

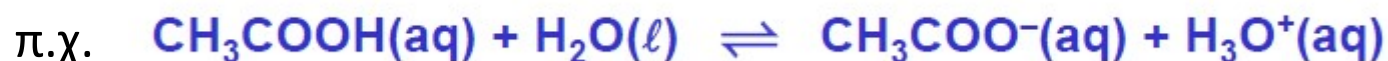
Ενότητα 14^η: Εφαρμογές Υδατικής Ισορροπίας



Επίδραση Κοινού Ιόντος

2

- 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 H_3O^+) ή CH_3COONa (δηλαδή ιόντα CH_3COO^-), τότε η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς τα αριστερά (αρχή του Le Chatelier)



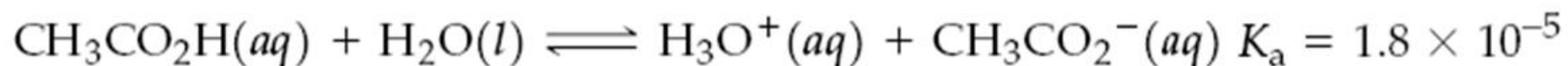
- Ο περιορισμός του ιοντισμού του οξικού οξέος από $\text{HCl}(\text{aq})$ ή CH_3COONa αποτελεί παράδειγμα επίδρασης κοινού ιόντος.

Επίδραση Κοινού Ιόντος

3

Για να διευκρινιστούν καλύτερα οι υπολογισμοί που σχετίζονται με το pH σ' ένα μίγμα ασθενούς οξέως – συζυγούς βάσεως, λαμβάνεται ένα μίγμα 0.1 M οξικού οξέως και 0.1 M οξικού νατρίου.

Ισχύει ότι:



Επίδραση Κοινού Ιόντος

4

Μπορεί τώρα να δημιουργηθεί ο πίνακας συγκεντρώσεων των ενώσεων (μορίων και ιόντων) που συμμετέχουν στην αντίδραση. Όμως, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η συγκέντρωση των οξικών ιόντων (CH_3COO^-) προέρχεται και από τη διάσταση του οξικού οξέως και από τη διάσταση του οξικού νατρίου.

Δηλαδή, αν υποθεθεί ότι η συγκέντρωση των οξικών ιόντων είναι x mol/L από τη διάσταση του οξικού οξέως, θα προστεθούν σ' αυτά και άλλα 0.1 mol/L από τη διάσταση του οξικού νατρίου. Συνεπώς:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq)$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$+$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$
Initial conc (M)	0.10				~ 0		0.10
Change (M)	$-x$				$+x$		$+x$
Equilibrium conc (M)	$0.10 - x$				x		$0.10 + x$

Επίδραση Κοινού Ιόντος

5

Αν τώρα οι τιμές αντικατασταθούν στην εξίσωση ισορροπίας, λαμβάνεται:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0.10 + x)}{0.10 - x}$$

Εφόσον όμως η συγκέντρωση x είναι πολύ μικρότερη από 0.1, η εξίσωση μπορεί ν' απλοποιηθεί ως εξής:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.10 + x)}{0.10 - x} \approx \frac{(x)(0.10)}{0.10}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Δηλαδή:

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Επίδραση Κοινού Ιόντος

6

Αν το διάλυμα περιείχε μόνο 0.1 M οξικό οξύ, τότε θα ίσχυε:



Equilibrium conc (M)

0.10 - x

x

x

Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία, μπορεί να υπολογιστεί ότι το pH αυτού του διαλύματος θα ήταν 2.89.

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

7

Διαλύματα που περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή βάση του ονομάζονται **ρυθμιστικά διαλύματα**, γιατί αντιστέκονται σε δραστικές αλλαγές του pH.

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 (Buffer Solutions)

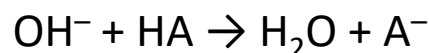
8

Δράση: Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA – NaA

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

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

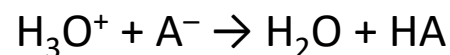
(α) Προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH:



[HA] και [A⁻] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα OH⁻ \longrightarrow

ο λόγος [HA]/[A⁻] πρακτικά αμετάβλητος \longrightarrow pH σχεδόν σταθερό

(β) Προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(aq):



[HA] και [A⁻] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα H₃O⁺ \longrightarrow

ο λόγος [HA]/[A⁻] πρακτικά αμετάβλητος \longrightarrow pH σχεδόν σταθερό

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

9

Για να διαπιστωθεί η λειτουργία ενός ρυθμιστικού διαλύματος, λαμβάνεται ένα μίγμα 0.1 M οξικού οξέως και 0.1 M οξικού νατρίου. Ισχύει ότι:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq)$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	\rightleftharpoons	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$+$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$
Equilibrium conc (M)	$0.10 - x$				x		$0.10 + x$

Εάν η εξίσωση ισορροπίας λυθεί ως προς $[\text{H}_3\text{O}^+]$, τότε λαμβάνεται:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(0.10 - x)}{(0.10 + x)} = K_a \left(\frac{0.10}{0.10} \right) = K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$
$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

10

Προσθήκη OH^-

Ας υποθεθεί ότι στο προηγούμενο μίγμα προστίθενται 0.01 mol στερεού NaOH. Τότε θα ισχύει:

Neutralization reaction:	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq) + \text{OH}^-(aq) \xrightarrow{100\%} \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$		
Before reaction (mol)	0.10	0.01	0.10
Change (mol)	-0.01	-0.01	+0.01
After reaction (mol)	0.09	~0	0.11

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

11

Συνεπώς:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{0.09 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = 0.09 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{0.11 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = 0.11 \text{ M}$$

Αν αυτές οι τιμές αντικατασταθούν στην έκφραση του $[\text{H}_3\text{O}^+]$, τότε λαμβάνεται:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \\ &= (1.8 \times 10^{-5}) \left(\frac{0.09}{0.11} \right) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

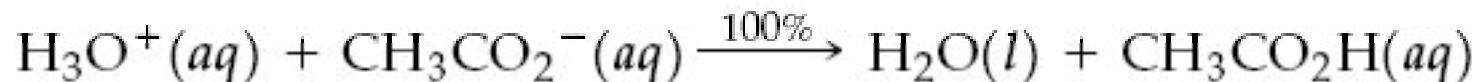
$$\text{pH} = 4.82$$

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

12

Προσθήκη H_3O^+

Ας υποτεθεί ότι στο προηγούμενο μίγμα προστίθενται 0.01 mol HCl. Τότε 0.01 mol οξικών ιόντων θα μετατραπούν σε 0.01 mol οξικού οξέως, σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι συγκεντρώσεις μετά την εξουδετέρωση θα είναι $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.11 \text{ M}$ και $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.09 \text{ M}$. Δηλαδή:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \\ &= (1.8 \times 10^{-5}) \left(\frac{0.11}{0.09} \right) = 2.2 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

Η Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

13

Όπως ήδη ειπώθηκε, ισχύει ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Base}]}$$

Αυτή η εξίσωση μπορεί να μετασχηματισθεί λογαριθμίζοντας, ως εξής:

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

Τελικά, λαμβάνεται η εξής έκφραση, η οποία ονομάζεται **εξίσωση Henderson - Hasselbalch**:

$$\text{HENDERSON-HASSELBALCH EQUATION} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acid}]}$$

Η Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

Η εξίσωση Henderson – Hasselbalch δηλώνει ότι το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος έχει τιμή περίπου όσο και το pK_a , διαφέροντας μόνο κατά ένα παράγοντα $\log([βάση]/[οξύ])$.

Με βάση την εξίσωση Henderson – Hasselbalch μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί ένα ρυθμιστικό διάλυμα συγκεκριμένου pH. Η γενική ιδέα είναι να επιλεγεί ένα ασθενές οξύ με pK_a κοντά στο επιθυμητό pH και να προσαρμοστεί ο λόγος $[βάση]/[οξύ]$ σε μια τιμή, σύμφωνα με την εξίσωση Henderson – Hasselbalch.

Ρυθμιστική ικανότητα

15

- Η ποσότητα ενός οξέως ή μιας βάσεως που μπορεί ν' απορροφηθεί από ένα ρυθμιστικό διάλυμα, χωρίς ν' αλλάξει πρακτικά το pH του ορίζεται ως **ρυθμιστική ικανότητα**.
- Η ρυθμιστική ικανότητα εξαρτάται από την ποσότητα οξέως και συζυγούς βάσης που υπάρχει στο διάλυμα.
- Για την ρυθμιστική ικανότητα σημαντικός είναι επίσης ο λόγος των ποσοτήτων οξέος και της συζυγούς του βάσης. Στην πραγματικότητα ένα διάλυμα είναι ρυθμιστικό μόνο όσο οι αναλογίες των δύο συγκεντρώσεων δεν διαφέρουν περισσότερο από 10, δηλαδή όταν

$$\frac{1}{10} < \frac{C_{\text{άλατος}}}{C_{\text{βάσης}}} < \frac{10}{1}$$

Αντικαθιστώντας τα όρια αυτά στην εξίσωση Henderson–Hasselbach προκύπτει ότι το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος βρίσκεται σε περιοχή ± 1 μονάδα pH γύρω από το pKa του οξέως ή της βάσης. Δηλαδή για ένα ρυθμιστικό διάλυμα ισχύει ότι $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$

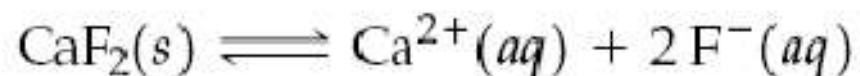
Ισορροπίες Διαλυτότητας

16

Ας υποθεθεί η ισορροπία διαλυτότητας σ' ένα κορεσμένο διάλυμα φθοριούχου ασβεστίου (CaF_2), το οποίο βρίσκεται σ' επαφή με περίσσεια στερεού CaF_2 .

Το CaF_2 είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης (ιοντικό στερεό) και στην υδατική βάση δίσταται και βρίσκεται υπό τη μορφή ιόντων Ca^{2+} και F^- .

Στη ισορροπία, οι συγκεντρώσεις των ιόντων παραμένουν σταθερές γιατί η ταχύτητα με την οποία στερεό CaF_2 διαλύεται για να δώσει ιόντα Ca^{2+} και F^- , ισούται με την ταχύτητα που Ca^{2+} και F^- κρυσταλλώνουν για να παράξουν στερεό CaF_2 .



Ισορροπίες Διαλυτότητας

17

Η εξίσωση ισορροπίας για την αντίδραση διάλυσης θα είναι:

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

Η σταθερά K_{sp} ονομάζεται **σταθερά γινομένου διαλυτότητας** ή απλώς **γινόμενο διαλυτότητας**. Επειδή η ισορροπία είναι ετερογενής, η συγκέντρωση του στερεού CaF_2 παραλείπεται από την εξίσωση ισορροπίας γιατί είναι σταθερή.

Για μια γενική ισορροπία διαλυτότητας του τύπου:



ισχύει ότι:

$$K_{sp} = [\text{M}^{n+}]^m[\text{X}^{y-}]^x$$

Μέτρηση της K_{sp} και Υπολογισμός της Διαλυτότητας από την K_{sp}

18

Οι αριθμητικές τιμές των σταθερών K_{sp} προσδιορίζονται πειραματικά. Για παράδειγμα, αν υποθεθεί ότι σ' ένα διάλυμα CaF_2 βρίσκεται ότι $[\text{Ca}^{2+}] = 3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{F}^-] = 6.7 \times 10^{-4} \text{ M}$.

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (3.3 \times 10^{-4})(6.7 \times 10^{-4})^2 = 1.5 \times 10^{-10}$$

K_{sp} Values for Some Ionic Compounds at 25°C

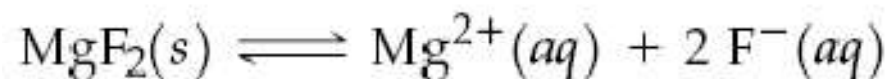
Name	Formula	K_{sp}
Aluminum hydroxide	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.9×10^{-33}
Barium carbonate	BaCO_3	2.6×10^{-9}
Calcium carbonate	CaCO_3	5.0×10^{-9}
Calcium fluoride	CaF_2	1.5×10^{-10}
Lead(II) chloride	PbCl_2	1.2×10^{-5}
Lead(II) chromate	PbCrO_4	2.8×10^{-13}
Silver chloride	AgCl	1.8×10^{-10}
Silver sulfate	Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}

Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

19

Επίδραση κοινού ιόντος

Λαμβάνεται για παράδειγμα η παρακάτω ισορροπία:



Γνωρίζοντας ότι η συγκέντρωση του MgF_2 είναι $2.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, θα ισχύει ότι:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 2.6 \times 10^{-4} \text{ M} \quad [\text{F}^{-}] = 5.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

20

Όταν το MgF_2 διαλυθεί σε διάλυμα που περιέχει ένα κοινό ιόν, όπως π.χ. το F^- από το NaF , τότε η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς τ' αριστερά υπό την **επίδραση κοινού ιόντος**.

Εάν η $[\text{F}^-]$ είναι μεγαλύτερη από $5.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, τότε η συγκέντρωση $[\text{Mg}^{2+}]$ θα πρέπει να είναι αντιστοίχως μικρότερη, έτσι ώστε να διατηρηθεί η έκφραση ισορροπίας $[\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]$ σε σταθερή τιμή ($K_{\text{sp}} = 7.4 \times 10^{-11}$).

Αυτό σημαίνει ότι θα δημιουργηθεί περισσότερο στερεό MgF_2 , δηλαδή η **διαλυτότητά** του θα είναι **μικρότερη** σε διάλυμα NaF απ' ότι σε καθαρό νερό.

Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

21

Το pH του διαλύματος

Μια ιοντική ένωση που περιέχει ένα **βασικό ανιόν** καθίσταται πιο διαλυτή, όσο αυξάνει η οξύτητα του διαλύματος.

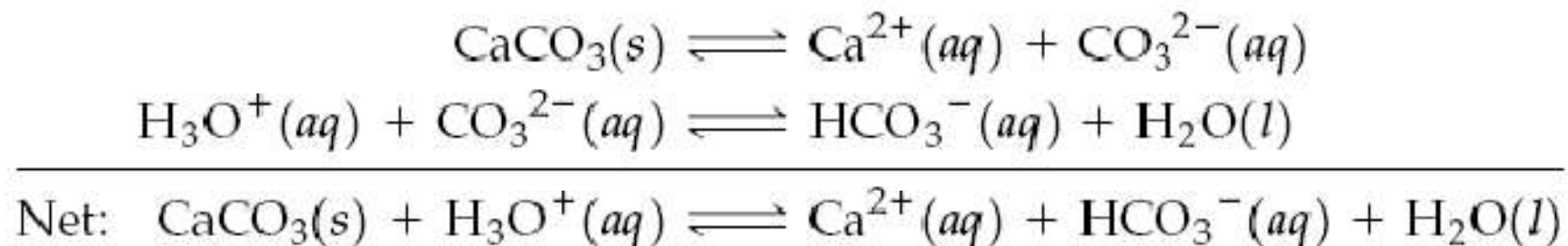
Για παράδειγμα, η **διαλυτότητα** του CaCO_3 **αυξάνει** καθώς μειώνεται το pH, γιατί τα ιόντα CO_3^{2-} συνδυάζονται με πρωτόνια και δίνουν HCO_3^- . Καθώς ιόντα CO_3^{2-} αφαιρούνται από το διάλυμα, η ισορροπία διαλυτότητας μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

Η τελική αντίδραση είναι η διάλυση του CaCO_3 και η δημιουργία ιόντων Ca^{2+} και HCO_3^-

.

Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

22



Και άλλα ιόντα, όπως CN^- , PO_4^{3-} , S^{2-} και F^- συμπεριφέρονται παρόμοια. Αντιθέτως, το pH δεν έχει επίδραση στη διαλυτότητα αλάτων που περιέχουν ανιόντα ισχυρών οξέων (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-), γιατί αυτά τα ιόντα δεν πρωτονιώνονται από το H_3O^+ .

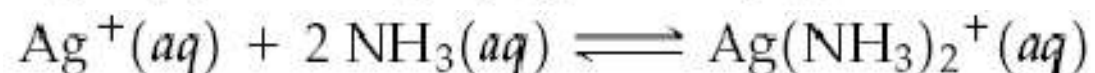
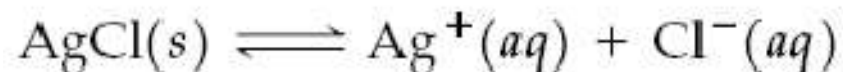
Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

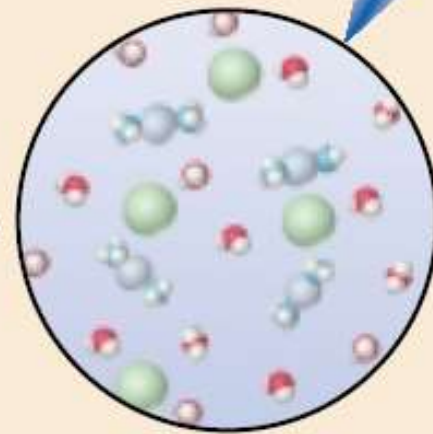
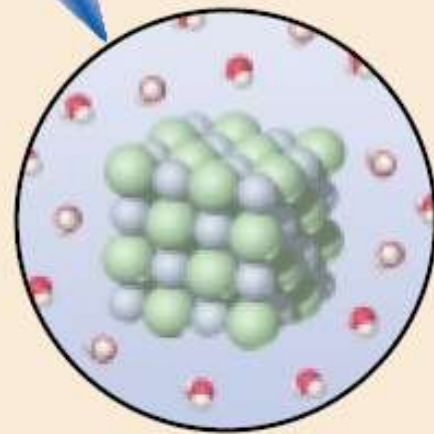
23

Δημιουργία σύμπλοκων ιόντων

Ένα **σύμπλοκο ιόν** είναι ένα ιόν το οποίο περιέχει ένα μεταλλικό κατιόν ενωμένο με ένα ή περισσότερα μικρά μόρια ή ιόντα, όπως π.χ. NH_3 , CN^- , OH^- .

Ο AgCl για παράδειγμα, είναι αδιάλυτος στο νερό, αλλά διαλύεται σε περίσσεια υδατικού διαλύματος αμμωνίας, δημιουργώντας το σύμπλοκο ιόν $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

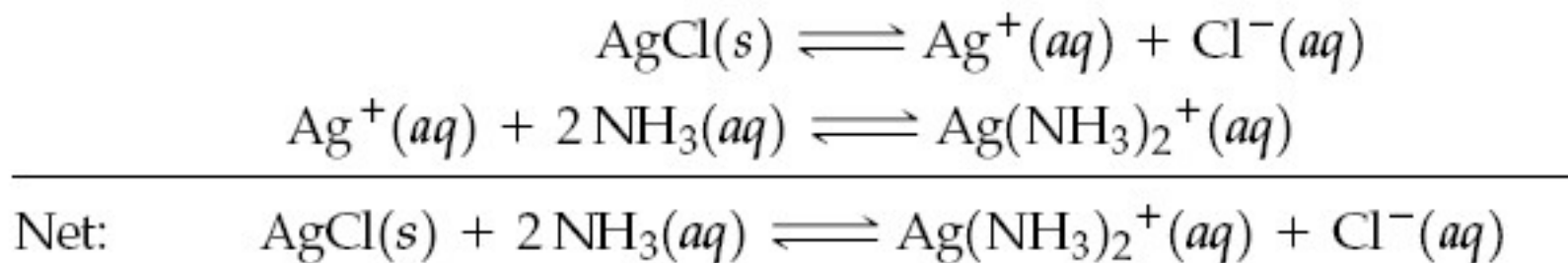




Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

25

Η τελική αντίδραση της διάλυσης του AgCl σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας είναι το άθροισμα των εξισώσεων για τη διάλυση του AgCl σε νερό και της αντίδρασης των Ag⁺ με NH₃ για τη δημιουργία Ag(NH₃)⁺:



Η σταθερά ισορροπίας K θα ισούται με το γινόμενο των σταθερών των αθροισμένων ισορροπιών:

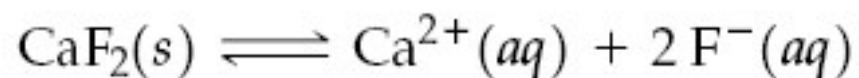
$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = (K_{\text{sp}})(K_{\text{f}}) = (1.8 \times 10^{-10})(1.7 \times 10^7) = 3.1 \times 10^{-3}$$

Όπου K_f είναι η σταθερά σχηματισμού του Ag(NH₃)⁺.

Καταβύθιση Ιοντικών Ενώσεων

26

Λαμβάνεται για παράδειγμα η ισορροπία:



Το **γινόμενο ιόντων (IP)** ορίζεται από την έκφραση:

$$\text{IP} = [\text{Ca}^{2+}]_t [\text{F}^{-}]_t^2$$

Το IP ορίζεται όπως και η K_{sp} , με τη διαφορά ότι οι συγκεντρώσεις στο IP είναι συγκεντρώσεις σε μια χρονική στιγμή t και όχι απαραίτητα συγκεντρώσεις ισορροπίας.

Καταβύθιση Ιοντικών Ενώσεων

27

Γενικά, αυτό που απαιτείται για να διαπιστωθεί αν μια ιοντική ένωση θα καταβυθιστεί είναι ο υπολογισμός του IP και η σύγκρισή του με την K_{sp} . Τότε διακρίνονται τρεις περιπτώσεις:

- $IP > K_{sp}$: Το διάλυμα είναι υπέρκορο και θα συμβεί καταβύθιση.
- $IP = K_{sp}$: Το διάλυμα είναι κορεσμένο και υφίσταται ισορροπία.
- $IP < K_{sp}$: Το διάλυμα είναι ακόρεστο και δεν θα συμβεί καταβύθιση.