

# Γενική και Ανόργανη Χημεία

Εργαστήριο

## Άσκηση 6 και 7: Οξεοβασικές ογκομετρήσεις<sup>1</sup>

### Στόχος της άσκησης

Ζητείται από τους σπουδαστές να κατανοήσουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ισχυρών και ασθενών οξέων και βάσεων και να υπολογίζουν τις σταθερές  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $pK_a$ ,  $pK_b$ . Επίσης ζητείται η κατανόηση της αντίδρασης εξουδετέρωσης, της ογκομέτρησης, του ισοδύναμου και του τελικού σημείου.

**Σημ:** Να μην συγχέεται το ασθενές οξύ ή βάση με το ασθενώς όξινο ή ασθενώς αλκαλικό διάλυμα.

### Μονοπρωτικά ισχυρά και ασθενή οξέα

Μονοπρωτικά οξέα:

**Μονοπρωτικά** είναι τα οξέα που στα υδατικά τους διαλύματα ελευθερώνεται ένα ιόν υδρογόνου ( $H^+$ ) ή **οξώνιο** ( $H_3O^+$ ) από κάθε μόριό τους.

Ένα οξύ, με το γενικό συμβολισμό HA διίσταται στο νερό ως εξής:



Το υδροχλωρικό, υδροβρωμικό και το υδροϊωδικό οξύ είναι **ισχυρά μονοπρωτικά οξέα** (δηλ. έχουν **ένα** υδρογόνο στο μόριό τους και διίστανται **πλήρως** σε ιόντα οξωνίου (αντίστοιχα με τα 'ιόντα υδρογόνου', ή πρωτόνια) και ανιόντα. Συνεπώς, το βέλος στην εξίσωση διάστασης είναι προς μια κατεύθυνση:



**Ασθενές οξύ** είναι εκείνο που διίσταται *μερικώς* (και όχι 100%) σε ιόντα οξωνίου (αντίστοιχα με τα 'ιόντα υδρογόνου', ή πρωτόνια) και ανιόντα. Ένα οξύ, με το γενικό συμβολισμό HA διίσταται στο νερό ως εξής:



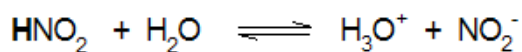
Επειδή πρόκειται για *αμφίδρομη* χημική αντίδραση, οδεύει προς *χημική ισορροπία* και συνεπώς περιγράφονται από τη σταθερά χημικής ισορροπίας ( $K_a$ ), η οποία για κάθε αντίδραση και σε μια δεδομένη θερμοκρασία έχει σταθερή τιμή η οποία υπολογίζεται και μπορεί να ανευρεθεί σε ειδικούς πίνακες.

Σταθερά διάστασης:

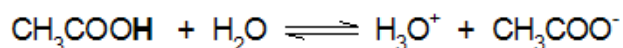
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$$

**Παράδειγμα:** το νιτρώδες οξύ, και το οξικό οξύ είναι ασθενή οξέα (διίστανται μερικώς και συνεπώς το βέλος στην αντίδραση διάστασης είναι διπλό):

<sup>1</sup> Υπεύθυνος υλικού: Στ. Μπογιατζής, Επικ. Καθηγητής ΤΕΙ Αθήνας



Νιτρώδες οξύ  
 $K_a = 7.1 \times 10^{-4}$



Οξικό οξύ  
 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$

(με σκούρα γράμματα -bold- στο μόριο του οξέος σημειώνεται το υδρογόνο που ιονίζεται).

Η τιμή της  $K_a$  για το νιτρώδες οξύ είναι μεγαλύτερη από εκείνη για το οξικό οξύ, που σημαίνει ότι το πρώτο είναι ισχυρότερο οξύ από το δεύτερο.

Από την τιμή της σταθεράς ιονισμού  $K_a$  μπορεί να προκύψει το  $pK_a$ :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Οι τιμές των  $pK_a$  στα δυο παραπάνω παραδείγματα υπολογίζονται ως εξής:

$$\text{Για το νιτρώδες οξύ (HNO}_2\text{): } pK_a = -\log(K_a) = -\log(7.1 \times 10^{-4}) = -(-3.15) = 3.15$$

$$\text{Για το οξικό οξύ (CH}_3\text{COOH): } pK_a = -\log(K_a) = -\log(1.75 \times 10^{-5}) = -(-4.75) = 4.75$$

Παρατηρούμε ότι, όσο μικρότερη η τιμή της σταθεράς ιονισμού (και ασθενέστερο το οξύ), τόσο μεγαλύτερη η τιμή του  $pK_a$ .

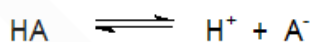
Αντίστοιχες έννοιες ισχύουν και για τις βάσεις: οι ασθενείς βάσεις διίστανται μερικώς σε ιόντα υδροξειδίου και κατιόν, όπως π.χ. η αμμωνία:



$K_b = 1.5 \times 10^{-5}$

### Ο βαθμός διάστασης ( $\alpha$ ) οξέων και βάσεων

Ένα οξύ, με το γενικό συμβολισμό HA διίσταται στο νερό ως εξής:



Ο βαθμός διάστασης ( $\alpha$ ) ενός οξέος HA εκφράζει το κλάσμα των μορίων ενός οξέος ή βάσης που βρίσκονται σε διάσταση σε σχέση με την ονομαστική του συγκέντρωση.

**Βαθμός διάστασης:**

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C_{\text{οξέος}}} = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

Στην περίπτωση ισχυρού οξέος ή βάσης, ο βαθμός διάστασης  $\alpha = 1$ , ενώ στις περιπτώσεις ασθενών οξέων ή βάσεων,  $\alpha < 1$ . Κάποιες φορές, ο βαθμός διάστασης εκφράζεται επί τοις εκατό (%). Για παράδειγμα, εάν ένα ασθενές οξύ έχει βαθμό διάστασης  $\alpha = 0.05$ , λέμε ότι διίσταται κατά 5%.

Η τιμή του βαθμού διάστασης  $\alpha$  μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο, εάν γνωρίζουμε την τιμή του  $K_a$  (για οξύ).

$$\text{Σταθερά διάστασης: } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{C - x} = \alpha^2 C \quad \left| \quad \text{όπου } x = \alpha C$$

Αντίστοιχη έκφραση για τη σταθερά  $K_b$  μπορούμε να καταστρώσουμε για μια ασθενή βάση.

<sup>2</sup> Οι τιμές  $pK_a$  για τα **ισχυρά οξέα** υπολογίζονται δύσκολα και έχουν συχνά αρνητικό πρόσημο. Για παράδειγμα: το θειικό οξύ (1<sup>η</sup> διάσταση) έχει  $pK_a = -2.6$  ενώ η τιμή για το υδροχλωρικό οξύ υπολογίζεται σε  $-7$ .

**Σημείωση 1:** ενώ η σταθερά διάστασης του οξέος ( $K_a$ ) είναι σταθερή ποσότητα (σε μια δεδομένη θερμοκρασία), ο βαθμός διάστασης  $\alpha$  δεν είναι σταθερός: αυξάνεται, όσο μειώνεται η συγκέντρωση του ασθενούς οξέος. (βλ. και ερώτηση 3)

**Σημείωση 2:** Σαν συνέπεια της παραπάνω σημείωσης, ένα ασθενές οξύ, σε χαμηλή συγκέντρωση μπορεί να διίσταται πιο αποτελεσματικά, και η ποσότητα των mol (ή greq) στην εν διαστάσει μορφή του να μην είναι αμελητέα ως προς την αρχική ποσότητα. Δηλαδή, αν εκφραζόμαστε σε συγκεντρώσεις, δεν είναι πάντα βέβαιο ότι  $x \ll C$ . Οπότε προκύπτει το ερώτημα: «**Πότε εφαρμόζουμε την προσέγγιση  $x \ll C$  και άρα  $C-x \cong x$ ;**» Θα θεωρήσουμε ως συμβατική προϋπόθεση, ο λόγος  $K_a/C$  να είναι μικρότερος του  $10^{-2}$ , δηλ.

$$\frac{K_a}{C} < 10^{-2}$$

Όταν η παραπάνω προϋπόθεση δεν ικανοποιείται, τότε η συγκέντρωση  $x$  θα προκύπτει από τη σταθερά διάστασης  $K_a = \frac{x^2}{C-x}$  και, προκειμένου να υπολογίσουμε το  $x$ , θα πρέπει να λύνεται η δευτεροβάθμια εξίσωση ως έχει, χωρίς την προσέγγιση.

### Διπρωτικά και τριπρωτικά οξέα

**Διπρωτικά** είναι τα οξέα που στα υδατικά τους διαλύματα ελευθερώνονται **δύο** ιόντα υδρογόνου ( $H^+$ ) ή **οξώνια** ( $H_3O^+$ ) από κάθε μόριό τους. Αντίστοιχα, **τριπρωτικά** οξέα είναι εκείνα που ελευθερώνουν τρία ιόντα υδρογόνου ( $H^+$ ) ή **οξώνια** ( $H_3O^+$ ) από κάθε μόριό τους.

Η διάστασή τους σε υδατικά διαλύματα γίνεται σταδιακά, δηλαδή πρώτα ελευθερώνεται το πρώτο ιόν οξωνίου (1η διάσταση) και στη συνέχεια το δεύτερο (2η διάσταση).

$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$ Θεϊκό οξύ <span style="margin-left: 150px;">οξίνο θεϊκό ανιόν</span>	<b>1<sup>η</sup> διάσταση</b> (ισχυρή), δηλαδή το θεϊκό οξύ ελευθερώνει (σχεδόν) κατά 100% ένα ιόν οξωνίου και οξίνο θεϊκό ανιόν. Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη <u>πολύ</u> προς τα <u>δεξιά</u> .
$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$ οξίνο θεϊκό ανιόν <span style="margin-left: 100px;">θεϊκό ανιόν</span>	<b>2<sup>η</sup> διάσταση</b> (ασθενής), δηλαδή το οξίνο θεϊκό ανιόν συμπεριφέρεται ως οξύ και ελευθερώνει ένα ιόν οξωνίου και το (ουδέτερο) θεϊκό ανιόν. Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα <u>αριστερά</u> .

### Ογκομετρήσεις

Για τους υπολογισμούς που απαιτούνται στις ογκομετρήσεις είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούμε τα *greq* (αντί για *mol*) και σε εκφράσεις συγκέντρωσης την κανονικότητα (N) αντί για τη μοριακότητα (M).

Όταν ένα διάλυμα οξέος εξουδετερώνεται πλήρως με ένα διάλυμα βάσης, τότε τα *greq* του οξέος είναι ίσα με τα *greq* της βάσης.

Δηλαδή,

$$gr\text{-}eq_{\text{οξέος}} = gr\text{-}eq_{\text{βάσης}}$$

όταν ο όγκος είναι εκφρασμένος σε **λίτρα (L)**, ή

$$mgr\text{-}eq_{\text{οξέος}} = mgr\text{-}eq_{\text{βάσης}}$$

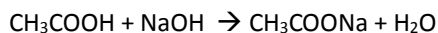
όταν ο όγκος είναι εκφρασμένος σε **mL**,

ή

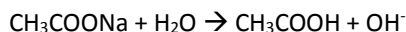
$$N_{\text{οξέος}} \times V_{\text{οξέος}} = N_{\text{βάσης}} \times V_{\text{βάσης}}$$

Η παραπάνω σχέση ισχύει τόσο για ισχυρά, όσο και για ασθενή οξέα. Αυτό που αλλάζει στις διάφορες περιπτώσεις ασθενών ή ισχυρών οξέων/βάσεων είναι το pH που αποκτά το διάλυμα μετά την εξουδετέρωση (στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης).

Για παράδειγμα, όταν γίνεται ογκομέτρηση ασθενούς οξέος (π.χ οξικό οξύ) με ισχυρή βάση, στο τελικό σημείο όλο το οξύ έχει μετατραπεί στη συζυγή του βάση ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).



Δηλαδή, στο τελικό διάλυμα, δεν έχει περισσέψει καθόλου από το αρχικό οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ούτε από την αρχική βάση ( $\text{NaOH}$ ). Απεναντίας, υπάρχει μόνο το προϊόν ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) που συμπεριφέρεται σαν ασθενής βάση, η οποία σχηματίζει με το νερό ιόντα υδροξειδίου ( $\text{OH}^-$ ).



Συνεπώς, το pH του διαλύματος εξαρτάται από την υδρόλυση της συζυγούς βάσης, και τη σταθερά διάστασής της ( $K_b$ ) που υπακούει στο νόμο:

$$K_a K_b = K_w$$

### Περιπτώσεις ογκομέτρησης που θα εξεταστούν στο εργαστήριο

1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση (μέθοδος για να υπολογίζουμε πειραματικά την άγνωστη συγκέντρωση ισχυρής βάσης ή οξέος)
2. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση, π.χ.  $\text{NaOH}$  (μέθοδος για να υπολογίζουμε πειραματικά την άγνωστη συγκέντρωση ασθενούς οξέος)
3. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ασθενή βάση π.χ.  $\text{HCl}$  (μέθοδος για να υπολογίζουμε πειραματικά την άγνωστη συγκέντρωση ασθενούς βάσης).

### Ερωτήσεις

Να χρησιμοποιήσετε όπου χρειάζεται, τις τιμές των σταθερών  $K_a$  και  $K_b$  από τον **πίνακα** που ακολουθεί)

1. Να υπολογιστεί ο βαθμός διάστασης ( $\alpha$ ) και το **pH** του υδατικού διαλύματος ενός ασθενούς οξέος  $\text{HA}$  συγκέντρωσης  $0.10\text{M}$  με  $K_a=1.00 \times 10^{-4}$
2. Με δεδομένο, την τιμή  $K_a$  του οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) να υπολογιστεί η σταθερά  $K_b$  του οξικού ανιόντος.
3. Παρασκευάζουμε μια σειρά διαλυμάτων οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) με συγκεντρώσεις  $1.0, 0.5, 0.1, 0.05$ , και  $0.01\text{M}$ . Υπολογίστε το βαθμό διάστασης ( $\alpha$ ) του οξέος και το **pH** του διαλύματος σε κάθε περίπτωση. Στη συνέχεια, κατασκευάστε διαγράμματα του  $\alpha$  και του **pH** συναρτήσει της συγκέντρωσης  $C$  του οξέος. Τί παρατηρείτε;
4. Να υπολογιστεί ο βαθμός διάστασης ( $\alpha$ ) και το **pH** του υδατικού διαλύματος αμμωνίας (ασθενούς βάσης) συγκέντρωσης  $0.01\text{M}$ .
5. Ένα διάλυμα αμμωνίας ( $\text{NH}_3$ ) συγκέντρωσης  $0.010\text{M}$  είναι ιονισμένο κατά  $4.3\%$  (στους  $25^\circ\text{C}$ ). Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $\text{OH}^-$  και  $\text{NH}_4^+$ , καθώς και η σταθερά  $K_b$  της αμμωνίας.
6. Η αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) έχει  $K_b=1.8 \times 10^{-5}$ . Να υπολογιστεί η σταθερά  $K_a$  του ανιόντος αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ).

Σταθερές ιονισμού ασθενών οξέων		
Οξύ	Χημ. Τύπος	$K_a$
Οξικό οξύ	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.7 \times 10^{-5}$
Βενζοϊκό οξύ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6.3 \times 10^{-5}$
Ανθρακικό οξύ	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$4.3 \times 10^{-7}$
	$\text{HCO}_3^-$	$4.8 \times 10^{-11}$
Μυρμηκικό οξύ	$\text{HCHO}_2$	$1.7 \times 10^{-4}$

Υδροκυανικό οξύ	HCN	$4.9 \times 10^{-10}$
Υδροφθορικό οξύ	HF	$6.8 \times 10^{-4}$
Θειικό οξύ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1.1 \times 10^{-2}$
Υδρόθειο	H <sub>2</sub> S	$8.9 \times 10^{-8}$
	HS <sup>-</sup>	$1.2 \times 10^{-13}$
Υποχλωριώδες οξύ	HClO	$3.5 \times 10^{-8}$
Νιτρώδες οξύ	HNO <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-4}$
Οξαλικό οξύ	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5.6 \times 10^{-2}$
	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$5.1 \times 10^{-5}$
Φωσφορικό οξύ	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$6.9 \times 10^{-3}$
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$6.2 \times 10^{-8}$
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4.8 \times 10^{-13}$
<b>Σταθερές ιονισμού ασθενών βάσεων</b>		
Βάση	Χημ. Τύπος	K <sub>b</sub>
Αμμωνία	NH <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-5}$
Ανιλίνη	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$4.2 \times 10^{-10}$
Διμεθυλαμίνη	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	$5.1 \times 10^{-4}$
Αιθυλαμίνη	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$4.7 \times 10^{-4}$
Υδραζίνη	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$1.7 \times 10^{-6}$
Υδροξυλαμίνη	NH <sub>2</sub> OH	$1.1 \times 10^{-8}$
Μεθυλαμίνη	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$4.4 \times 10^{-4}$