

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 7: Χημική ισορροπία

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής



© 2019 - 2020

1. Η σταθερά ισορροπίας

Για την αντίδραση



Η σταθερά ισορροπίας, K , δίνεται υπό την μορφή:

Equilibrium constant:

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

Εξ' ορισμού, η αντίδραση ευνοείται όταν $K > 1$.

Όταν υπολογίζεται η K :

1. Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται σε moles/L.
2. Οι συγκεντρώσεις των αερίων εκφράζονται σε bars.
3. Οι συγκεντρώσεις των καθαρών στερεών, των καθαρών υγρών και των διαλυτών παραλείπονται (είναι μονάδα).

2. Ελεύθερη ενέργεια

Η σταθερά ισορροπίας εξαρτάται από την ΔG^0 ως εξής:

Free energy and equilibrium:

$$K = e^{-\Delta G^0/RT}$$

Όπου R είναι η σταθερά των αερίων [8.3145 J/(K • mol)] και T η θερμοκρασία (Kelvin). Όσον πιο αρνητική είναι η ΔG^0 , τόσο μεγαλύτερη είναι η K .

Μια αντίδραση είναι αυθόρμητη υπό πρότυπες συνθήκες, αν η ΔG^0 είναι αρνητική, ή αλλιώς, αν $K > 1$. Η αντίδραση είναι μη-αυθόρμητη αν η ΔG^0 είναι θετική ($K < 1$).

4. Η αρχή Le Châtelier

Ας υποτεθεί ότι ένα σύστημα σε ισορροπία υπόκειται σε μεταβολή που διαταράσσει το σύστημα. Η αρχή Le Châtelier διατυπώνει ότι η κατεύθυνση προς την οποία θα κινηθεί το σύστημα προς αποκατάσταση της ισορροπίας, είναι εκείνη που τείνει ν' ακυρώσει μερικώς την μεταβολή.

Όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία ενός συστήματος, μεταβάλλεται και η σταθερά ισορροπίας. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην K μπορεί να προβλεφθεί ως εξής:

$$\begin{aligned} K &= e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)/RT} = e^{(-\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R)} \\ &= e^{-\Delta H^\circ/RT} \cdot e^{\Delta S^\circ/R} \end{aligned}$$

Ο όρος $e^{\Delta S^\circ/R}$ είναι ανεξάρτητος από την T (τουλάχιστον μέσα σ' ένα περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών, όπου η ΔS° είναι σταθερή). Ο όρος $e^{-\Delta H^\circ/RT}$ αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας αν η ΔH° είναι θετική και μειώνεται αν η ΔH° είναι αρνητική.

4. Η αρχή Le Châtelier

Επομένως:

1. Η σταθερά ισορροπίας μιας ενδόθερμης αντίδρασης ($\Delta H^\circ = +$) αυξάνει αν αυξηθεί η θερμοκρασία
2. Η σταθερά ισορροπίας μιας εξώθερμης αντίδρασης ($\Delta H^\circ = -$) μειώνεται αν αυξηθεί η θερμοκρασία

Σε θέματα ισορροπίας, οι προβλέψεις είναι θερμοδυναμικές και όχι κινητικές.

Δηλαδή, υπολογίζεται πως θα κινηθεί το σύστημα για ν' αποκαταστήσει την ισορροπία που διαταράχθηκε, αλλά όχι την ταχύτητα με την οποία θα κινηθεί.

Μια μεγάλη σταθερά ισορροπίας δεν σημαίνει ότι μια αντίδραση είναι ταχεία.

5. Γινόμενο διαλυτότητας

Στη χημική ανάλυση, η διαλυτότητα είναι σημαντική στις ογκομετρήσεις καταβύθισης και στην σταθμική ανάλυση.

Το γινόμενο διαλυτότητας είναι η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση στην οποία ένα στερεό άλας διαλύεται για να δώσει ιόντα. Το στερεό παραλείπεται από την σταθερά ισορροπίας επειδή είναι στην πρότυπη κατάστασή του.

Λαμβάνεται ως παράδειγμα η διάλυση του χλωριούχου υδραργύρου (Hg_2Cl_2) στο νερό. Η αντίδραση είναι:



for which the solubility product, K_{sp} , is

$$K_{\text{sp}} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = 1.2 \times 10^{-18}$$

5. Γινόμενο διαλυτότητας

Ένα κορεσμένο διάλυμα είναι αυτό που περιέχει περίσσεια, αδιάλυτο στερεό. Το διάλυμα περιέχει όλο το στερεό που μπορεί να διαλυθεί υπό δεδομένες συνθήκες.

Η φυσική σημασία του γινομένου διαλυτότητας είναι η εξής:

Αν ένα υδατικό διάλυμα αφεθεί σ' επαφή με περίσσεια στερεού Hg_2Cl_2 , το στερεό θα διαλυθεί έως ότου η συνθήκη $[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = K_{\text{sp}}$ ικανοποιηθεί. Από κει και πέρα, η ποσότητα του αδιάλυτου στερεού παραμένει σταθερή.

Δεν υπάρχει εγγύηση ότι $[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = K_{\text{sp}}$ εκτός κι αν υπάρχει περίσσεια στερεού. Αν Hg_2^{2+} και Cl^- αναμιχθούν έτσι ώστε το γινόμενο $[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$ να ξεπεράσει την K_{sp} , τότε θα καταβυθιστεί Hg_2Cl_2 .

5. Γινόμενο διαλυτότητας

Το γινόμενο διαλυτότητας χρησιμοποιείται συχνά για να υπολογιστεί η συγκέντρωση ενός ιόντος, αν η συγκέντρωση του άλλου ιόντος είναι γνωστή ή εξ' αρχής καθορισμένη.

Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του Hg_2^{2+} σε ισορροπία με 0.10 M Cl^- σ' ένα διάλυμα KCl που περιέχει περίσσεια αδιάλυτου Hg_2Cl_2 είναι:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1.2 \times 10^{-18}}{0.10^2} = 1.2 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Επειδή η διαλυτότητα του Hg_2Cl_2 είναι εξαιρετικά χαμηλή, το επιπρόσθετο Cl^- που προέρχεται από τον Hg_2Cl_2 είναι αμελητέο σε σύγκριση με το 0.10 M Cl^- .

6. Επίδραση κοινού ιόντος

Για την αντίδραση ιοντικής διαλυτότητας



το γινόμενο $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ είναι σταθερό σε ισορροπία, υπό την παρουσία περίσσειας στερεού CaSO_4 .

Αν η συγκέντρωση του Ca^{2+} αυξανόταν με προσθήκη μιας άλλης πηγής Ca^{2+} , όπως π.χ. CaCl_2 , τότε η συγκέντρωση του SO_4^{2-} θα έπρεπε να μειωθεί, έτσι ώστε το γινόμενο $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ να παραμείνει σταθερό.

Δηλαδή, θα διαλυθεί λιγότερο $\text{CaSO}_4(s)$ αν το Ca^{2+} ή το SO_4^{2-} είναι ήδη παρόν από άλλη πηγή.

Αυτή η εφαρμογή της αρχής Le Châtelier ονομάζεται επίδραση κοινού ιόντος (common ion effect).

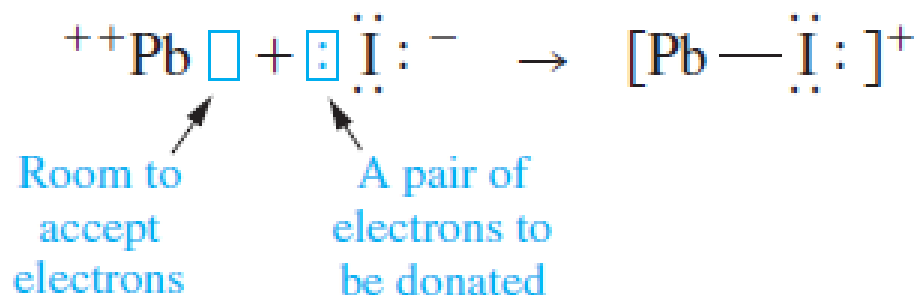
Ένα άλας είναι λιγότερο διαλυτό, αν ένα από τα συστατικά του ιόντα είναι ήδη παρόν στο διάλυμα.

7. Δημιουργία συμπλόκου

Οξέα και βάσεις κατά Lewis

Σε σύμπλοκα ιόντα, όπως το PbI^+ , PbI_3^- , and PbI_4^{2-} , το ιόν ιωδίου ονομάζεται συνδέτης (ligand) του Pb^{2+} . Ένας συνδέτης είναι άτομο ή ομάδα ατόμων που προσκολλώνται στην υπό εξέταση ουσία. Σ' αυτά τα σύμπλοκα, το Pb^{2+} δρα ως κατά Lewis οξύ και το I^- δρα ως κατά Lewis βάση.

Ένα κατά Lewis οξύ δέχεται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από μία κατά Lewis βάση, όταν σχηματίζουν δεσμό:



Το προϊόν αντίδρασης μεταξύ ενός κατά Lewis οξέος και μιας κατά Lewis βάσεως ονομάζεται **προσαγωγό** (adduct). Ο δεσμός μεταξύ ενός κατά Lewis οξέος και μιας κατά Lewis βάσεως ονομάζεται **δοτικός ομοιοπολικός δεσμός** (dative) ή **ομοιοπολικός δεσμός σύνταξης** (coordinate covalent bond).

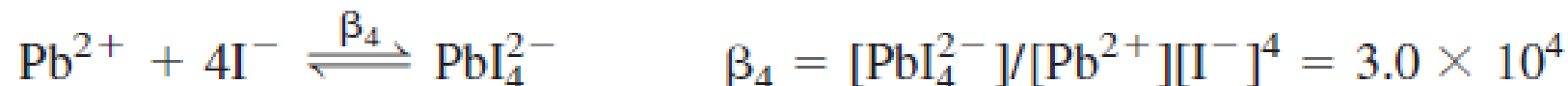
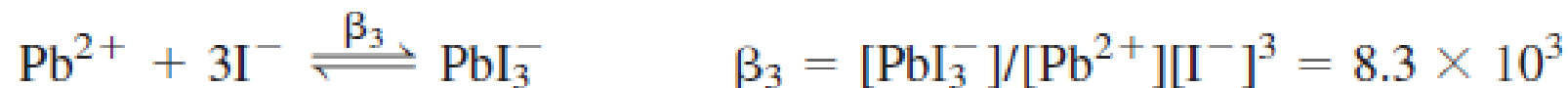
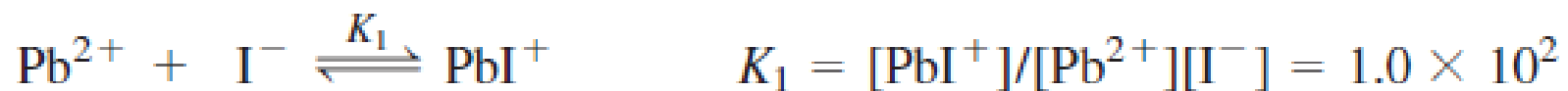
7. Δημιουργία συμπλόκου

Επίδραση του σχηματισμού συμπλόκου στην διαλυτότητα

Αν το Pb^{2+} και το I^- αντιδρούσαν μόνο προς σχηματισμό στερεού PbI_2 , τότε η διαλυτότητα του Pb^{2+} θα ήταν πάντα πολύ χαμηλή υπό την παρουσία περίσσειας I^- :



Εντούτοις, παρατηρείται ότι υψηλές συγκεντρώσεις I^- προκαλούν περαιτέρω διάλυση στερεού PbI_2 . Αυτό επεξηγείται από τον σχηματισμό μιας σειράς συμπλόκων ιόντων:



7. Δημιουργία συμπλόκου

Επίδραση του σχηματισμού συμπλόκου στην διαλυτότητα

Η ένωση $\text{PbI}_2(aq)$ είναι διαλυμένος PbI_2 , που περιέχει δύο άτομα ιωδίου ενωμένα μ' ένα άτομο μολύβδου. Αυτή η αντίδραση δεν είναι η αντίστροφη της ισορροπίας διαλυτότητας, όπου η ένωση είναι στερεός PbI_2 .

Το πιο χρήσιμο χαρακτηριστικό σ' αυτήν την περίπτωση είναι ότι όλες οι ισορροπίες ικανοποιούνται ταυτόχρονα. Αν είναι γνωστή η $[\text{I}^-]$, μπορεί να υπολογιστεί η $[\text{Pb}^{2+}]$ αντικαθιστώντας την τιμή της $[\text{I}^-]$ στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας για την διαλυτότητα, ανεξάρτητα από τις άλλες αντιδράσεις που εμπλέκουν το Pb^{2+} .

Η συγκέντρωση του Pb^{2+} που ικανοποιεί οποιαδήποτε ισορροπία, ικανοποιεί και όλες τις άλλες. Μπορεί να υπάρχει μόνο μια συγκέντρωση Pb^{2+} στο διάλυμα.

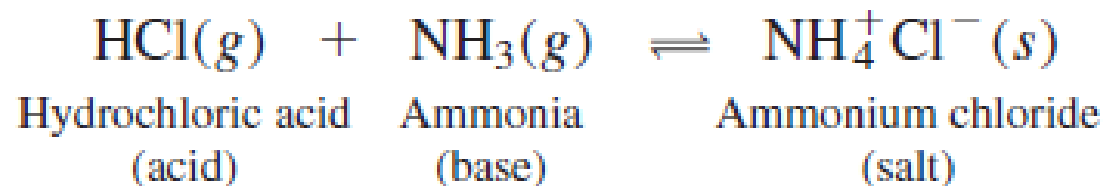
8. Πρωτικά οξέα και βάσεις

Οξέα και βάσεις κατά Brønsted-Lowry

Τα οξέα κατά Brønsted και Lowry κατατάσσονται ως δότες πρωτονίων και οι βάσεις ως δέκτες πρωτονίων. Το HCl είναι ένα οξύ (δότης πρωτονίων) και αυξάνει την συγκέντρωση των H_3O^+ στο νερό:



Ο ορισμός κατά Brønsted-Lowry δεν απαιτεί σχηματισμό H_3O^+ . Επομένως, αυτός ο ορισμός μπορεί να επεκταθεί σε μη-υδατικούς διαλύτες και στην αέρια φάση:



8. Πρωτικά οξέα και βάσεις

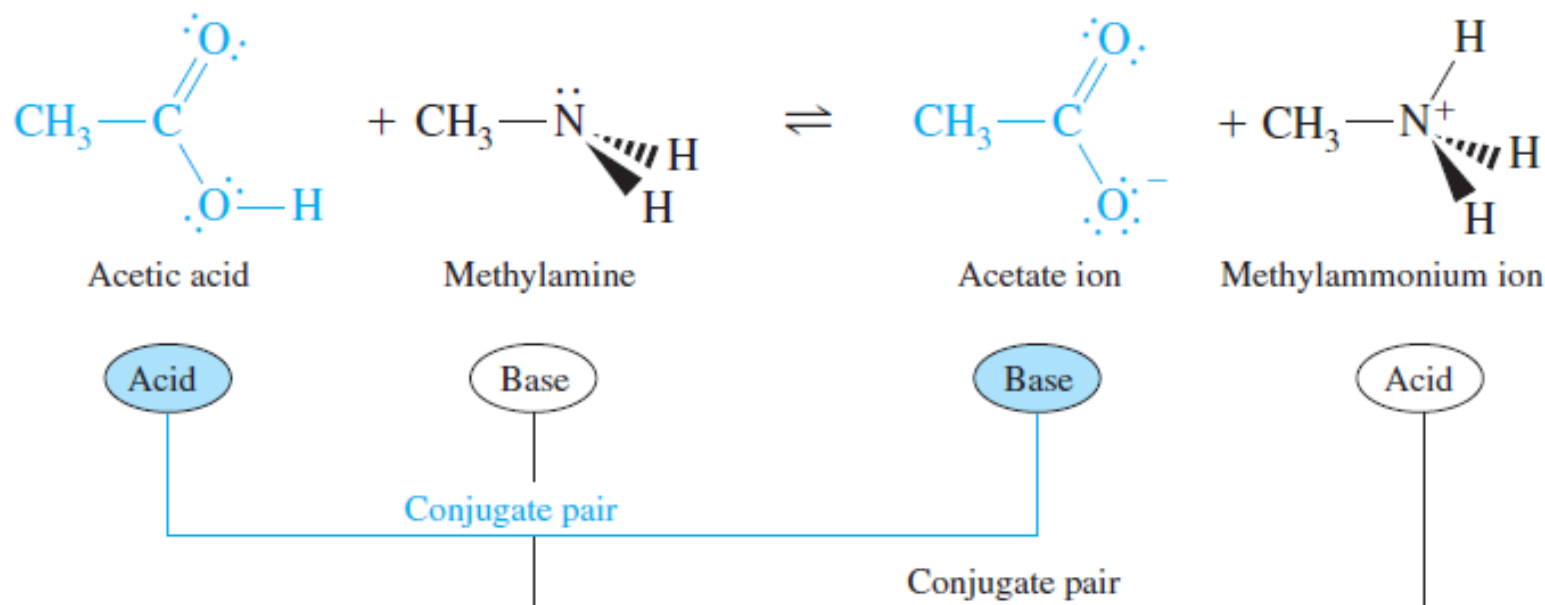
Συζυγή οξέα και βάσεις

Τα προϊόντα αντίδρασης οξέος και βάσεως κατατάσσονται επίσης ως οξέα και βάσεις:

Το οξικό ιόν είναι βάση γιατί μπορεί να δεχτεί ένα πρωτόνιο και να σχηματίσει οξικό οξύ. Το μεθυλαμινικό ιόν είναι ένα οξύ γιατί μπορεί να δώσει ένα πρωτόνιο και να μετατραπεί σε μεθυλαμίνη.

Το οξικό οξύ και το οξικό ιόν ονομάζονται ζεύγος συζυγούς οξέος-βάσεως. Η μεθυλαμίνη και το μεθυλαμινικό ιόν είναι ομοίως συζυγή.

Τα συζυγή οξέα και βάσεις σχετίζονται μεταξύ τους μέσω πρόσληψης ή απώλειας ενός H^+ .



9. pH

Το νερό υπόκειται σε αυτό-ιονισμό που ονομάζεται αυτο-πρωτόλυση (autoprotolysis), στην οποία δρα ως αμφότερα οξύ και βάση:



Η σταθερά αυτο-πρωτόλυσης για το H_2O έχει ειδικό σύμβολο, K_w , όπου “w” σημαίνει water:

*Autoprotolysis
of water:*



Η τιμή της K_w στους 25.0 °C είναι 1.01×10^{-14} .

9. pH

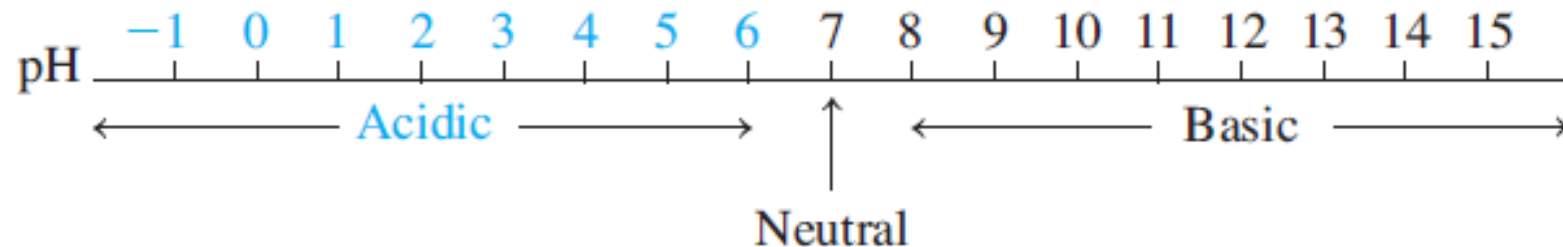
Ένας προσεγγιστικός ορισμός του pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της μοριακής συγκέντρωσης των H^+ .

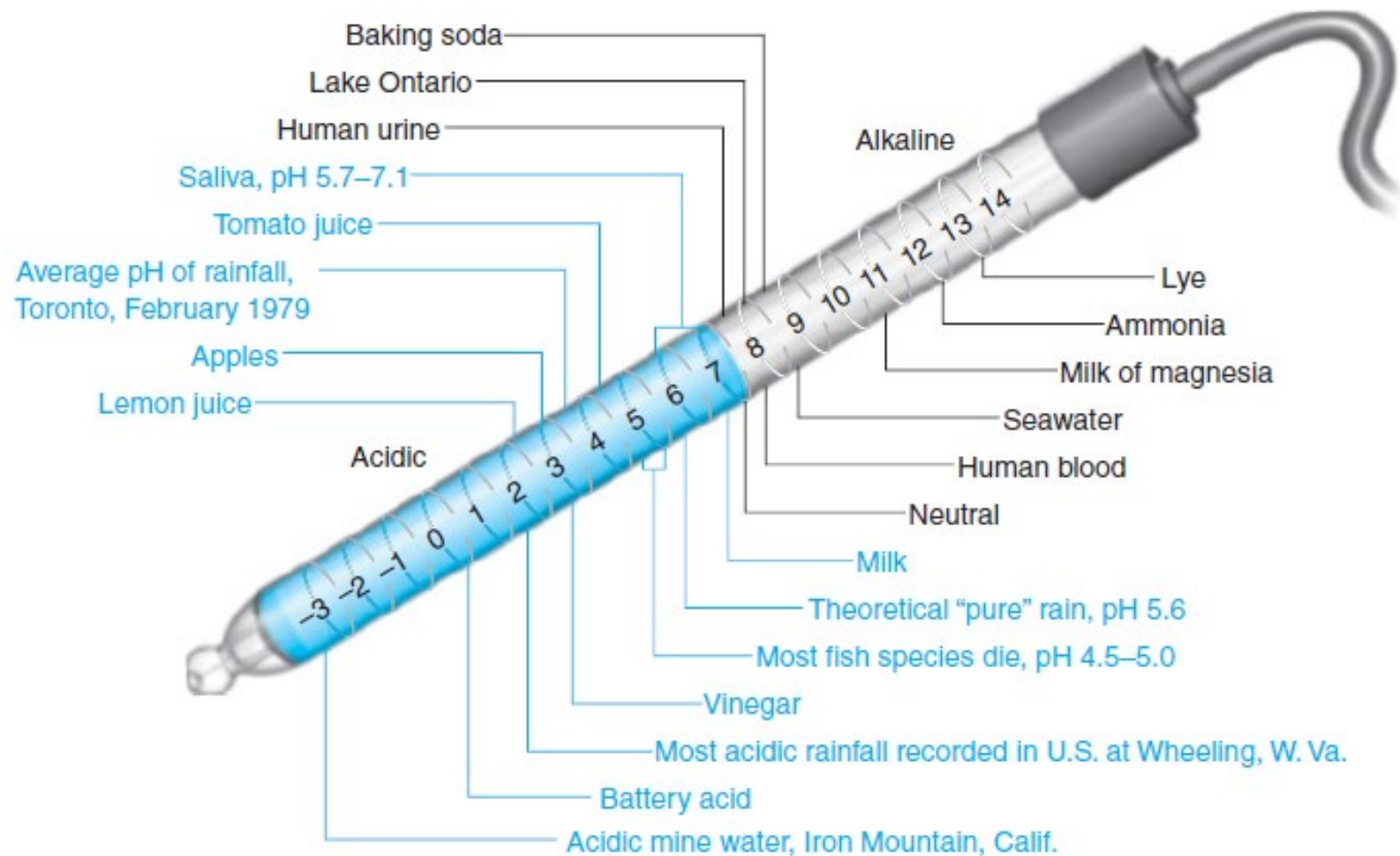
Approximate definition of pH: $pH \approx -\log[H^+]$

Μια χρήσιμη σχέση μεταξύ $[H^+]$ και $[OH^-]$ είναι:

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

Ένα διάλυμα είναι όξινο αν $[H^+] > [OH^-]$. Αντιθέτως, είναι βασικό (αλκαλικό) αν $[H^+] < [OH^-]$. Στους 25.0°C , ένα όξινο διάλυμα έχει $pH < 7$ και ένα βασικό $pH > 7$.





Αν και το pH γενικά βρίσκεται μέσα στο εύρος 0 έως 14, αυτά δεν είναι τα όριά του.

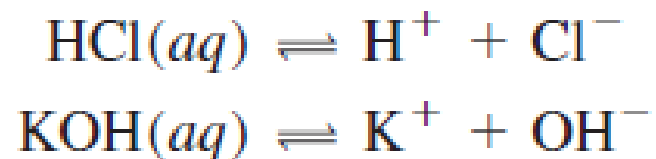
Για παράδειγμα, $\text{pH} = -1$ σημαίνει $-\log[\text{H}^+] = -1$; ή $[\text{H}^+] = 10 \text{ M}$.

Αυτή η συγκέντρωση επιτυγχάνεται σ' ένα πυκνό διάλυμα ενός ισχυρού οξέος, όπως το HCl .

10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Ισχυρά οξέα και βάσεις

Εξ' ορισμού, ένα ισχυρό οξύ ή μια ισχυρή βάση διίσταται πλήρως σ' ένα υδατικό διάλυμα. Δηλαδή, οι σταθερές ισορροπίας για τις ακόλουθες αντιδράσεις είναι πολύ μεγάλες:



Ουσιαστικά, δεν υπάρχει σ' ένα υδατικό διάλυμα αδιάστατο HCl ή KOH.

Τα υδροξείδια των αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+}) θεωρούνται ισχυρές βάσεις, αν και είναι πολύ λιγότερο διαλυτά απ' ό,τι τα υδροξείδια αλκαλιμετάλλων και έχουν την τάση να σχηματίζουν σύμπλοκα MOH^+ .

10. Ισχύς οξέων και βάσεων

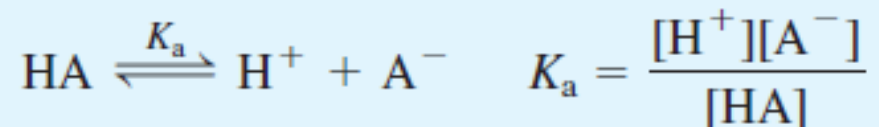
Ασθενή οξέα και βάσεις

Όλα τα ασθενή οξέα, που υποδηλώνονται ως HA, αντιδρούν με το νερό δίνοντας ένα πρωτόνιο στο H₂O:



which means exactly the same as

Dissociation of weak acid:



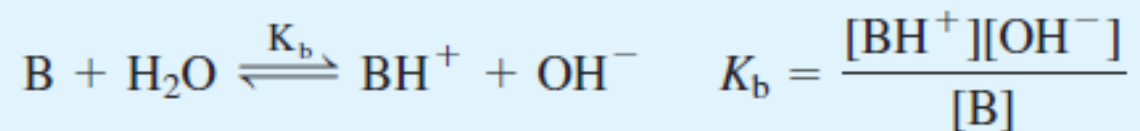
Η σταθερά ισορροπίας ονομάζεται K_a , **η σταθερά διάστασης οξέος**. Εξ' ορισμού, ένα ασθενές οξύ είναι αυτό που διίσταται μερικώς στο νερό, κι έτσι οι K_a είναι μικρές.

10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Ασθενή οξέα και βάσεις

Μια ασθενής βάση, B, αντιδρά με το νερό αφαιρώντας ένα πρωτόνιο από το H₂O:

*Base
hydrolysis:*

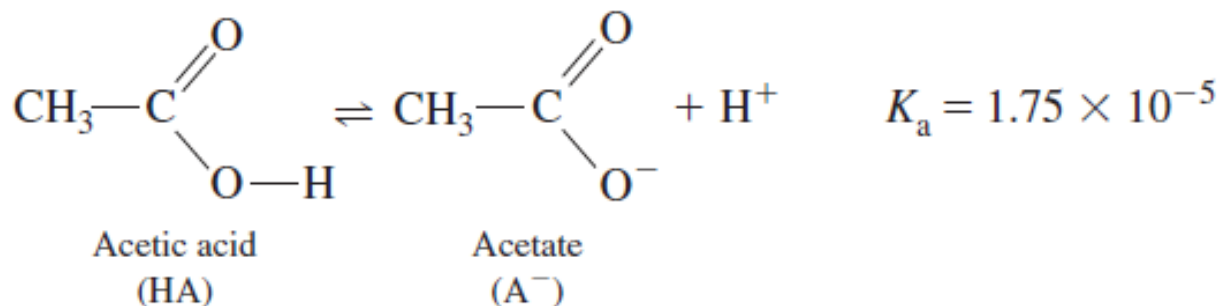


Η σταθερά ισορροπίας K_b είναι **η σταθερά υδρόλυσης βάσης**, που είναι μικρή για ασθενείς βάσεις.

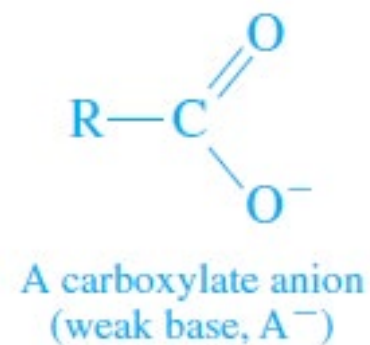
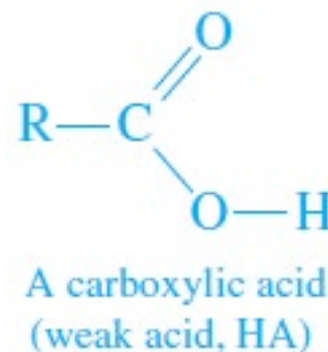
10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Κοινές κατηγορίες ασθενών οξέων και βάσεων

Το οξικό οξύ είναι ένα τυπικό ασθενές οξύ:



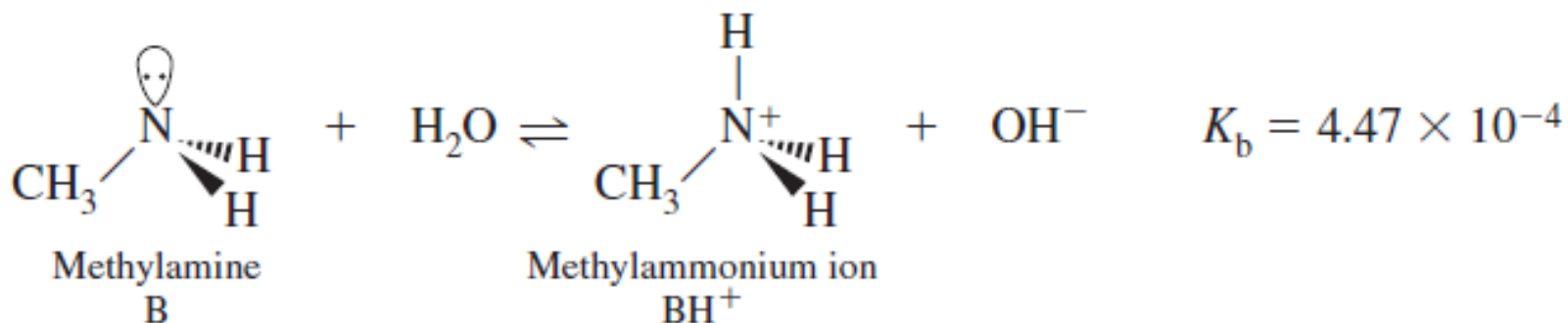
Το οξικό οξύ είναι ένα αντιπροσωπευτικό καρβοξυλικό οξύ. Τα περισσότερα καρβοξυλικά οξέα είναι ασθενή οξέα και τα περισσότερα καρβοξυλικά ιόντα είναι ασθενείς βάσεις.



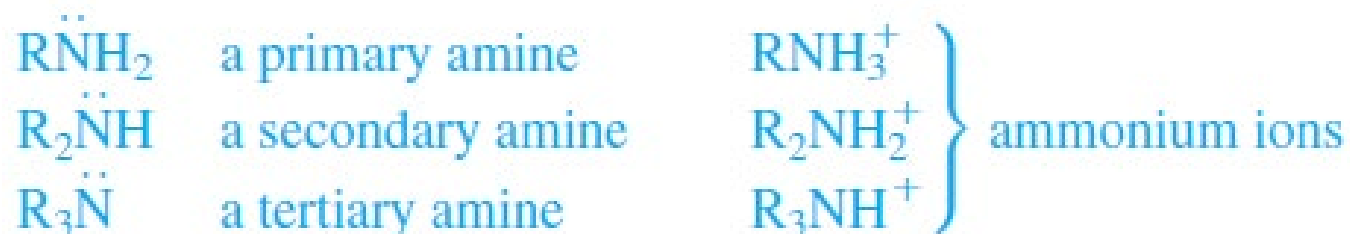
10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Κοινές κατηγορίες ασθενών οξέων και βάσεων

Η μεθυλαμίνη είναι μια τυπική ασθενής βάση:



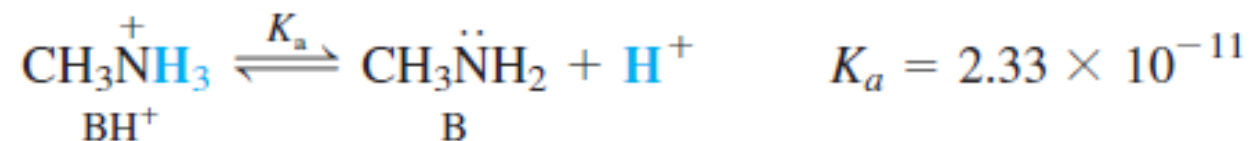
Οι αμίνες είναι ουσίες που περιέχουν N:



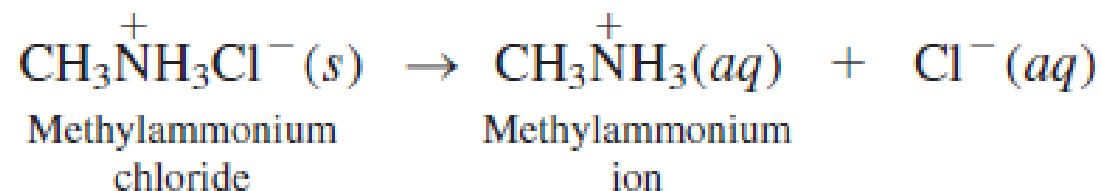
10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Κοινές κατηγορίες ασθενών οξέων και βάσεων

Οι αμίνες είναι ασθενείς βάσεις και τα αμινικά ιόντα ασθενή οξέα. Όταν μια βάση όπως η μεθυλαμίνη αντιδρά με το νερό, το προϊόν είναι ένα συζυγές οξύ. Δηλαδή το μεθυλαμινικό ιόν στην παρακάτω αντίδραση είναι ασθενές οξύ:



Το άλας χλωριούχο μεθυλαμμώνιο διαίσεται σε υδατικό διάλυμα και δίνει μεθυλαμινικό κατιόν και ιόντα χλωρίου:



10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Κοινές κατηγορίες ασθενών οξέων και βάσεων

Τα μεταλλικά κατιόντα, M^{n+} , δρουν ως ασθενή οξέα μέσω όξινης υδρόλυσης προς σχηματισμό $M(OH)^{(n-1)+}$:

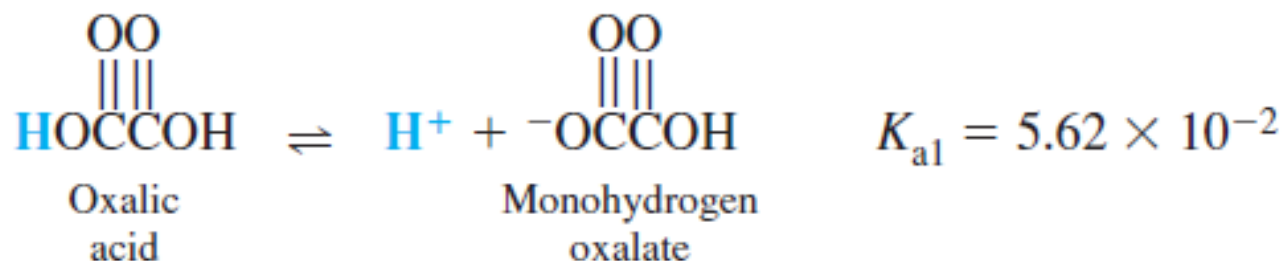


Τα μονοσθενή μεταλλικά ιόντα είναι πολύ ασθενή οξέα (Na^+ , $K_a = 10^{-13.9}$). Τα δισθενή ιόντα τείνουν να είναι ισχυρότερα (Fe^{2+} , $K_a = 10^{-9.4}$) και τα τρισθενή ακόμη ισχυρότερα (Fe^{3+} , $K_a = 10^{-2.19}$).

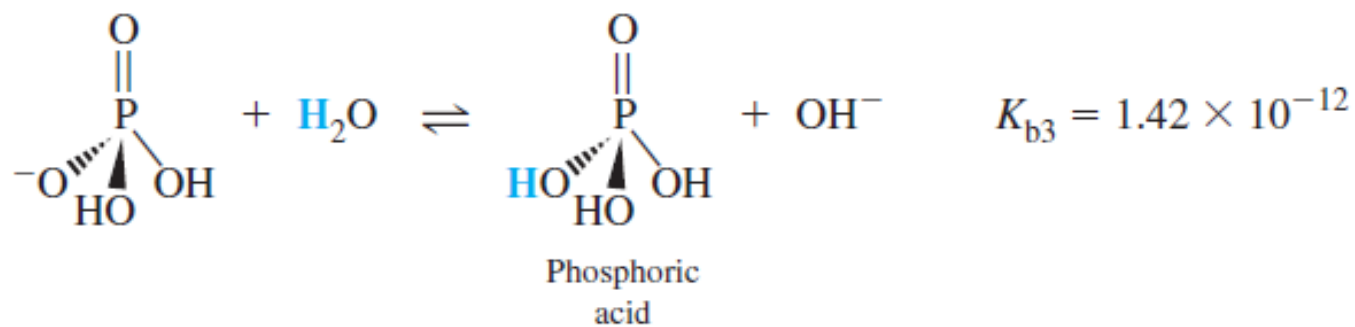
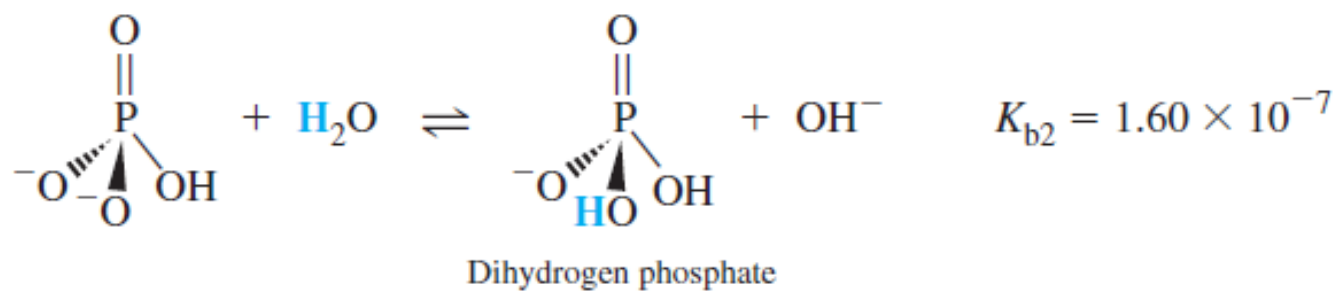
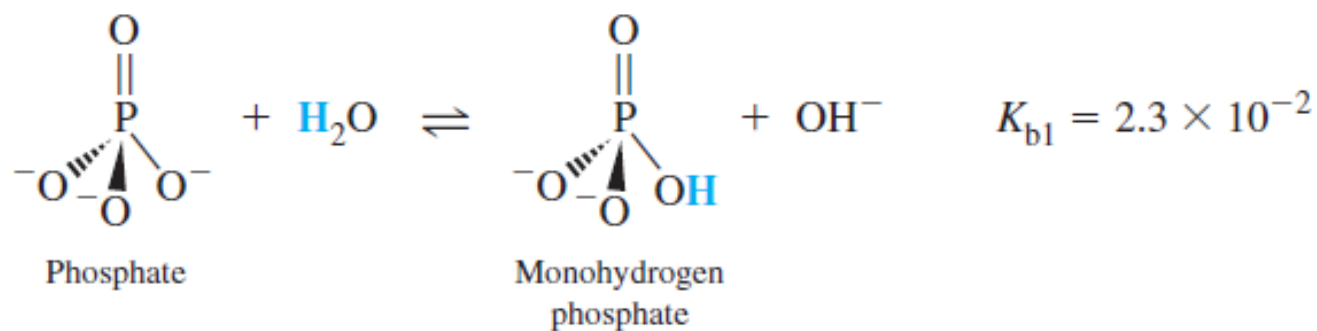
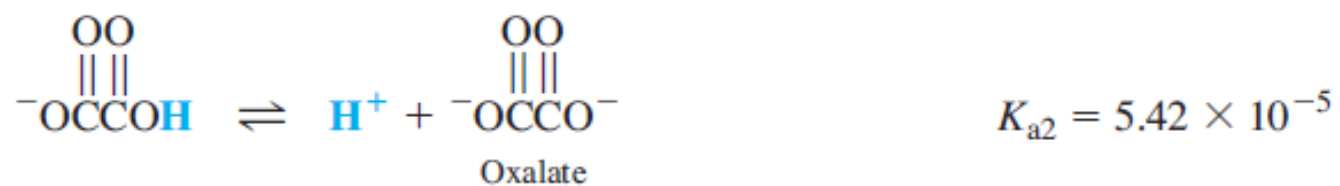
10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Πολυπρωτικά οξέα και βάσεις

Τα πολυπρωτικά οξέα και βάσεις είναι ενώσεις που μπορούν να προσφέρουν ή να δεχτούν περισσότερα από ένα πρωτόνια. Για παράδειγμα, το οξαλικό οξύ είναι ένα διπρωτικό και το φωσφορικό είναι τριβασικό:



Ο συμβολισμός για τις διαδοχικές σταθερές διάστασης οξέος ενός πολυπρωτικού οξέος είναι K_1 , K_2 , K_3 , κτλ., ενώ ο κάτω υπογεγραμμένος δείκτης “a” συνήθως παραλείπεται. Για τις διαδοχικές σταθερές υδρόλυσης βάσης, ο κάτω υπογεγραμμένος δείκτης “b” διατηρείται.

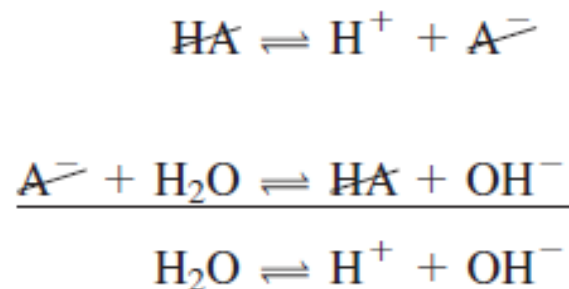


10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Σχέση μεταξύ K_a και K_b

Μεταξύ των K_a και K_b ενός συζυγούς ζεύγους οξέος-βάσης σε υδατικό διάλυμα, υπάρχει μια σημαντική σχέση. Θεωρώντας λοιπόν ότι HA είναι το οξύ και A^- η συζυγής του βάση, λαμβάνεται:

Αν προστεθούν αλγεβρικά οι αντιδράσεις, οι σταθερές ισορροπίας πολλαπλασιάζονται και δίνουν:



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

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$K_w = K_a \cdot K_b$$

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

*Relation between K_a and K_b
for a conjugate pair:*

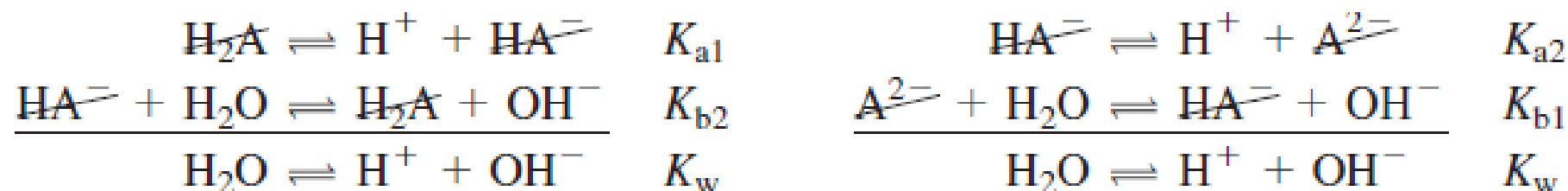
$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Η σχέση αυτή ισχύει για οποιοδήποτε οξύ και την συζυγή του βάση σε υδατικό διάλυμα.

10. Ισχύς οξέων και βάσεων

Σχέση μεταξύ K_a και K_b

Για ένα διπρωτικό οξύ, μπορούν να ληφθούν παρόμοιες σχέσεις για καθένα από τα δύο οξέα και τις συζυγείς τους βάσεις:



The final results are

*General relation
between K_a and K_b :*

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_w$$

$$K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w$$

Βιβλιογραφία

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