equilibrium:*



Εφόσον το οξύ είναι ασθενές, η αντίδραση δεν είναι πλήρης. Για μια βάση B, η σταθερά υδρόλυσης της βάσης  $K_b$ , είναι:

*Weak-base  
equilibrium:*



Εφόσον η βάση είναι ασθενής, ούτε αυτή η αντίδραση είναι πλήρης.

### 3. Ισορροπία ασθενούς οξέος

#### Τυπική περίπτωση ασθενούς οξέος

Για να υπολογιστεί το pH ενός διαλύματος ασθενούς οξέος HA, λαμβάνεται υπόψη η τυπική (formal) συγκέντρωσή του και η τιμή της  $K_a$ :



Charge balance: 
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

Mass balance: 
$$F = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

Equilibrium expressions: 
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

Για οποιοδήποτε ασθενές οξύ, η  $[\text{H}^+]$  από το HA θα είναι πολύ μεγαλύτερη απ' αυτήν των  $[\text{H}^+]$  του  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3. Ισορροπία ασθενούς οξέος

#### Τυπική περίπτωση ασθενούς οξέος

Όταν το HA δίσταται, παράγει A<sup>-</sup>. Όταν το H<sub>2</sub>O δίσταται, παράγει OH<sup>-</sup>. Αν η διάσταση του HA είναι πολύ μεγαλύτερη από την διάσταση του H<sub>2</sub>O, τότε [A<sup>-</sup>] >> [OH<sup>-</sup>], και το ισοζύγιο φορτίου γίνεται:

$$[H^+] \approx [A^-]$$

Αν υποτεθεί ότι [H<sup>+</sup>] = x, τότε [A<sup>-</sup>] είναι ίσο με x. Από το ισοζύγιο μάζας προκύπτει ότι [HA] = F - [A<sup>-</sup>] = F - x. Αν τοποθετηθούν αυτές οι σχέσεις στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας, λαμβάνεται:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(x)}{F - x}$$

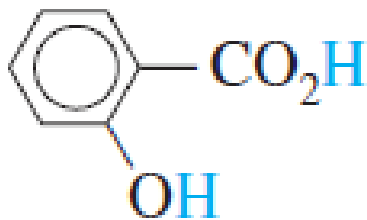
### 3. Ισορροπία ασθενούς οξέος

#### Τυπική περίπτωση ασθενούς οξέος

Θέτοντας ως  $F = 0.0500 \text{ M}$  και  $K_a = 1.07 \times 10^{-3}$  για το ο-υδροξυβενζοϊκό οξύ, μπορεί να υπολογιστεί το pH:

$$\frac{x^2}{0.0500 - x} = 1.07 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log x = 2.17$$



## 4. Ισορροπία ασθενούς βάσεως

Η διαχείριση μιας ασθενούς βάσης είναι σχεδόν ίδια:



Υποτίθεται ότι σχεδόν όλο το  $\text{OH}^-$  προέρχεται από την αντίδραση  $\text{B} + \text{H}_2\text{O}$ , και ελάχιστο από την διάσταση του  $\text{H}_2\text{O}$ . Θέτοντας  $[\text{OH}^-] = x$ , πρέπει να τεθεί και  $[\text{BH}^+] = x$ , επειδή ένα  $\text{BH}^+$  παράγεται για κάθε  $\text{OH}^-$ . Χρησιμοποιώντας την τυπική συγκέντρωση της βάσης  $F (= [\text{B}] + [\text{BH}^+])$ , λαμβάνεται:

$$[\text{B}] = F - [\text{BH}^+] = F - x$$

Plugging these values into the  $K_b$  equilibrium expression, we get

Equation for weak base:

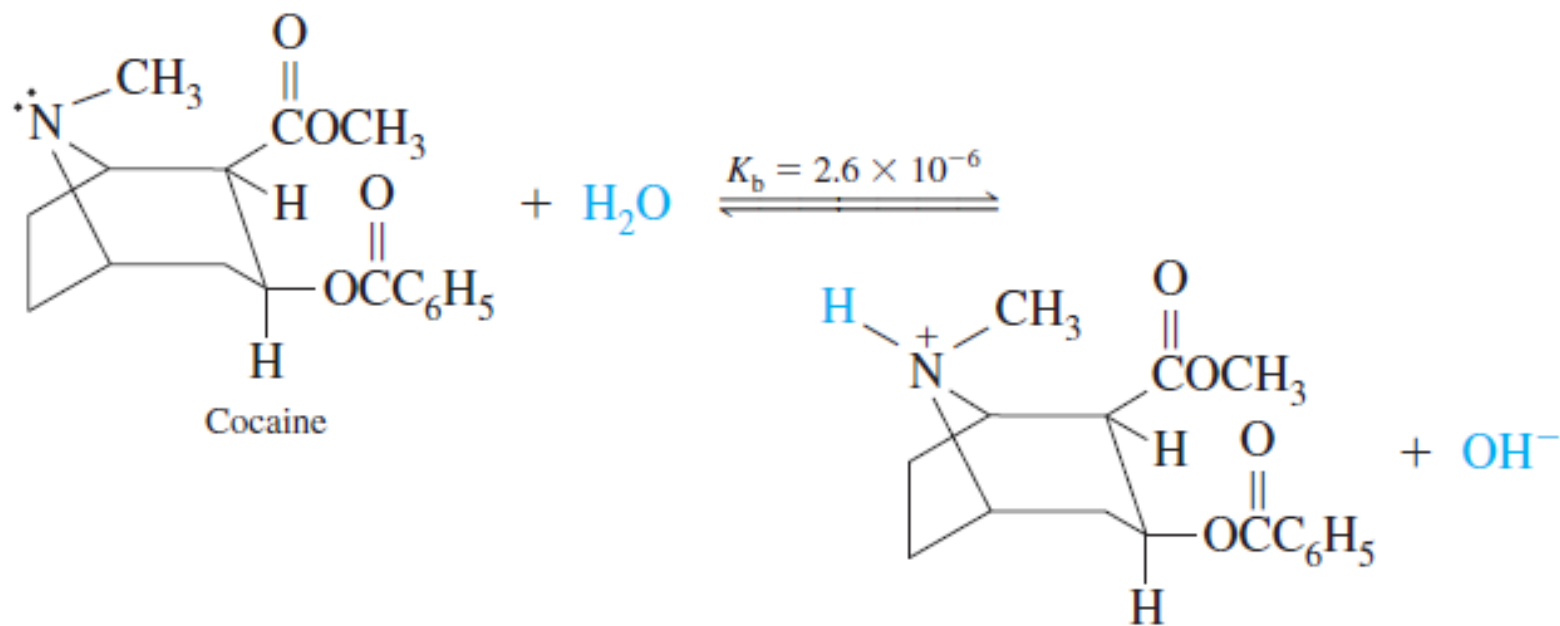
$$\frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{x^2}{F - x} = K_b$$



## 4. Ισορροπία ασθενούς βάσεως

### Τυπική περίπτωση ασθενούς βάσεως

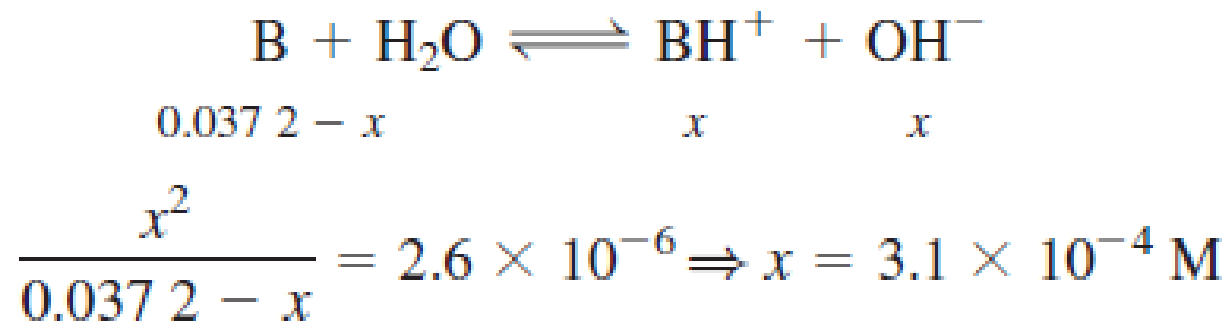
Λαμβάνεται η οργανική ασθενής βάση κοκαΐνη:



## 4. Ισορροπία ασθενούς βάσεως

### Τυπική περίπτωση ασθενούς βάσεως

Αν η τυπική συγκέντρωσή της είναι 0.0372 M, τότε ισχύει:



Because  $x = [\text{OH}^-]$ , we can write

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}/3.1 \times 10^{-4} = 3.2 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 10.49$$

## 5. Ρυθμιστικά διαλύματα (buffers)

Ένα ρυθμισμένο διάλυμα αντιστέκεται σε μεταβολές pH όταν προστίθενται οξέα ή βάσεις ή όταν γίνεται αραίωση.

Το ρυθμιστικό διάλυμα είναι ένα μίγμα ενός οξέος και της συζυγούς βάσης του.

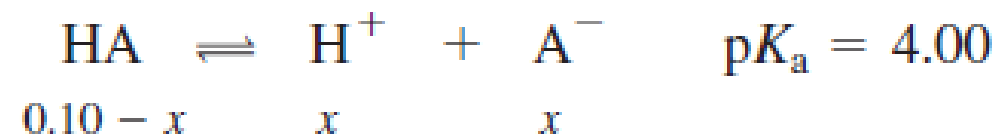
Πρέπει να υπάρχουν συγκρίσιμες ποσότητες του οξέος και της συζυγούς βάσης (εντός ενός παράγοντα 10), έτσι ώστε ν' ασκείται σημαντική ρύθμιση του pH.

## 5. Ρυθμιστικά διαλύματα (buffers)

### Ανάμιξη ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης του

Αν αναμιχθούν A moles ενός ασθενούς οξέος με B moles της συζυγούς του βάσης, τα moles του οξέος παραμένουν περίπου A και τα moles της βάσης περίπου B. Δεν συμβαίνει αντίδραση σε μεγάλη έκταση, έτσι ώστε να μεταβάλλει τις συγκεντρώσεις τους.

Για να γίνει κατανοητό αυτό, λαμβάνεται υπόψη ένα οξύ με  $pK_a = 4.00$ . Το κλάσμα του οξέος που δίσταται σ' ένα διάλυμα οξέος, HA, με συγκέντρωση 0.10 M, είναι:



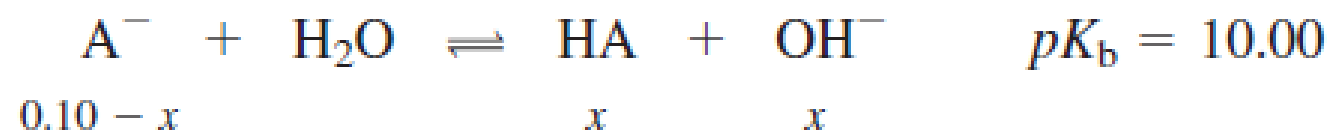
Υπό αυτές τις συνθήκες, το οξύ δίσταται μόνο κατά 3.1%.

$$\frac{x^2}{F - x} = K_a \Rightarrow x = 3.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Fraction of dissociation} = \alpha = \frac{x}{F} = 0.031$$

## 5. Ρυθμιστικά διαλύματα (buffers)

Σ' ένα διάλυμα συζυγούς βάσης του HA, με συγκέντρωση 0.10 M, και  $pK_b = 10.00$ , ισχύει



$$\frac{x^2}{F - x} = K_b \Rightarrow x = 3.2 \times 10^{-6}$$

$$\text{Fraction of association} = \alpha = \frac{x}{F} = 3.2 \times 10^{-5}$$

Το HA διίσταται πολύ λίγο και προσθήκη επιπλέον  $A^-$  στο διάλυμα μειώνει ακόμα περισσότερο την διάσταση του HA. Ομοίως, το  $A^-$  δεν αντιδρά σε μεγάλη έκταση με το νερό, και προσθήκη επιπλέον HA περιορίζει ακόμα περισσότερο την αντίδραση.

Αν 0.050 mol  $A^-$  και 0.036 mol HA προστεθούν σε νερό, θα υπάρχουν περίπου 0.050 mol  $A^-$  και 0.036 mol HA στο διάλυμα, σε ισορροπία.

## 6. Η εξίσωση Henderson-Hasselbalch

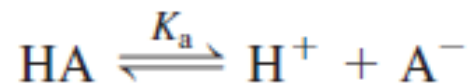
Η πλέον σημαντική εξίσωση για τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι η εξίσωση Henderson-Hasselbalch, η οποία αντιπροσωπεύει αναδιευθέτηση της έκφρασης ισορροπίας  $K_a$ :

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

$$\log K_a = \log \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \log[H^+] + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\underbrace{-\log[H^+]}_{\text{pH}} = \underbrace{-\log K_a}_{\text{p}K_a} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

*Henderson-Hasselbalch  
equation for an acid:*



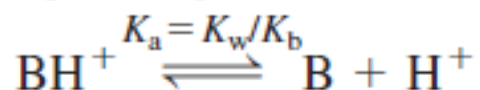
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

## 6. Η εξίσωση Henderson-Hasselbalch

Η εξίσωση Henderson-Hasselbalch υπολογίζει το pH ενός διαλύματος, εφόσον είναι γνωστός ο λόγος των συγκεντρώσεων του συζυγούς οξέος και βάσης, και η  $pK_a$  του οξέος.

Αν ένα διάλυμα παραχθεί από μια ασθενή βάση B και το συζυγές της οξύ, η ανάλογη εξίσωση είναι:

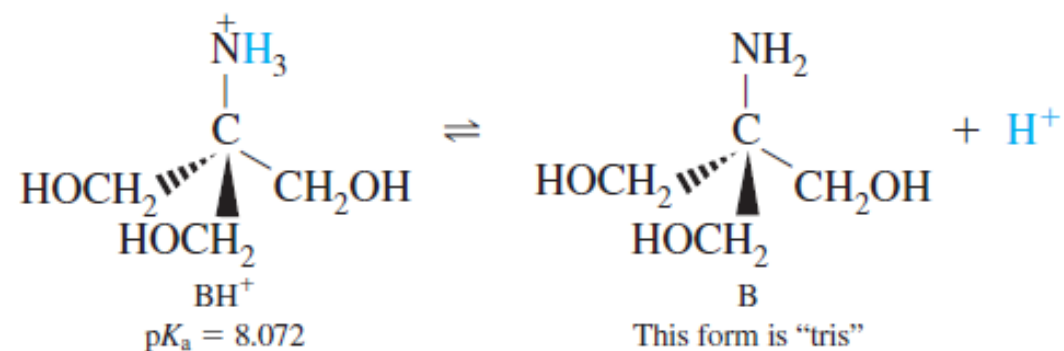
*Henderson-Hasselbalch  
equation for a base:*



$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

$pK_a$  applies to  
this acid

Όπου  $pK_a$  είναι η σταθερά διάστασης του ασθενούς οξέος  $BH^+$ .



In Appendix G, we find  $pK_a = 8.072$  for the conjugate acid of tris. An example of a salt containing the  $\text{BH}^+$  cation is tris hydrochloride, which is  $\text{BH}^+\text{Cl}^-$ . When  $\text{BH}^+\text{Cl}^-$  is dissolved in water, it dissociates to  $\text{BH}^+$  and  $\text{Cl}^-$ .

### EXAMPLE A Buffer Solution

Find the pH of a 1.00-L aqueous solution prepared with 12.43 g of tris (FM 121.135) plus 4.67 g of tris hydrochloride (FM 157.596).

**Solution** The concentrations of B and  $\text{BH}^+$  added to the solution are

$$[\text{B}] = \frac{12.43 \text{ g/L}}{121.135 \text{ g/mol}} = 0.1026 \text{ M} \quad [\text{BH}^+] = \frac{4.67 \text{ g/L}}{157.596 \text{ g/mol}} = 0.0296 \text{ M}$$

Assuming that what we mixed stays in the same form, we plug these concentrations into the Henderson-Hasselbalch equation to find the pH:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8.072 + \log \frac{0.1026}{0.0296} = 8.61$$



**EXAMPLE** Effect of Adding Acid to a Buffer

If we add 12.0 mL of 1.00 M HCl to the solution in the previous example, what will be the new pH?

**Solution** The key is to realize that, *when a strong acid is added to a weak base, they react completely to give BH<sup>+</sup>* (Box 9-3). We are adding 12.0 mL of 1.00 M HCl, which contains  $(0.012\ 0\ \text{L})(1.00\ \text{mol/L}) = 0.012\ 0\ \text{mol}$  of H<sup>+</sup>. This much H<sup>+</sup> consumes 0.012 0 mol of B to create 0.012 0 mol of BH<sup>+</sup>:

	B Tris	+	H <sup>+</sup> From HCl	→	BH <sup>+</sup>	
Initial moles	0.102 6		0.012 0		0.029 6	
Final moles	0.090 6		—		0.041 6	
	$\underbrace{\hspace{10em}}_{(0.102\ 6 - 0.012\ 0)}$				$\underbrace{\hspace{10em}}_{(0.029\ 6 + 0.012\ 0)}$	

Information in the table allows us to calculate the pH:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{\text{moles of B}}{\text{moles of BH}^+} \\ &= 8.072 + \log \frac{0.090\ 6}{0.041\ 6} = 8.41 \end{aligned}$$

## 7. Ρυθμιστική ικανότητα (buffer capacity)

Η **ρυθμιστική ικανότητα**,  $\beta$ , είναι ένα μέτρο της ικανότητας ενός διαλύματος ν' αντιστέκεται στις μεταβολές του pH, όταν ένα ισχυρό οξύ ή μια ισχυρή βάση προστίθεται στο διάλυμα. Η ρυθμιστική ικανότητα ορίζεται ως:

$$\text{Buffer capacity: } \beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH}$$

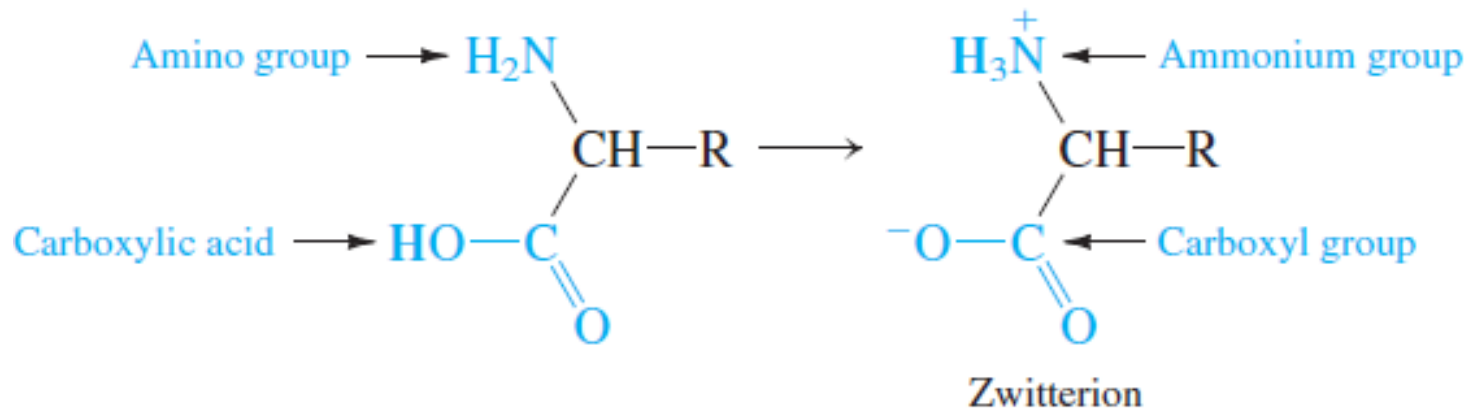
Όπου  $C_a$  ή  $C_b$  είναι ο αριθμός των moles του ισχυρού οξέος και της ισχυρής βάσεως ανά L, που απαιτείται για να παράξει μεταβολή μιας μονάδας στο pH. Όσο μεγαλύτερη η ρυθμιστική ικανότητα, τόσο πιο ανθεκτικό είναι το διάλυμα στις μεταβολές pH.

Για την επιλογή ενός ρυθμιστικού, αναζητείται κάποιο που να έχει  $pK_a$  όσο το δυνατόν εγγύτερα στο επιθυμητό pH. Το χρήσιμο εύρος pH ενός ρυθμιστικού είναι συνήθως  $pK_a \pm 1$  μονάδα pH. Εκτός αυτού του εύρους, δεν υπάρχει είτε αρκετό ασθενές οξύ είτε αρκετή ασθενής βάση για ν' αντιδράσει με την προστιθέμενη βάση ή οξύ.

Η ρυθμιστική ικανότητα μπορεί ν' αυξηθεί αυξάνοντας την συγκέντρωση του ρυθμιστικού.

## 8. Διπρωτικά οξέα και βάσεις

Τα αμινοξέα έχουν μία όξινη καρβοξυλομάδα και μια βασική αμινομάδα. Η καρβοξυλομάδα είναι ισχυρότερο οξύ από την αμινομάδα, κι έτσι η μη-ιονισμένη μορφή αναδιατάσσεται αυθόρμητα σε αμφιτεριόν (zwitterion), το οποίο έχει αμφότερες θετικές και αρνητικές θέσεις:

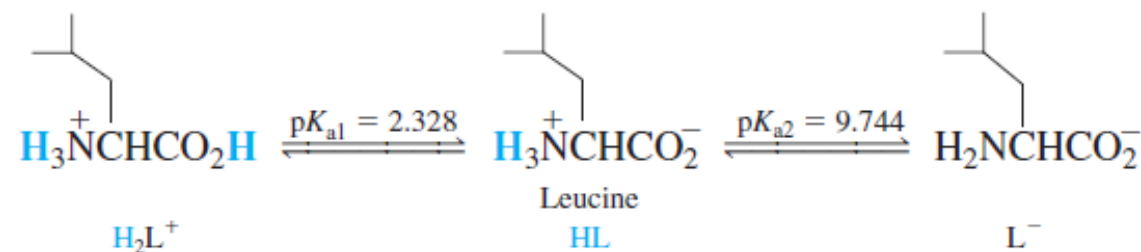


Σε χαμηλό pH, αμφότερες η αμινομάδα και οι καρβοξυλομάδα είναι πρωτονιωμένες. Σε υψηλότερα pH, καμιά ομάδα δεν είναι πρωτονιωμένη.

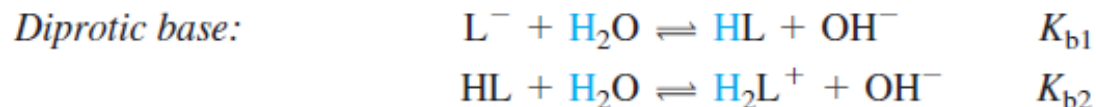
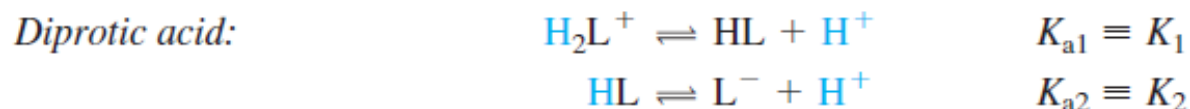
## 8. Διπρωτικά οξέα και βάσεις

Τα αμφιτεριόντα σταθεροποιούνται σε διάλυμα μέσω αλληλοεπιδράσεων των  $-\text{NH}_3^+$  και  $-\text{CO}_2^-$  με νερό. Επίσης, το αμφιτεριόν είναι η σταθερή μορφή του αμινοξέος σε στερεή κατάσταση, όπου υπάρχει δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ  $-\text{NH}_3^+$  και  $-\text{CO}_2^-$  γειτονικών μορίων.

Λαμβάνεται ως παράδειγμα το αμινοξύ λευκίνη:



The equilibrium constants refer to the following reactions:



Recall that the relations between the acid and base equilibrium constants are

Relations between  
 $K_{\text{a}}$  and  $K_{\text{b}}$ :

$$K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{b}2} = K_{\text{w}}$$

$$K_{\text{a}2} \cdot K_{\text{b}1} = K_{\text{w}}$$

## 8. Διπρωτικά οξέα και βάσεις

Ένα διάλυμα λευκίνης (αμφιτεριόντος), HL, συμπεριφέρεται ως αμφότερα οξύ και βάση:



Ένα μόριο που μπορεί να δέχεται και να προσφέρει πρωτόνιο ονομάζεται **αμφιπρωτικό**.

Η διάσταση του οξέος έχει μεγαλύτερη σταθερά ισορροπίας απ' ότι η υδρόλυση της βάσης, οπότε ένα διάλυμα λευκίνης αναμένεται να είναι όξινο.

## 8. Διπρωτικά οξέα και βάσεις

Για τις προηγούμενες αντιδράσεις ισχύει το ισοζύγιο φορτίου:

$$[H^+] + [H_2L^+] = [L^-] + [OH^-] \quad \text{or} \quad [H_2L^+] - [L^-] + [H^+] - [OH^-] = 0$$

Από την εξίσωση ισορροπίας διάστασης οξέος, αντικαθίσταται η  $[H_2L^+]$  με  $[HL][H^+]/K_1$ , και η  $[L^-]$  με  $[HL]K_2/[H^+]$ . Επίσης, ισχύει πάντα ότι  $[OH^-] = K_w/[H^+]$ . Αν αντικατασταθούν αυτές οι εξισώσεις στο ισοζύγιο φορτίου, λαμβάνεται:

$$\frac{[HL][H^+]}{K_1} - \frac{[HL]K_2}{[H^+]} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0$$

Αυτή η σχέση μετασχηματίζεται μαθηματικά σε

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[HL] + K_1K_w}{K_1 + [HL]}}$$

## 8. Διπρωτικά οξέα και βάσεις

Η λευκίνη υπάρχει στο διάλυμα κυρίως ως HL, επειδή αμφότερα το οξύ και η βάση είναι ασθενή και δίστανται ελάχιστα. Οπότε, η [HL] μπορεί ν' αντικατασταθεί με την συνολική τυπική συγκέντρωση της λευκίνης, F:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}}$$

Η προηγούμενη εξίσωση μπορεί ν' απλοποιηθεί περισσότερο, αν ληφθούν υπόψη δύο συνθήκες: (1) αν  $K_2 \times F \gg K_w$ , ο δεύτερος όρος του αριθμητή μπορεί ν' απαλειφθεί:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + \cancel{K_1 K_w}}{K_1 + F}}$$

(2) Τότε, αν  $K_1 \ll F$ , ο πρώτος όρος στον παρονομαστή μπορεί επίσης να παραβλεφθεί:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{\frac{K_1 K_2 F}{K_1 + F}}$$

## 8. Διπρωτικά οξέα και βάσεις

Απαλείφοντας την F στον αριθμητή και παρονομαστή, λαμβάνεται:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_1 K_2}$$

or 
$$\log[\text{H}^+] \approx \frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

$$-\log[\text{H}^+] \approx -\frac{1}{2}(\log K_1 + \log K_2)$$

*Intermediate form of diprotic acid:*

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

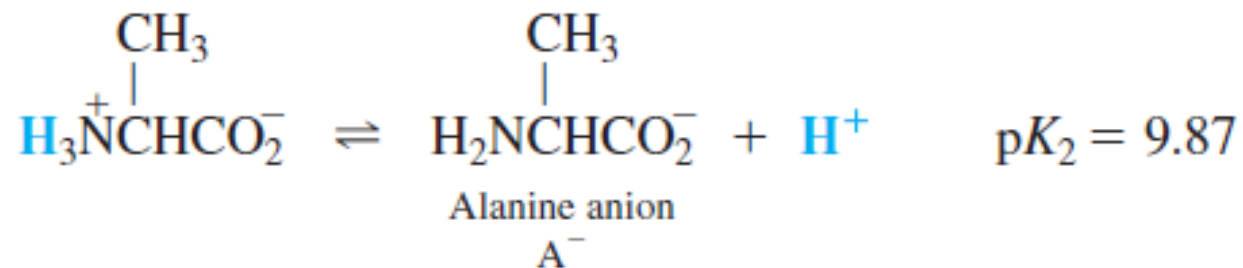
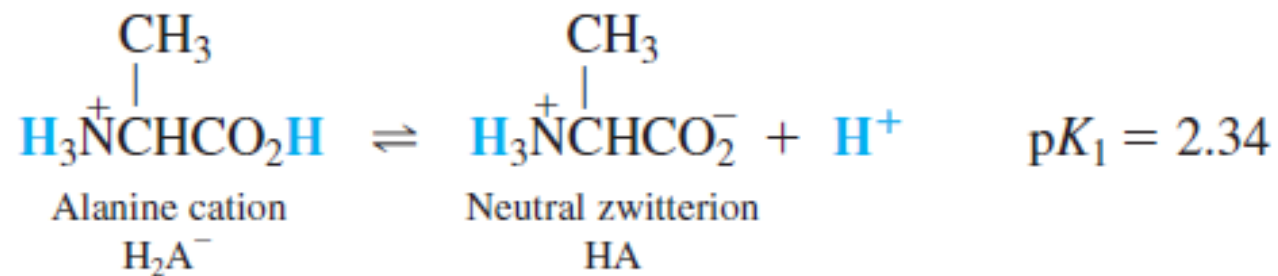
Η παραπάνω εξίσωση δηλώνει ότι το pH της ενδιάμεσης μορφή ενός διπρωτικού οξέος είναι κατά προσέγγιση ο μέσος όρος μεταξύ των  $\text{p}K_1$  και  $\text{p}K_2$ , ανεξάρτητα από την τυπική συγκέντρωση.



## 9. Ισοηλεκτρικό και ισοϊοντικό pH

Το **ισοϊοντικό σημείο** (ή ισοϊοντικό pH) είναι το pH που λαμβάνεται αν ένα καθαρό, ουδέτερο πολυπρωτικό οξύ HA (το ουδέτερο αμφιτεριόν) διαλύεται σε νερό.

Το **ισοηλεκτρικό σημείο** (ή ισοηλεκτρικό pH) είναι το pH στο οποίο το μέσο φορτίο ενός πολυπρωτικού οξέος είναι 0.



## 9. Ισοηλεκτρικό και ισοϊοντικό pH

Όταν η αλανίνη διαλύεται στο νερό, το pH του διαλύματος, εξ' ορισμού, είναι το ισοϊοντικό pH. Επειδή η αλανίνη (HA) είναι η ενδιάμεση μορφή ενός διπρωτικού οξέος,  $H_2A^+$ , το  $[H^+]$  δίνεται από:

$$\text{Isoionic point:} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 F + K_1 K_w}{K_1 + F}}$$

Όπου F είναι η τυπική συγκέντρωση της αλανίνης. Για ένα διάλυμα αλανίνης 0.10 M, το ισοϊοντικό pH βρίσκεται ως εξής:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 (0.10) + K_1 K_w}{K_1 + (0.10)}} = 7.7 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6.11$$

## 9. Ισοηλεκτρικό και ισοϊοντικό pH

Το ισοηλεκτρικό σημείο είναι το pH στο οποίο  $[H_2A^+] = [A^-]$ , και επομένως το μέσο φορτίο της αλανίνης είναι 0. Το ισοηλεκτρικό pH υπολογίζεται γράφοντας πρώτα τις εκφράσεις για  $H_2A^+$  και  $A^-$ :

$$[H_2A^+] = \frac{[HA][H^+]}{K_1} \quad [A^-] = \frac{K_2[HA]}{[H^+]}$$

Setting  $[H_2A^+] = [A^-]$ , we find

$$\frac{[HA][H^+]}{K_1} = \frac{K_2[HA]}{[H^+]} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

which gives

*Isoelectric point:* 
$$pH = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$$

Για ένα διπρωτικό αμινοξύ, το ισοηλεκτρικό pH είναι ο μέσος όρος των τιμών  $pK_a$ .

Τα ισοηλεκτρικά και ισοϊοντικά σημεία για ένα πολυπρωτικό οξύ είναι σχεδόν τα ίδια.

Στο ισοηλεκτρικό pH, το μέσο φορτίο του μορίου είναι 0. Έτσι,  $[H_2A^+] = [A^-]$  και το  $pH = 1/2(pK_1 + pK_2)$ .

Στο ισοϊοντικό σημείο, το pH δίνεται από την εξίσωση στην προηγούμενη διαφάνεια και το  $[H_2A^+]$  δεν είναι ακριβώς ίσο με  $[A^-]$ .

## Βιβλιογραφία

Harris D.C., **2016**. Quantitative Chemical Analysis, 9<sup>th</sup> Edition, W. H. Freeman and Company, NY.