

Ανάλυση Τροφίμων

Ενότητα 8: Εφαρμογές υδατική ισορροπίας

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής



Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Ακαδημαϊκό Έτος
2019 - 2020

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Anapληρωτής Καθηγητής

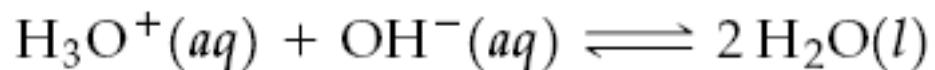
Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Ισχυρό οξύ – ισχυρή βάση

Λαμβάνεται η παρακάτω αντίδραση:



Επειδή όλες οι ουσίες (HCl , NaOH , NaCl) διίστανται πλήρως, η τελική ιοντική εξίσωση θα είναι:

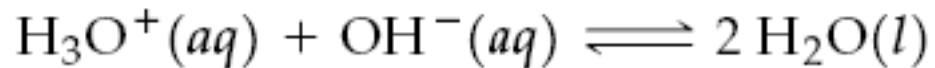


Συνεπώς, εάν αναμιχθούν ίσοι αριθμοί mol HCl και NaOH , μετά το πέρας της αντίδρασης θα ισχύει ότι:

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

Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Ουσιαστικά, η εξουδετέρωση ενός ισχυρού οξέως από μια ισχυρή βάση είναι το αντίστροφο της διάστασης του νερού. Άρα, για να υπολογιστεί η σταθερά εξουδετέρωσης K_n , μπορεί να υποτεθεί ότι:



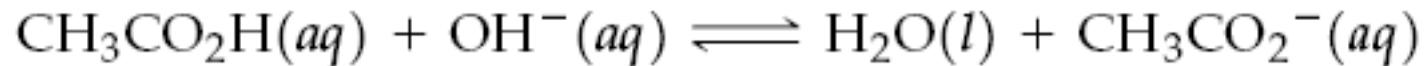
$$K_n = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{14}$$

Η μεγάλη σταθερά υποδεικνύει ότι η αντίδραση είναι σχεδόν πλήρης. Το άλας που παράγεται από την αντίδραση είναι ουδέτερο και συνεπώς το διάλυμα θα έχει $\text{pH} = 7$.

Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Ασθενές οξύ – ισχυρή βάση

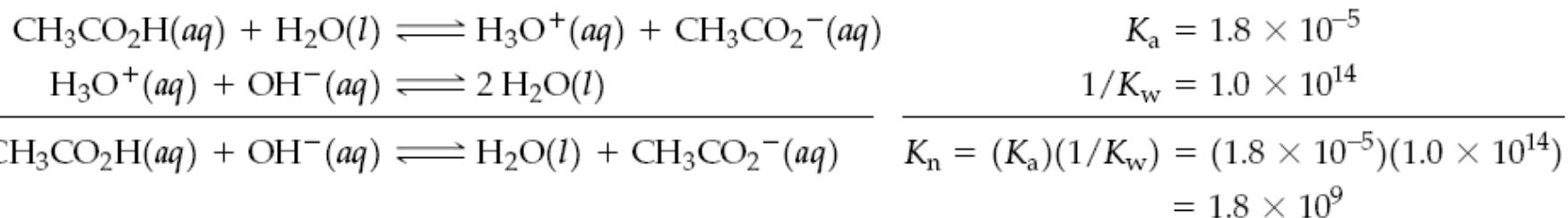
Λαμβάνεται για παράδειγμα η αντίδραση του οξικού οξέως (CH_3COOH) και η αντίδρασή του με NaOH για τη δημιουργία οξικού νατρίου (CH_3COONa):



Τα ιόντα Na^+ δεν εμφανίζονται στην εξίσωση, γιατί αμφότερα το CH_3COONa και το NaOH διίστανται πλήρως.

Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να γίνει η εξής υπόθεση:



Η τιμή της σταθεράς είναι πολύ υψηλή, που σημαίνει ότι η αντίδραση εξουδετέρωσης γίνεται κατά περίπου 100%. Επειδή όμως το ιόν CH_3COO^- προέρχεται από ασθενές οξύ, θα ισχύει ότι $\text{pH} > 7$.

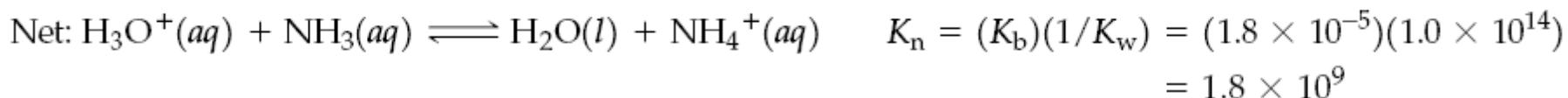
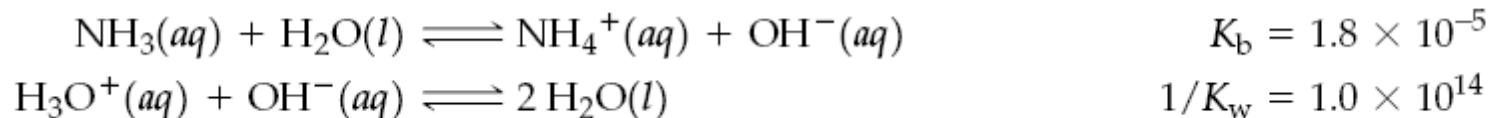
Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Ισχυρό οξύ – ασθενής βάση

Για παράδειγμα, η εξουδετέρωση της NH_3 από το HCl έχει ως τελική ιοντική εξίσωση:



Όπως και στην περίπτωση ασθενούς οξέως – ισχυρής βάσης, μπορεί να γίνει η παρακάτω υπόθεση:



Και πάλι, η αντίδραση εξουδετέρωσης θα πραγματοποιηθεί πλήρως και θα ισχύει ότι $\text{pH} < 7$.

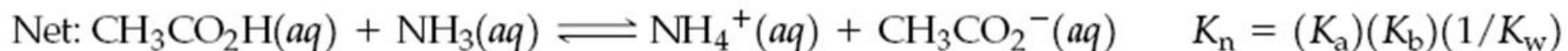
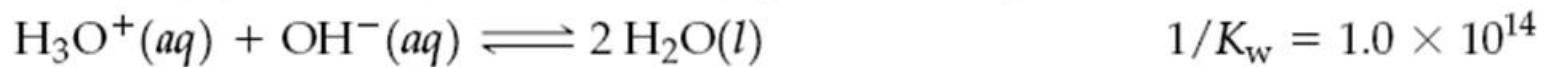
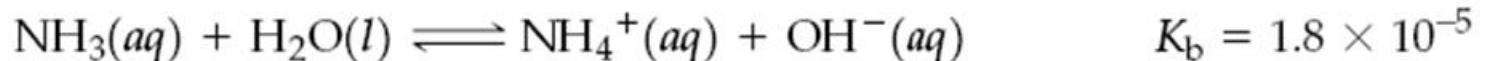
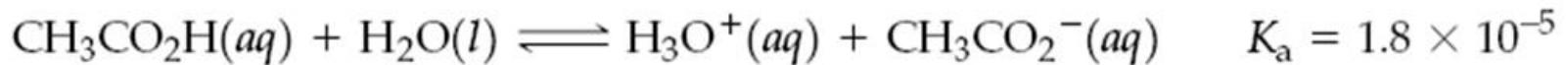
Αντιδράσεις Εξουδετέρωσης

Ασθενές οξύ – ασθενής βάση

Η τελική ιοντική εξίσωση για την εξουδετέρωση του οξικού οξέως με αμμωνία είναι:



Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, μπορεί να υποτεθεί ότι:



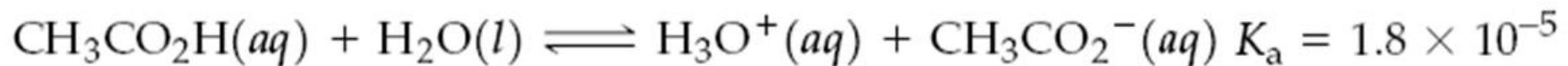
$$K_n = (K_a)(K_b)\left(\frac{1}{K_w}\right) = (1.8 \times 10^{-5})(1.8 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{14}) = 3.2 \times 10^4$$

Σ' αυτήν την περίπτωση, η σταθερά είναι σημαντικά μικρότερη, που σημαίνει ότι η εξουδετέρωση δεν θα πραγματοποιηθεί πλήρως.

Επίδραση Κοινού Ιόντος

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

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 υποτεθεί ότι η συγκέντρωση των οξικών ιόντων είναι $x \text{ mol/L}$ 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

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

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.

Επίδραση Κοινού Ιόντος

Η μείωση της $[\text{H}_3\text{O}]^+$ όταν προστίθενται οξικά ιόντα σ' ένα διάλυμα οξικού οξέως είναι ένα παράδειγμα **επίδρασης κοινού ιόντος**. Δηλαδή, μια μετατόπιση της ισορροπίας όταν προστίθεται μια ουσία, η οποία παρέχει ένα ιόν που συμμετέχει στην ισορροπία.

Έτσι, η προσθήκη οξικών ιόντων μετατοπίζει την ισορροπία διάστασης του οξικού οξέως προς τ' αριστερά.



Η επίδραση κοινού ιόντος είναι ένα παράδειγμα της αρχής Le Châtelier.

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

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

Εάν μια μικρή ποσότητα OH^- προστεθεί σ' ένα ρυθμιστικό, τότε η αύξηση του pH θα είναι ανεπαίσθητη, γιατί το οξύ του ρυθμιστικού εξουδετερώνει το OH^- .

Εάν μια μικρή ποσότητα H_3O^+ προστεθεί σ' ένα ρυθμιστικό, τότε η μείωση του pH θα είναι ανεπαίσθητη, γιατί το οξύ του ρυθμιστικού εξουδετερώνει το H_3O^+ .

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

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:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

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

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

Προσθήκη OH^-

Ας υποτεθεί 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)

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:

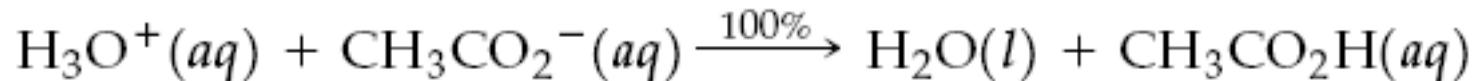
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \\ &= (1.8 \times 10^{-5}) \left(\frac{0.09}{0.11} \right) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.82$$

Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

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:

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

$$\text{pH} = 4.66$$

Ρυθμιστική Ικανότητα

Λαμβάνεται για παράδειγμα ένα αραιό διάλυμα HCl 1.8×10^{-5} M. Το pH αυτού του διαλύματος θα είναι 4.74. Αν σ' αυτό το διάλυμα προστεθούν 0.01 mol στερεού NaOH, τότε η συγκέντρωση των OH⁻ θα είναι πρακτικά η ίδια, αφού μόνο ένα ελάχιστο μέρος εξουδετερώθηκε (1.8×10^{-5} mol).

Δηλαδή:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{(1.0 \times 10^{-14})}{(0.01)} = 1 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 12.0$$

Έτσι λοιπόν, **ρυθμιστική ικανότητα** ορίζεται ως η ποσότητα ενός οξέως η μιας βάσεως που μπορεί ν' απορροφηθεί από ένα ρυθμιστικό διάλυμα, χωρίς ν' αλλάξει πρακτικά το pH του.

Η Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

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**:

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

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 $\log([\text{βάση}]/[\text{oξύ}])$.

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 $[\text{βάση}]/[\text{oξύ}]$ σε μια τιμή, σύμφωνα με την εξίσωση Henderson – Hasselbalch.

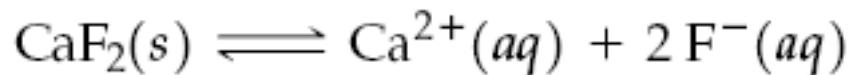
Ως γενικός κανόνας, η τιμή του pK_a ενός ασθενούς οξέως θα πρέπει να είναι ± 1 της τιμής του pH του ρυθμιστικού διαλύματος που πρόκειται να παρασκευαστεί.

Ισορροπίες Διαλυτότητας

Ας υποτεθεί 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 διίσταται 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 .



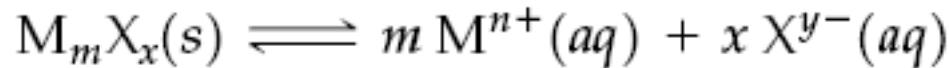
Ισορροπίες Διαλυτότητας

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}

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

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

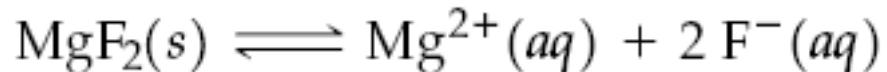
K_{sp} Values for Some Ionic Compounds at 25°C

Name	Formula	K_{sp}
Aluminum hydroxide	Al(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

Επίδραση κοινού ιόντος

Λαμβάνεται για παράδειγμα η παρακάτω ισορροπία:



Γνωρίζοντας ότι η συγκέντρωση του MgF_2 είναι 2.6×10^{-4} 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

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

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

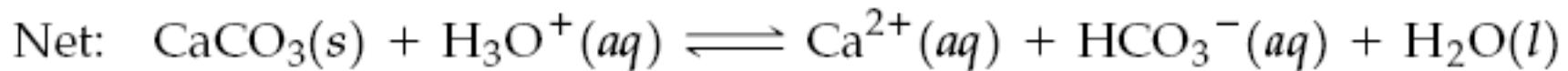
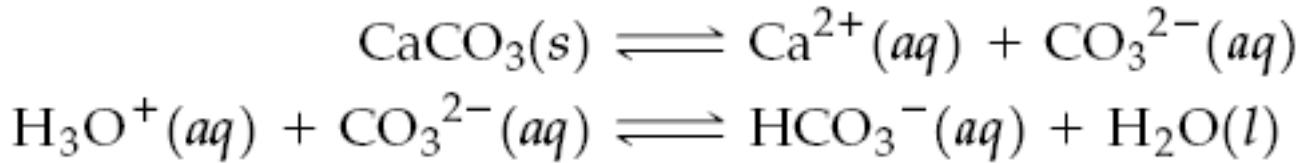
Το pH του διαλύματος

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



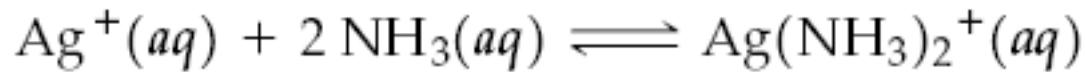
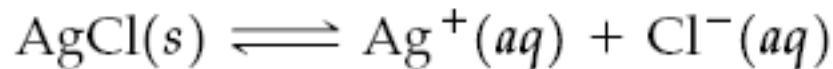
Και άλλα ιόντα, όπως CN^- , PO_4^{3-} , S^{2-} και F^- συμπεριφέρονται παρόμοια. Αντιθέτως, το pH δεν έχει επίδραση στη διαλυτότητα αλάτων που περιέχουν ανιόντα ισχυρών οξέων (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^-), γιατί αυτά τα ιόντα δεν πρωτονιόνονται από το H_3O^+ .

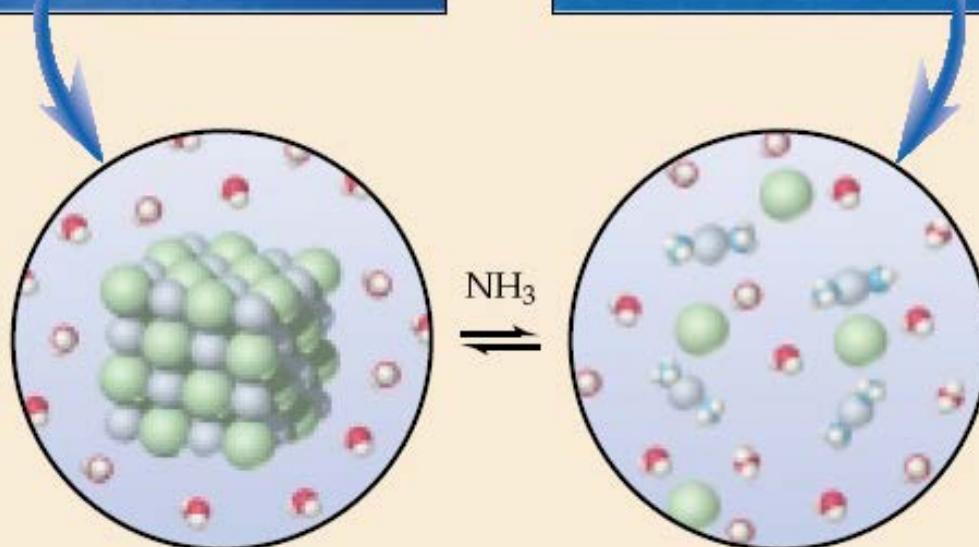
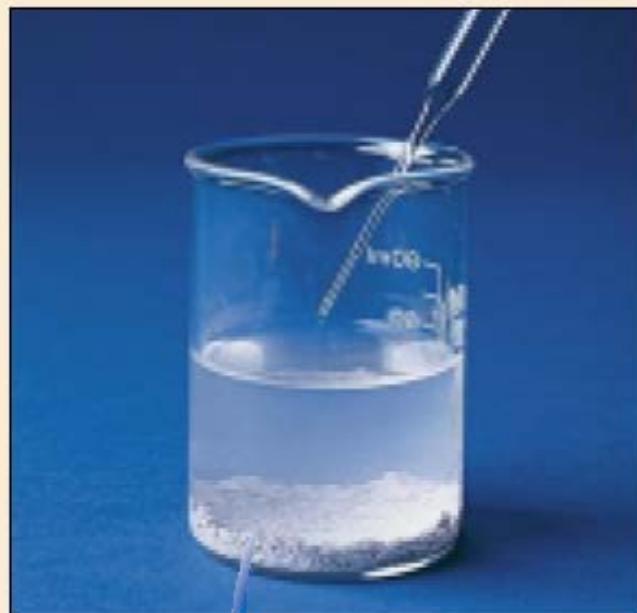
Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

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^- .

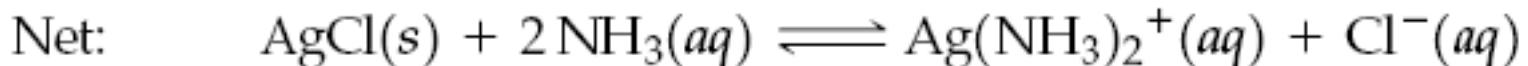
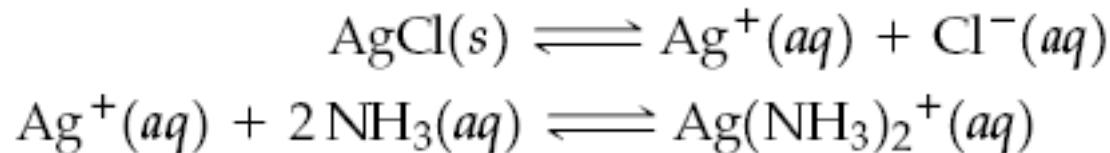
Ο AgCl για παράδειγμα, είναι αδιάλυτος στο νερό, αλλά διαλύεται σε περίσσεια υδατικού διαλύματος αμμωνίας, δημιουργώντας το σύμπλοκο ιόν $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.





Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Διαλυτότητα

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 NH_3 για τη δημιουργία $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$:



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

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

Όπου K_f είναι η σταθερά σχηματισμού του $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$.