

Ανάλυση Τροφίμων

Ενότητα 7: Υδατική ισορροπία – Οξέα και βάσεις

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής



Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Ακαδημαϊκό Έτος
2019 - 2020

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

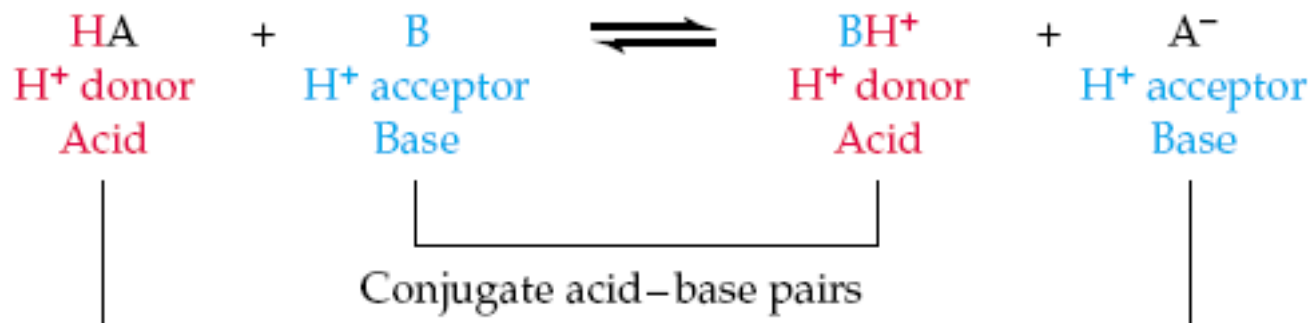
Οι Έννοιες Οξύ - Βάση: Η Θεωρία Brønsted - Lowry

Σύμφωνα με τη **θεωρία Brønsted - Lowry**, οξύ είναι οποιαδήποτε ουσία (μόριο ή ιόν) που μπορεί να μεταφέρει ένα πρωτόνιο (ιόν H^+) σε μια άλλη ουσία. Ομοίως, βάση είναι οποιαδήποτε ουσία που μπορεί να δεχτεί πρωτόνιο.

Δηλαδή, τα οξέα είναι δότες πρωτονίων, οι βάσεις αποδέκτες και οι αντιδράσεις οξέων - βάσεων είναι αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

BRØNSTED-LOWRY ACID A substance that can transfer H^+

BRØNSTED-LOWRY BASE A substance that can accept H^+

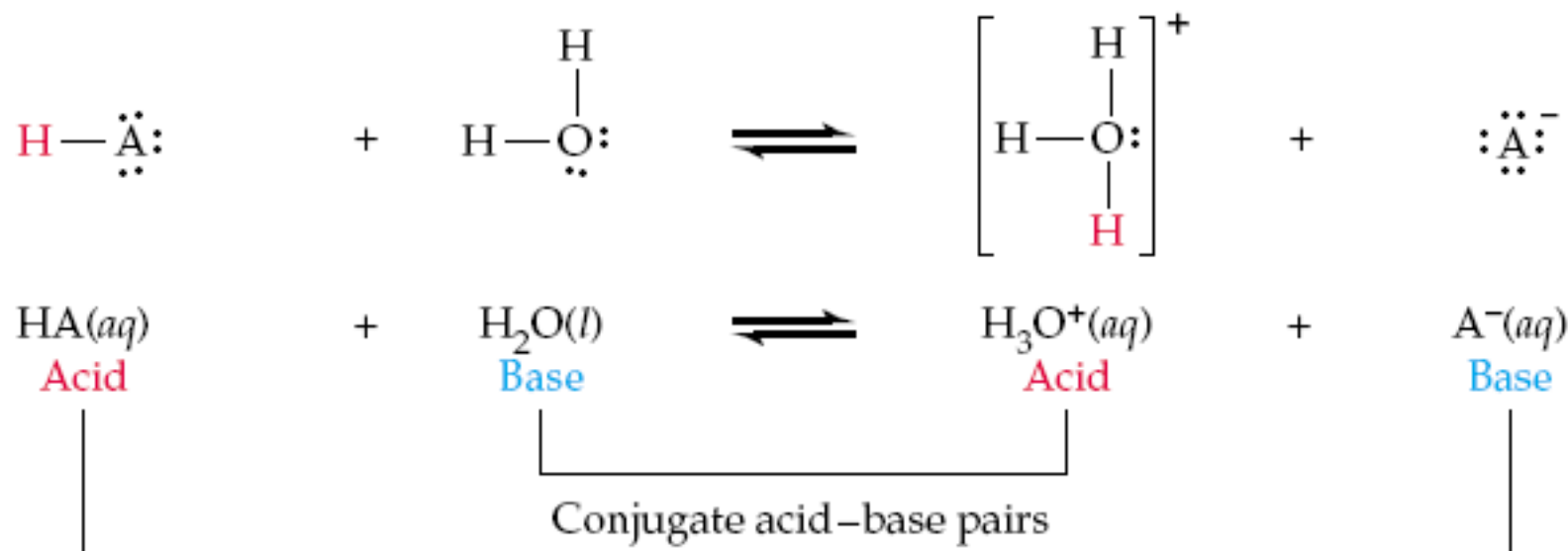
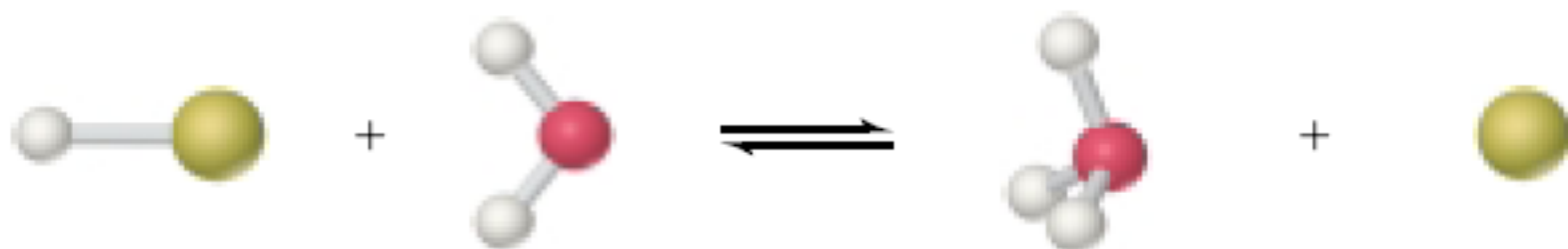


Οι Έννοιες Οξύ - Βάση: Η Θεωρία Brønsted - Lowry

Στην παραπάνω εξίσωση παρατηρείται ότι τα προϊόντα της αντίδρασης, BH^+ και A^- , είναι και αυτά οξέα και βάσεις.

Οι ενώσεις των οποίων οι χημικοί τύποι διαφέρουν κατά ένα πρωτόνιο ονομάζονται **συζυγή ζεύγη οξέως - βάσεως**. Έτσι, το A^- είναι η συζυγής βάση του οξέως HA και το HA είναι το συζυγές οξύ της βάσης A^- .

Αυτό που συμβαίνει όταν ένα κατά Brønsted - Lowry οξύ HA προστίθεται στο νερό είναι ότι αντιδρά αντιστρεπτά με το νερό σε μια *ισορροπία διάστασης οξέως*. Το οξύ μεταφέρει ένα πρωτόνιο στο νερό, το οποίο λειτουργεί ως βάση (αποδέκτης πρωτονίου). Τα προϊόντα είναι ιόν υδρονίου, H_3O^+ (το συζυγές οξύ του H_2O) και A^- (η συζυγής βάση του HA).

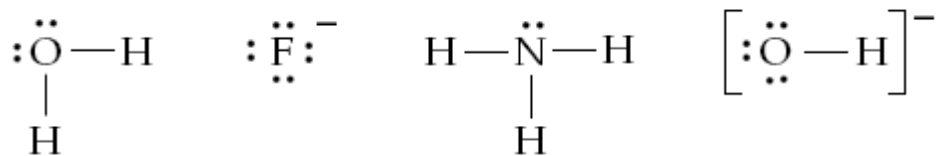


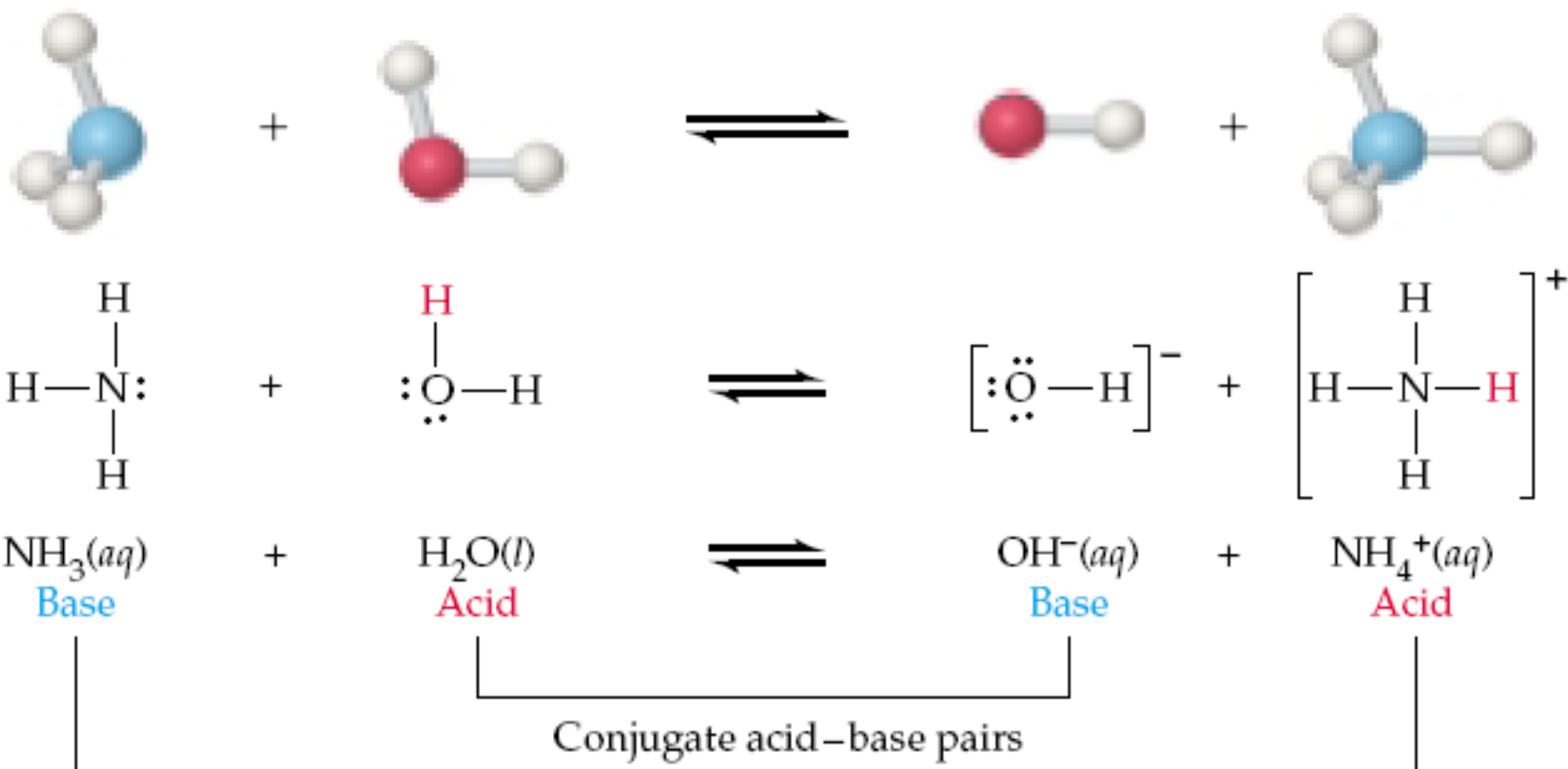
Οι Έννοιες Οξύ - Βάση: Η Θεωρία Brønsted - Lowry

Τυπικά Brønsted - Lowry οξέα είναι το HCl, HF και HNO₃, αλλά και το NH₄⁺, η HSO₄⁻ και η HCO₃⁻.

Όταν μια κατά Brønsted - Lowry βάση προστίθεται στο νερό, όπως π.χ. η NH₃, δέχεται πρωτόνια από το νερό, το οποίο δρα ως οξύ. Τα προϊόντα είναι το ιόν υδροξυλίου, OH⁻ (η συζυγής βάση του νερού) και το ιόν του αμμωνίου, NH₄⁺ (το συζυγές οξύ της NH₃).

Ένα μόριο για να δεχθεί πρωτόνιο θα πρέπει να έχει τουλάχιστον ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, για την δέσμευση του πρωτονίου. Όλες οι κατά Brønsted - Lowry βάσεις έχουν μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων.





Ισχύεις Οξέων & Βάσεων

Ισχυρό οξύ είναι αυτό το οποίο διίσταται στο νερό σχεδόν πλήρως. Έτσι, η ισορροπία διάστασης οξέως ενός ισχυρού οξέως HA είναι σχεδόν 100% μετατοπισμένη προς τα δεξιά και το διάλυμα περιέχει σχεδόν μόνο H_3O^+ και A^- .

Τυπικά ισχυρά οξέα είναι το $HClO_4$, το HCl , το HNO_3 και το H_2SO_4 . Συνεπάγεται ότι, επειδή εξορισμού *τα ισχυρά οξέα έχουν ασθενείς συζυγείς βάσεις*, τα ιόντα ClO_4^- , Cl^- , NO_3^- και HSO_4^- θα είναι πολύ πιο ασθενείς βάσεις από το νερό.

Ασθενές οξύ είναι αυτό το οποίο διίσταται μόνο μερικώς μέσα στο νερό. Μόνο ένα μικρό κλάσμα των μορίων ενός ασθενούς οξέως μεταφέρει πρωτόνια στο νερό και το διάλυμα περιέχει κυρίως αδιάστατα μόρια.

Τυπικά ασθενή οξέα είναι το HNO_2 και το CH_3COOH . Από τον ορισμό συνεπάγεται ότι τα πολύ ασθενή οξέα έχουν πολύ ισχυρές συζυγείς βάσεις.

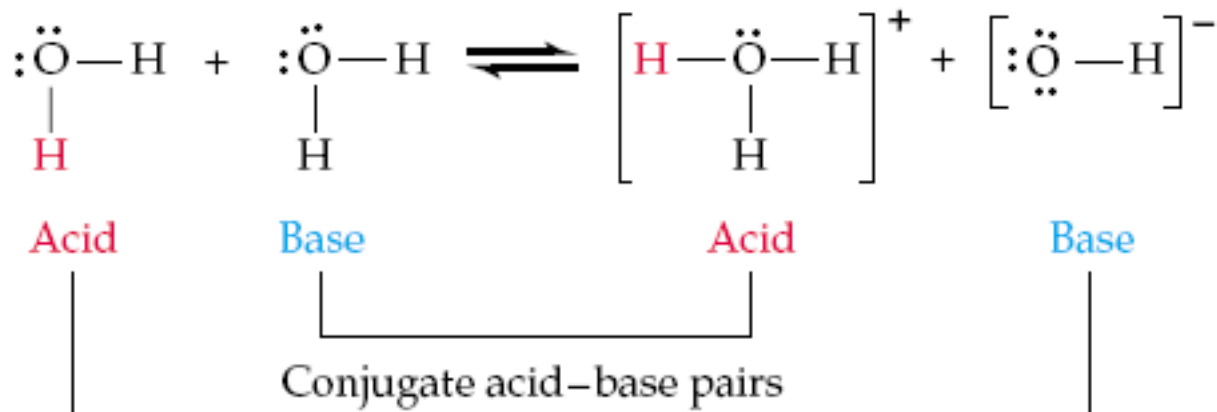
Relative Strengths of Conjugate Acid–Base Pairs

	Acid, HA		Base, A⁻	
Stronger acid	HClO_4 HCl H_2SO_4 HNO_3	}	ClO_4^- Cl^- HSO_4^- NO_3^-	}
	Strong acids. 100% dissociated in aqueous solution.		Very weak bases. Negligible tendency to be protonated in aqueous solution.	
↑	H_3O^+ HSO_4^- H_3PO_4 HNO_2 HF $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ H_2CO_3 H_2S NH_4^+ HCN HCO_3^-	}	H_2O SO_4^{2-} H_2PO_4^- NO_2^- F^- CH_3CO_2^- HCO_3^- HS^- NH_3 CN^- CO_3^{2-}	}
	Weak acids. Exist in solution as a mixture of HA, A ⁻ , and H ₃ O ⁺ .		Weak bases. Moderate tendency to be protonated in aqueous solution.	
Weaker acid	H_2O NH_3 OH^- H_2	}	OH^- NH_2^- O^{2-} H^-	}
	Very weak acids Negligible tendency to dissociate.		Strong bases. 100% protonated in aqueous solution.	

Διάσταση του Νερού

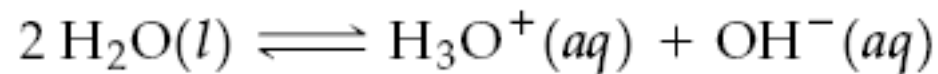
Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του νερού είναι να δρα και ως οξύ και ως βάση. Υπό την παρουσία οξέως το νερό δρα ως βάση, ενώ αντιθέτως υπό την παρουσία μιας βάσης δρα ως οξύ.

Στο καθαρό νερό, το ένα μόριο μπορεί να μεταφέρει ένα πρωτόνιο σ' ένα άλλο μόριο νερού, δρώντας ταυτόχρονα και ως οξύ και ως βάση.



Διάσταση του Νερού

Αυτή η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως η **διάσταση του νερού** και περιγράφεται από την εξής εξίσωση ισορροπίας:



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Η συγκέντρωση του νερού παραλείπεται από την έκφραση της σταθεράς ισορροπίας γιατί είναι καθαρό υγρό. Η σταθερά ισορροπίας K_w ονομάζεται **σταθερά γινομένου ιόντων του νερού**.

Η παραπάνω ισορροπία είναι κατά πολύ μετατοπισμένη προς τ' αριστερά. Δηλαδή, μόνο ελάχιστα μόρια νερού διίστανται.

Διάσταση του Νερού

Πειραματικά, έχει βρεθεί ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

Από τη στοιχειομετρία της εξίσωσης προκύπτει ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \quad \text{at } 25^\circ\text{C}$$

Άρα, η αριθμητική τιμή της K_w θα είναι:

$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) \\ &= 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{at } 25^\circ\text{C} \end{aligned}$$

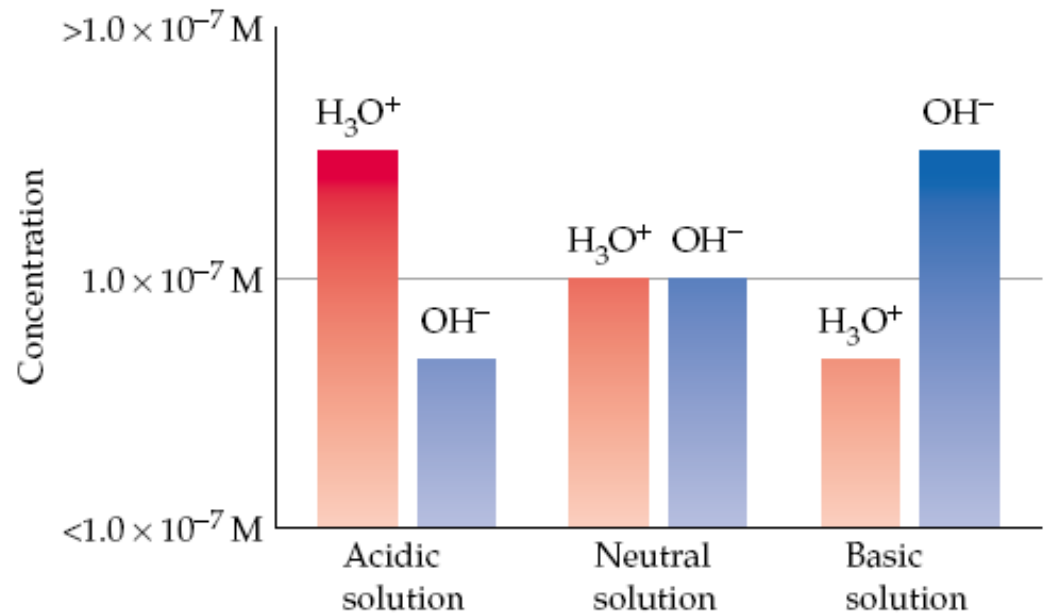
Διάσταση του Νερού

Με βάση τα παραπάνω, τα υδατικά διαλύματα διακρίνονται σε όξινα, ουδέτερα ή βασικά ως εξής:

Acidic: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Neutral: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Basic: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$



Η Κλίμακα του pH

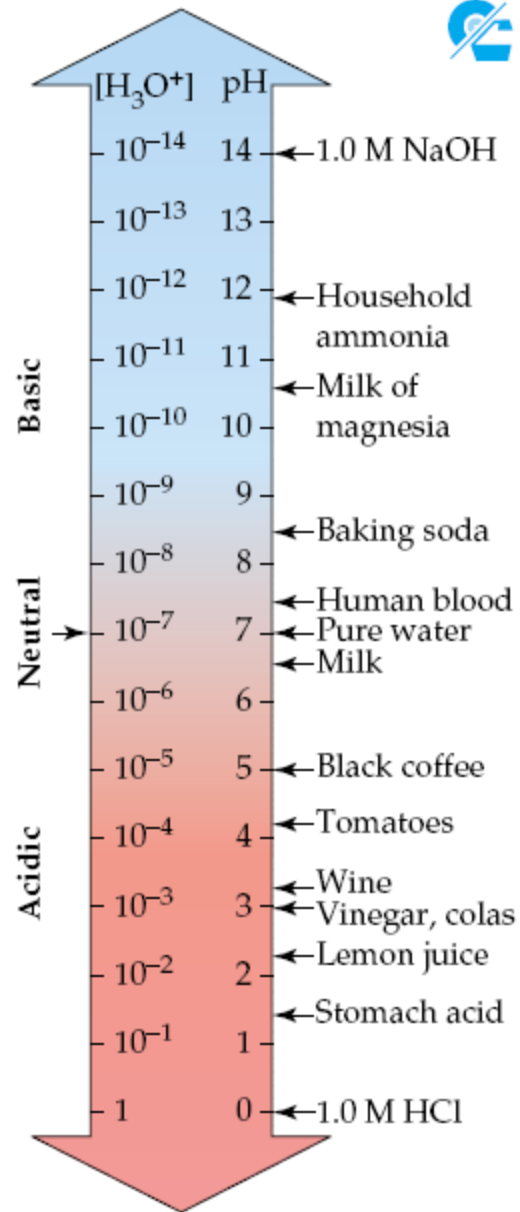
Το pH ενός διαλύματος ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της μοριακής συγκέντρωσης των ιόντων υδρονίου:

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

Έτσι, ένα όξινο διάλυμα με $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ έχει $\text{pH} = 2$. Να σημειωθεί ότι οι τιμές pH αναφέρονται με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων.

Η κλίμακα του pH είναι λογαριθμική, που σημαίνει ότι για κάθε μεταβολή της τιμής pH κατά 1, η συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+]$ μεταβάλλεται κατά ένα παράγοντα 10.

Επίσης, επειδή ως pH ορίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της $[\text{H}_3\text{O}^+]$, όσο μεγαλύτερη αυτή η συγκέντρωση, τόσο χαμηλότερο το pH.



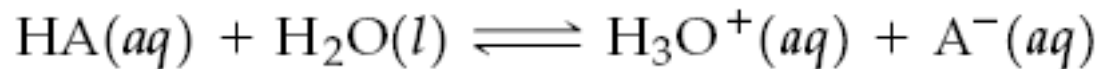
Acidic solution: pH < 7

Neutral solution: pH = 7

Basic solution: pH > 7

Ισορροπίες σε Διαλύματα Ασθενών Οξέων

Η διάσταση ενός ασθενούς οξέως στο νερό χαρακτηρίζεται από μια εξίσωση ισορροπίας. Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση διάστασης ονομάζεται σταθερά διάστασης οξέως, K_a .



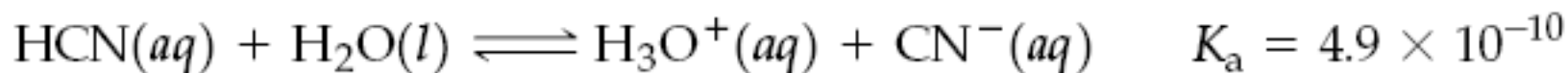
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Η συγκέντρωση του H_2O , που είναι ουσιαστικά σταθερή σε αραιά υδατικά διαλύματα, παραλείπεται από την έκφραση της σταθεράς ισορροπίας (είναι ενσωματωμένη στην K_a).

Υπολογισμός Συγκεντρώσεων Ισορροπίας σε Διαλύματα Ασθενών Οξέων

Λαμβάνεται για παράδειγμα ένα διάλυμα HCN 0.1 M.

Βήμα 1^ο: Γράφεται η εξίσωση διάστασης.



Βήμα 2^ο: Εκφράζονται οι συγκεντρώσεις όλων των σωματιδίων (μορίων, ιόντων) που εμπλέκονται σε σχέση με τη συγκέντρωση του HCN που διίσταται (π.χ. x mol/L). Δηλαδή, αφού x mol/L διίστανται, παράγουν x mol/L H_3O^+ και x mol/L CN^- . Η συγκέντρωση του αδιάστατου HCN θα είναι $(0.1 - x)$ mol/L.

	HCN(aq) + H₂O(l) ⇌ H₃O⁺(aq) + CN⁻(aq)		
Initial conc (M)	0.10	~0	0
Change (M)	-x	+x	+x
Equilibrium conc (M)	0.10 - x	x	x

Υπολογισμός Συγκεντρώσεων Ισορροπίας σε Διαλύματα Ασθενών Οξέων

Βήμα 3^ο: Υποκαθίστανται οι τιμές των συγκεντρώσεων ισορροπίας στην εξίσωση ισορροπίας.

$$K_a = 4.9 \times 10^{-10} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)}$$

Επειδή η αντίδραση είναι ελάχιστα μετατοπισμένη προς τα δεξιά, για λόγους απλοποίησης μπορεί να υποτεθεί ότι $0.1 - x \approx 0.1$. Συνεπώς, λαμβάνεται:

$$4.9 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x^2 = 4.9 \times 10^{-11}$$

$$x = 7.0 \times 10^{-6}$$

Υπολογισμός Συγκεντρώσεων Ισορροπίας σε Διαλύματα Ασθενών Οξέων

Με βάση τα παραπάνω συνάγεται ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CN}^-] = x = 7.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{HCN}] = 0.10 - x = 0.10 - (7.0 \times 10^{-6}) = 0.10 \text{ M}$$

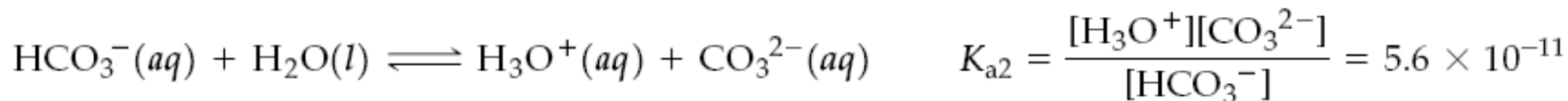
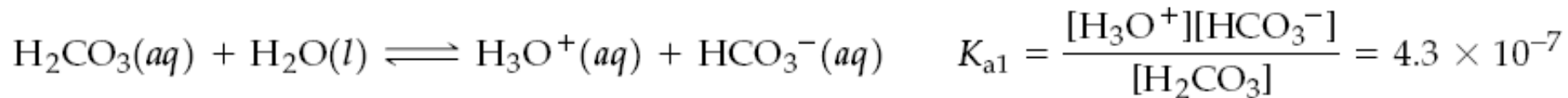
Έτσι, μπορεί να υπολογιστεί και το pH του διαλύματος ως εξής:

$$\text{pH} = -\log(\text{total } [\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(7.0 \times 10^{-6}) = 5.15$$

Πολυπρωτικά Οξέα

Οξέα τα οποία περιέχουν περισσότερα από ένα διασάσιμο πρωτόνιο ονομάζονται πολυπρωτικά. Τα πολυπρωτικά οξέα διίστανται σταδιακά και το κάθε στάδιο διάστασης χαρακτηρίζεται από τη δική του σταθερά διάστασης, K_{a1} , K_{a2} κτλ.

Λαμβάνεται για παράδειγμα το H_2CO_3 :



Πολυπρωτικά Οξέα

Οι τιμές των σταθερών διάστασης των πολυπρωτικών οξέων μειώνονται, συνήθως κατά $10^4 - 10^6$, με σειρά $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$. Αυτό συμβαίνει επειδή, εξαιτίας των ηλεκτροστατικών δυνάμεων, είναι πιο δύσκολη η απόσπαση ενός θετικά φορτισμένου πρωτονίου από ένα αρνητικό ιόν, όπως π.χ. το HCO_3^- .

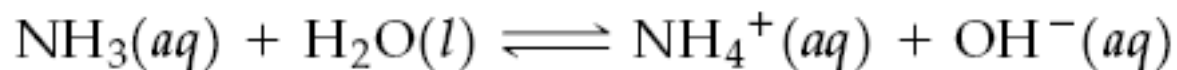
Stepwise Dissociation Constants for Polyprotic Acids at 25°C

Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Carbonic acid	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Hydrogen sulfide*	H_2S	1.0×10^{-7}	$\sim 10^{-19}$	
Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Sulfuric acid	H_2SO_4	Very large	1.2×10^{-2}	
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	6.3×10^{-8}	

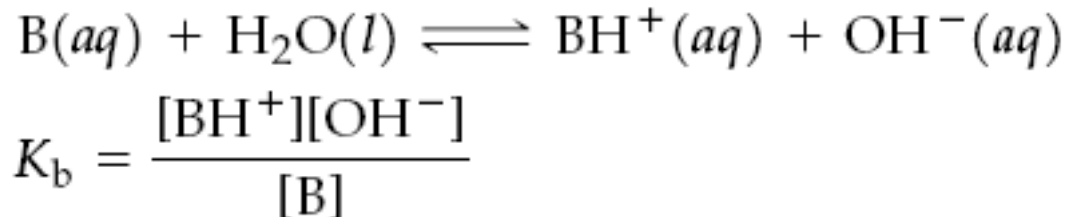
* Because of its very small size, K_{a2} for H_2S is difficult to measure and its value is uncertain.

Ισορροπίες σε Διαλύματα Ασθενών Βάσεων

Ασθενείς βάσεις, όπως η NH_3 , δέχονται πρωτόνια από το νερό και παράγουν το συζυγές οξύ της βάσης και ιόντα OH^- .



Η αντίδραση ισορροπίας οποιασδήποτε βάσης B με το νερό χαρακτηρίζεται από μια εξίσωση ισορροπίας, παρόμοιας μορφής μ' αυτή της διάστασης ενός ασθενούς οξέως. Η σταθερά ισορροπίας K_b ονομάζεται σταθερά διάστασης βάσεως.

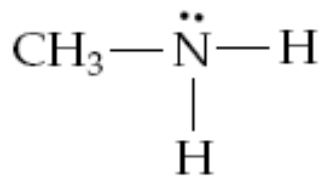
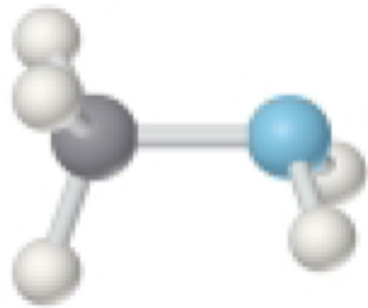


K_b Values for Some Weak Bases and K_a Values
for Their Conjugate Acids

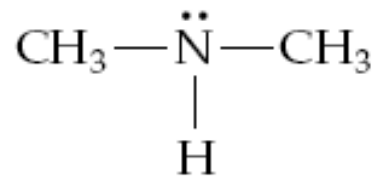
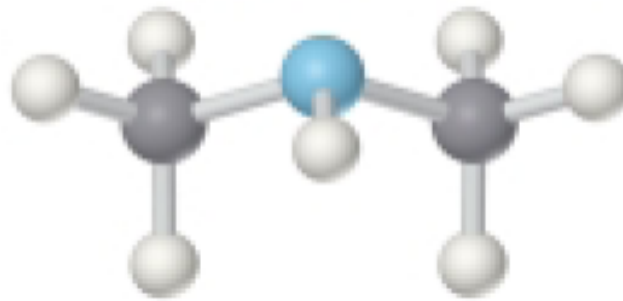
Base	Formula, B	K_b	Conjugate Acid, BH^+	K_a
Ammonia	NH_3	1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Aniline	$C_6H_5NH_2$	4.3×10^{-10}	$C_6H_5NH_3^+$	2.3×10^{-5}
Dimethylamine	$(CH_3)_2NH$	5.4×10^{-4}	$(CH_3)_2NH_2^+$	1.9×10^{-11}
Hydrazine	N_2H_4	8.9×10^{-7}	$N_2H_5^+$	1.1×10^{-8}
Hydroxylamine	NH_2OH	9.1×10^{-9}	NH_3OH^+	1.1×10^{-6}
Methylamine	CH_3NH_2	3.7×10^{-4}	$CH_3NH_3^+$	2.7×10^{-11}

Ισορροπίες σε Διαλύματα Ασθενών Βάσεων

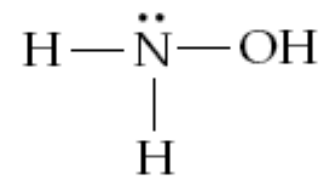
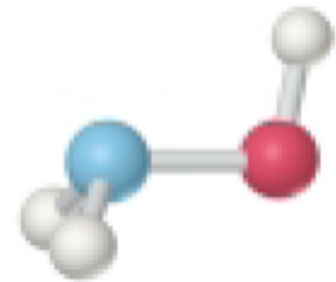
Πολλές ασθενείς βάσεις είναι οργανικές ενώσεις που ονομάζονται αμίνες. Η βασικότητα των αμινών οφείλεται στο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου, στο οποίο γίνεται η δέσμευση του πρωτονίου.



Methylamine



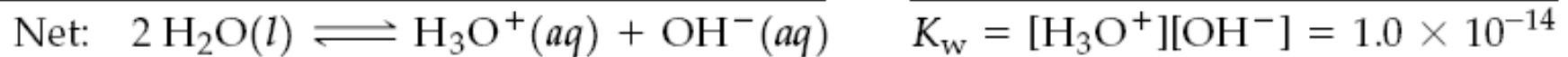
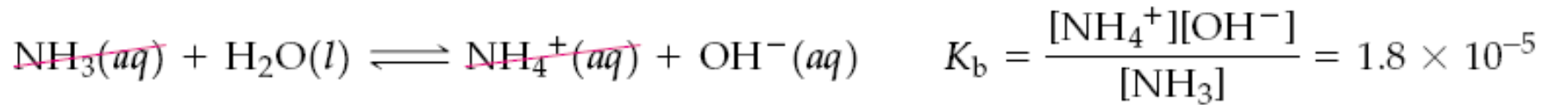
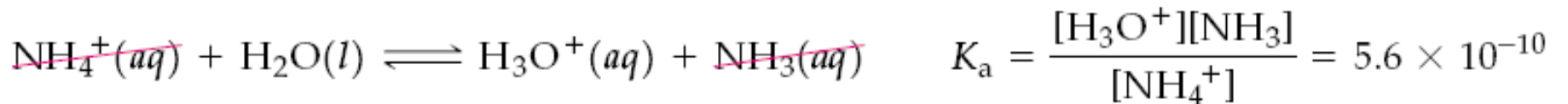
Dimethylamine



Hydroxylamine

Σχέση Μεταξύ K_a και K_b

Λαμβάνεται για παράδειγμα το συζυγές ζεύγος $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$:



$$\begin{aligned} K_a \times K_b &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\cancel{\text{NH}_3}]}{[\cancel{\text{NH}_4^+}]} \times \frac{[\cancel{\text{NH}_4^+}][\text{OH}^-]}{[\cancel{\text{NH}_3}]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w \\ &= (5.6 \times 10^{-10})(1.8 \times 10^{-5}) = 1.0 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \quad \text{and} \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Οι Όξινες / Βασικές Ιδιότητες των Αλάτων

Τα άλατα μπορεί να είναι ουδέτερα, όξινα ή βασικά, ανάλογα με τις όξινες / βασικές ιδιότητες των ιόντων τους.

Ως γενικός κανόνας, άλατα που σχηματίζονται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση είναι ουδέτερα· άλατα που σχηματίζονται από ισχυρό οξύ και ασθενή βάση είναι όξινα· και άλατα που σχηματίζονται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση είναι βασικά.

Άλατα που δίνουν ουδέτερα διαλύματα

Τα παρακάτω ιόντα δεν αντιδρούν σημαντικά με το νερό για να παράξουν είτε OH^- είτε H_3O^+ :

- Κατιόντα από ισχυρές βάσεις: 1A (Li^+ , K^+ , Na^+), 2A (Ca^{2+} , Ba^{2+}).
- Ανιόντα από ισχυρά μονοπρωτικά οξέα: Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- .

Οι Όξινες/ Βασικές Ιδιότητες των Αλάτων

Άλατα που δίνουν όξινα διαλύματα

Άλατα όπως το NH_4Cl που προέρχονται από μια ασθενή βάση (NH_3) και ένα ισχυρό οξύ (HCl) παράγουν όξινα διαλύματα. Σ' αυτήν την περίπτωση, το κατιόν είναι ένα ασθενές οξύ:

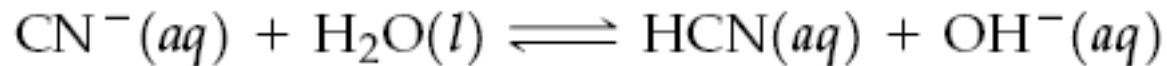


Αν και η αντίδραση κάποιου ιόντος ενός άλατος με το νερό για τη δημιουργία είτε OH^- είτε H_3O^+ ονομάζεται υδρόλυση άλατος, στην ουσία είναι μια τυπική αντίδραση οξέως - βάσεως Brønsted - Lowry.

Οι Όξινες/ Βασικές Ιδιότητες των Αλάτων

Άλατα που δίνουν βασικά διαλύματα

Άλατα όπως το NaCN που προέρχονται από μια ισχυρή βάση (NaOH) και ένα ασθενές οξύ (HCN) παράγουν βασικά διαλύματα. Σ' αυτήν την περίπτωση, το ανιόν είναι μια ασθενής βάση:

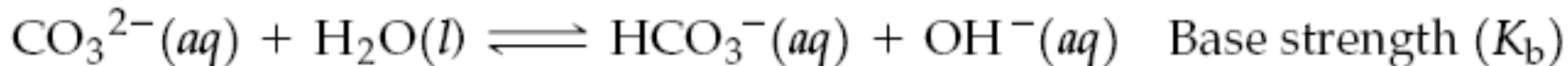
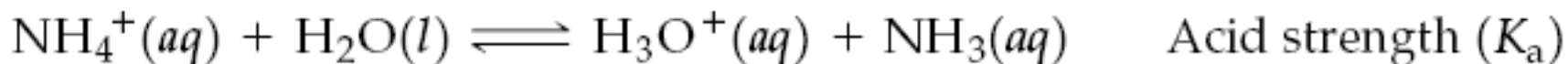


Άλλα ιόντα που έχουν βασικές ιδιότητες είναι η NO_2^{-} , η F^{-} , η $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$, και η CO_3^{2-} .

Οι Όξινες/ Βασικές Ιδιότητες των Αλάτων

Άλατα με όξινα κατιόντα και βασικά ανιόντα

Λαμβάνεται για παράδειγμα το $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Επειδή το NH_4^+ είναι ασθενές οξύ και η CO_3^{2-} είναι ασθενής βάση, το pH του διαλύματος θα εξαρτάται από τη σχετική ισχύ του οξέως και της βάσεως.



Διακρίνονται τρεις πιθανές περιπτώσεις:

- $K_a > K_b$: Το διάλυμα θα περιέχει περίσσεια ιόντων H_3O^+ ($\text{pH} < 7$).
- $K_a < K_b$: Το διάλυμα θα περιέχει περίσσεια ιόντων HO^- ($\text{pH} > 7$).
- $K_a \approx K_b$: Το διάλυμα θα περιέχει περίπου ίση συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ και HO^- ($\text{pH} \approx 7$).

Οι Όξινες/ Βασικές Ιδιότητες των Αλάτων

Για να διαπιστωθεί αν το διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, γίνονται οι παρακάτω υπολογισμοί:

$$K_a \text{ for } \text{NH}_4^+ = \frac{K_w}{K_b \text{ for } \text{NH}_3} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$K_b \text{ for } \text{CO}_3^{2-} = \frac{K_w}{K_a \text{ for } \text{HCO}_3^-} = \frac{K_w}{K_{a2} \text{ for } \text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}} = 1.8 \times 10^{-4}$$

Βρίσκεται ότι $K_a < K_b$. Συνεπώς το διάλυμα θα είναι βασικό ($\text{pH} > 7$).

Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ισχύ ενός Οξέως

Ο βαθμός διάστασης ενός οξέως HA καθορίζεται κυρίως από την ισχύ και πολικότητα του δεσμού H - A.

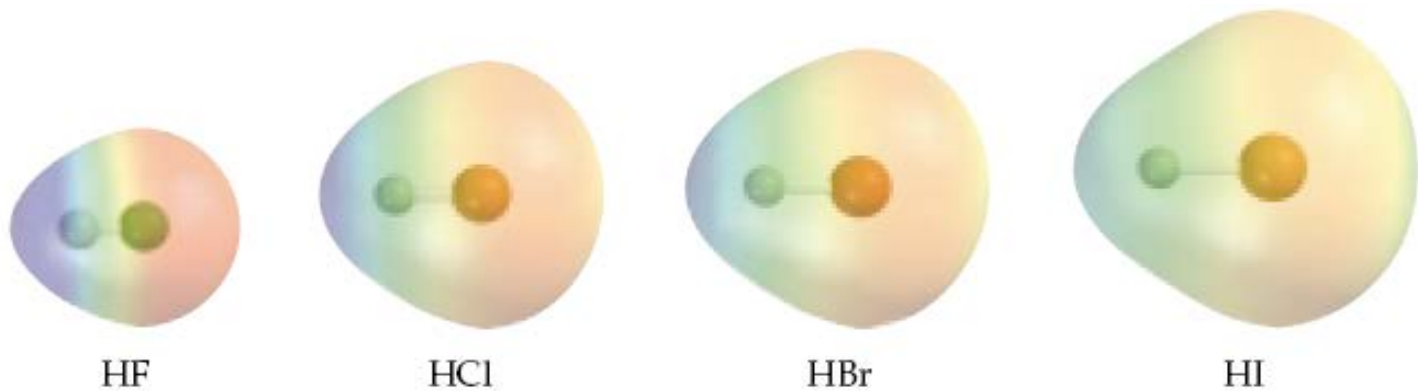
Όπως έχει ειπωθεί, η ισχύς του δεσμού H - A είναι η ενθαλπία που απαιτείται για τη διάσταση του HA σ' ένα άτομο H και ένα A.

Η πολικότητα του δεσμού H-A αυξάνει με την αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του A και σχετίζεται με την ευκολία με την οποία υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων από το άτομο H στο A, έτσι ώστε να δημιουργηθούν ιόντα H^+ και A^- .

Γενικά, όσο πιο ασθενής ο H-A δεσμός, τόσο πιο ισχυρό το οξύ. Όσο πιο πολικός ο H-A δεσμός, τόσο πιο ισχυρό το οξύ.

Παράγοντες που Επηρεάζουν την Ισχύ ενός Οξέως

Λαμβάνονται για παράδειγμα οι χάρτες δυναμικών των παρακάτω οξέων:



Οι χάρτες δείχνουν ότι όλα τα μόρια είναι πολικά, αλλά οι διαφορές στην πολικότητα είναι λιγότερο σημαντικές από τις διαφορές στην ισχύ των δεσμών, η οποία μειώνεται κατά πολύ από το HF στο HI. Αυτό σημαίνει και μια παράλληλη αύξηση της οξύτητας.

