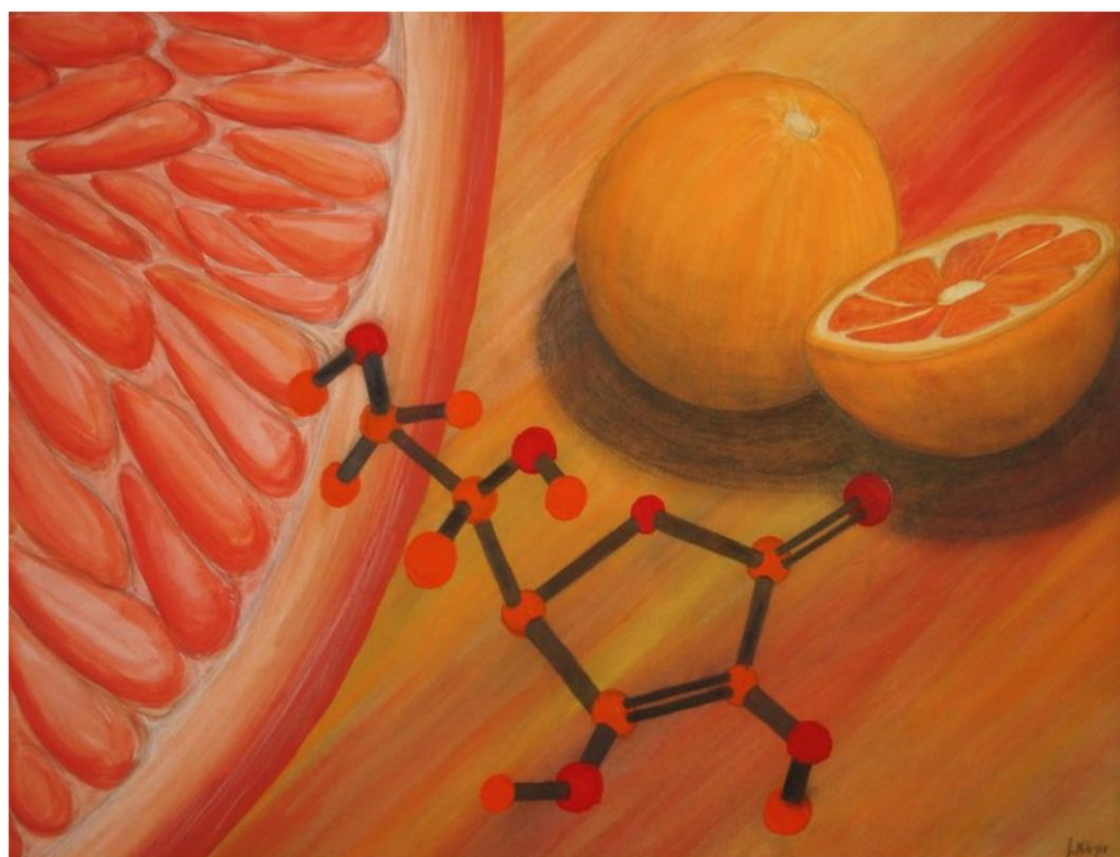


Τ. ΜΠΟΚΑΡΗΣ

# ΧΗΜΕΙΑ

ΤΟΜΟΣ 4

Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ



ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΑ  
ΜΕΣΗΣ & ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ  
Ε. ΣΤΟΓΙΑΝΝΗΣ

# Πίνακας Περιεχομένων

## Κεφάλαιο 7<sup>ο</sup> : Οργανική Χημεία.....3

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 7.1.     | Βασικές γνώσεις οργανικής χημείας.....   | 4   |
| 7.2.     | Θεωρίες περιγραφής ομοιοπολικού δεσμού.....  | 18  |
| 7.2.1.   | Στοιχεία θεωρίας.....  | 18  |
| 7.2.1.1. | Θεωρία των μοριακών τροχιακών.....   | 18  |
| 7.2.1.2. | Θεωρία δεσμού σθένους.....   | 19  |
| 7.2.1.3. | Υβριδισμός.....  | 28  |
| 7.2.2.   | Ασκήσεις για λύση.....   | 41  |
| 7.3.     | Αντιδράσεις οργανικής χημείας.....   | 43  |
| 7.3.1.   | Αντιδράσεις προσθήκης.....   | 43  |
| 7.3.1.1. | Αντιδράσεις προσθήκης στον πολ/λο δεσμό C/C.....                                   | 44  |
| 7.3.1.2. | Αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό C=O .....                                    | 51  |
| 7.3.1.3. | Αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό C≡N .....                                  | 56  |
| 7.3.2.   | Αντιδράσεις απόσπασης .....  | 61  |
| 7.3.3.   | Αντιδράσεις υποκατάστασης .....  | 67  |
| 7.3.4.   | Αντιδράσεις πολυμερισμού .....   | 76  |
| 7.3.5.   | Αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής .....   | 82  |
| 7.3.5.1. | Αντιδράσεις οξείδωσης οργανικών ενώσεων.....                                       | 84  |
| 7.3.5.2. | Αντιδράσεις αναγωγής οργανικών ενώσεων .....                                       | 90  |
| 7.3.6.   | Αντιδράσεις οξέων και βάσεων .....   | 94  |
| 7.3.6.1. | Αντιδράσεις οργανικών ενώσεων όξινο χαρακτήρα.....                                 | 94  |
| 7.3.6.2. | Αντιδράσεις οργανικών ενώσεων με βασικό χαρακτήρα.....                             | 98  |
| 7.3.7.   | Αλογονοφορμική αντίδραση.....  | 101 |
| 7.4.     | Διακρίσεις - Ταυτοποιήσεις.....  | 105 |
| 7.4.1.   | Στοιχεία θεωρίας.....  | 105 |
| 7.4.2.   | Μεθοδολογία για την επίλυση των ασκήσεων<br>στις διακρίσεις και ταυτοποιήσεις..... | 114 |
| 7.4.3.   | Ασκήσεις για λύση.....   | 125 |
| 7.5.     | Μεθοδολογία - Λυμένα παραδείγματα.....   | 127 |
| 7.6.     | Προβλήματα για λύση.....   | 166 |
| 7.7.     | Γενικές αντιδράσεις - Συνθετικές πορείες.....                                      | 183 |

**Κεφάλαιο 8<sup>ο</sup> : Επανάληψη.....208**

- 8.1. Επανάληψη 6<sup>ου</sup> Κεφαλαίου.....208
- 8.2. Επανάληψη 5<sup>ου</sup> Κεφαλαίου .....250
- 8.3. Επανάληψη 7<sup>ου</sup> Κεφαλαίου .....322

**Βιβλιογραφία.....339**

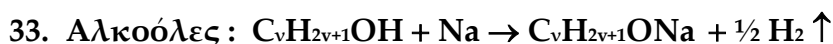
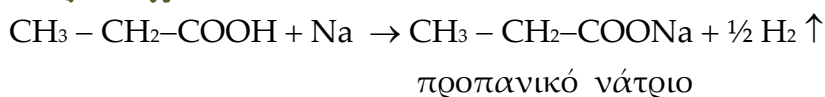
### 7.3.6. Αντιδράσεις οργανικών οξέων και βάσεων

#### 7.3.6.1. Αντιδράσεις οργανικών ενώσεων με όξινο χαρακτήρα

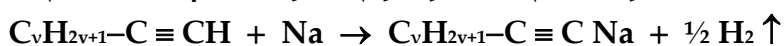
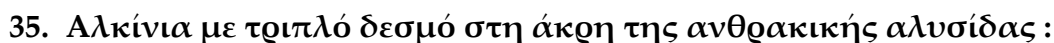
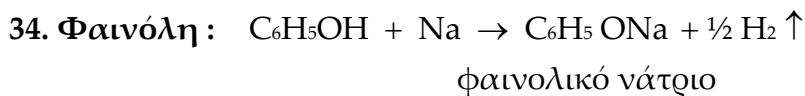
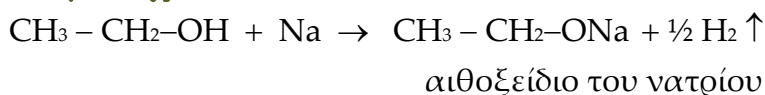
##### Αντίδραση με αλκάλια Na, K



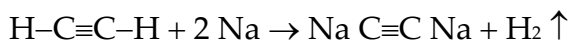
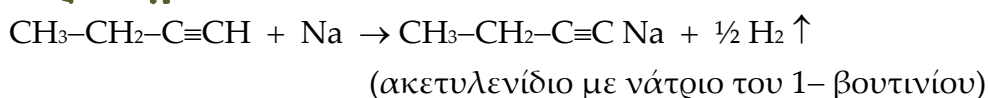
##### Παράδειγμα



##### Παράδειγμα

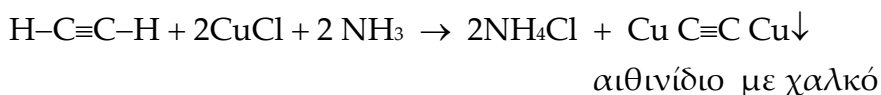
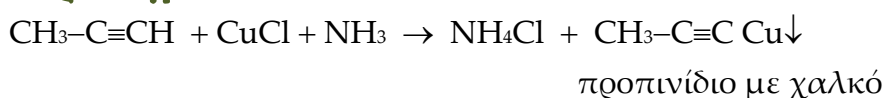


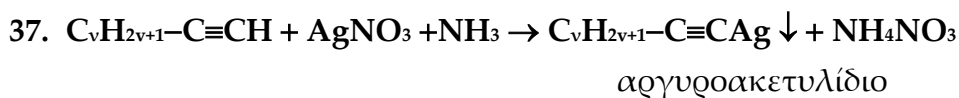
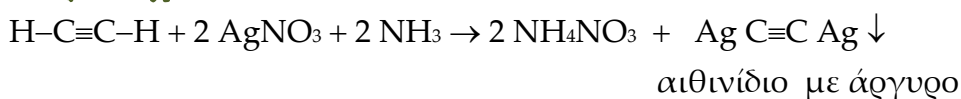
##### Παραδείγματα



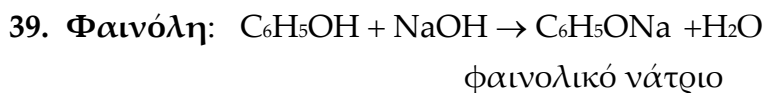
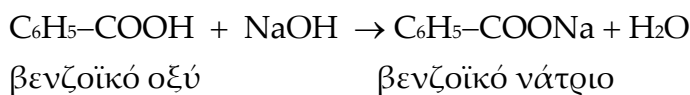
Χαλκοακετυλίδιο

##### Παραδείγματα

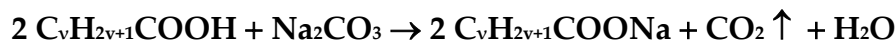
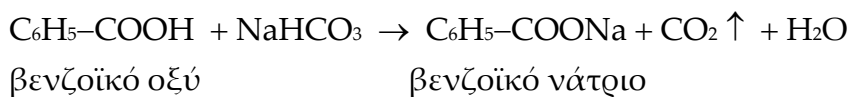
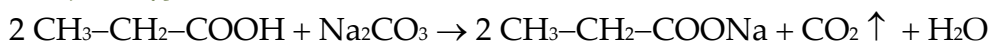


**Παράδειγμα**

- Τα χαλκοακετυλίδια και αργυροακετυλίδια είναι έγχρωμα ιζήματα.

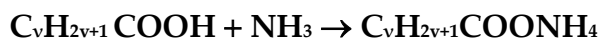
**Αντίδραση με καυστικά αλκάλια (υδροξείδια: NaOH, KOH)**
**Παραδείγματα**
**Αντίδραση με ανθρακικά και όξινα ανθρακικά άλατα του Na ή K (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>)**

40. Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα :

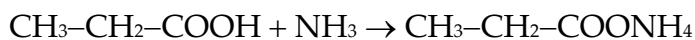
**Παραδείγματα**

### Αντίδραση με αμμωνία (NH<sub>3</sub>)

41. Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα :



#### Παράδειγμα



προπανικό αμμώνιο

### Αντίδραση με νερό (H<sub>2</sub>O) – Ιοντισμός

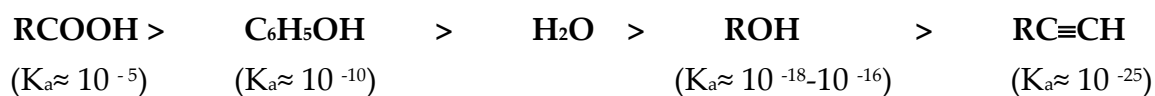
42. Καρβοξυλικά οξέα :  $C_nH_{2n+1}COOH + H_2O \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}COO^- + H_3O^+$

43. Φαινόλη:  $C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$

- Ο παρακάτω πίνακας δίνει **συγκεντρωτικά** τις αντιδράσεις των **οργανικών ενώσεων** που έχουν **όξινες ιδιότητες**:

| Αντιδραστήριο                    | Na,<br>K | NaOH,<br>KOH | H <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub> ,<br>αμίνες | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,<br>NaHCO <sub>3</sub> | CuCl/NH <sub>3</sub> ,<br>AgNO <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> |
|----------------------------------|----------|--------------|------------------|-----------------------------|---|--|
| RCOOH                            | +        | +            | +                | +                           | +   | -  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH | +        | +            | +                | -                           | -   | -  |
| ROH                              | +        | -            | -                | -                           | -   | -  |
| RC≡CH                            | +        | -            | -                | -                           | -   | +  |

- Η ισχύς των **οργανικών οξέων** στο νερό είναι:



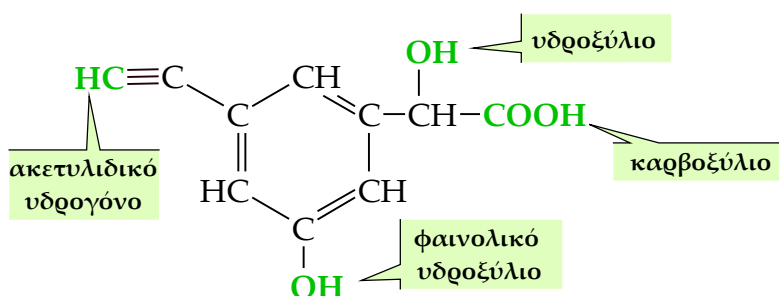
## Παρατήρηση

Αν σε μια χημική ένωση να υπάρχουν περισσότερες από μία ομάδες, τότε η ένωση μπορεί να εκδηλώσει ταυτόχρονα τη λειτουργικότητα πολλών ομάδων με την επίδραση κατάλληλου αντιδραστήριου.

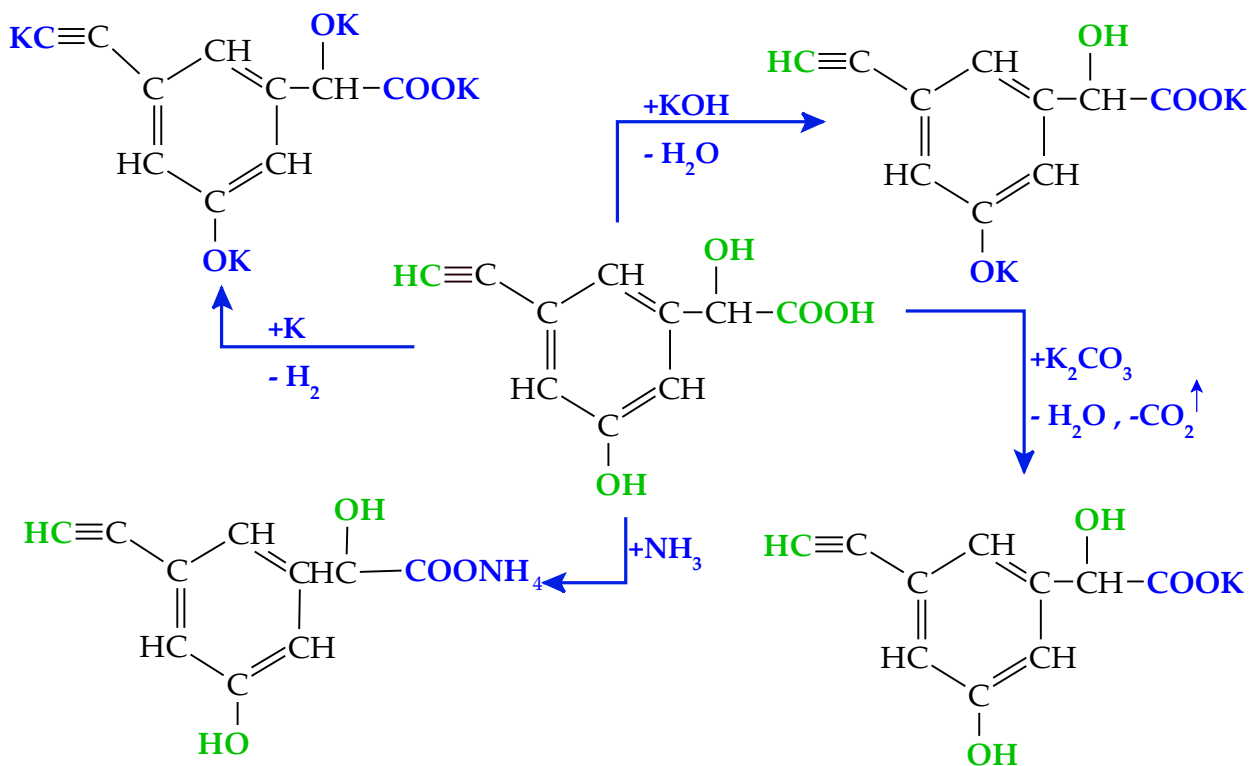
## Παράδειγμα

Στην ένωση (3-αιθινυλο-5-υδροξυ-φαινυλο)(υδροξυ)-αιθανικό οξύ περιέχονται όλες οι όξινες ομάδες. Έτσι η ένωση αυτή με επίδραση κατάλληλου αντιδραστήριου μπορεί να αντιδράσει ταυτόχρονα με περισσότερες από μια ομάδες.

(3-αιθινυλο-5-υδροξυ-φαινυλο)(υδροξυ)-αιθανικό οξύ



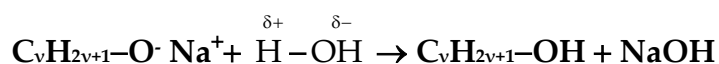
Στο παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων, φαίνεται η δυνατότητα ταυτόχρονης αντίδρασης πολλών ομάδων και διαπιστώνεται επίσης η διαφορετική ισχύς του όξινου χαρακτήρα των ομάδων αυτών.



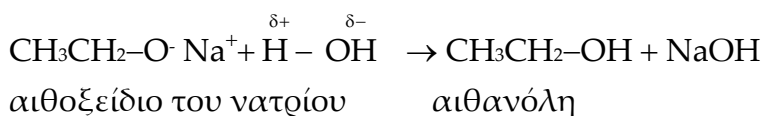
### 7.3.6.2. Αντιδράσεις οργανικών ενώσεων με βασικό χαρακτήρα

#### 44. Αλκοξείδια (RONa) ή αλκοξανιόντα (RO<sup>-</sup>) + H<sub>2</sub>O

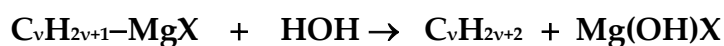
Επίδραση νερού στα αλκόξυ ανιόντα (RO<sup>-</sup>) που είναι ισχυρές βάσεις. Αποσπούν πρωτόνιο από το νερό σχηματίζοντας αλκοόλες :



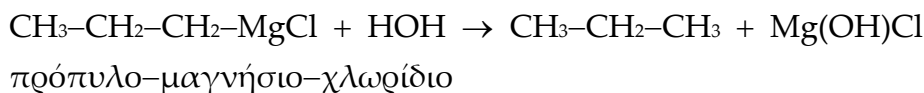
#### Παραδείγματα



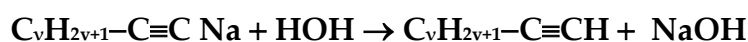
#### 45. Αντιδραστήρια Grignard + H<sub>2</sub>O



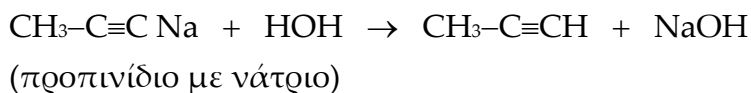
#### Παράδειγμα



#### 46. Ακετυλίδια ή αλκινίδια με νάτριο ή κάλιο των αλκινίων με τριπλό δεσμό στη άκρη της ανθρακικής αλυσίδας + H<sub>2</sub>O



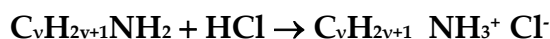
#### Παράδειγμα



#### 47. Φαινολικά άλατα (PhONa) + H<sub>2</sub>O



## 48. Αμίνες + οξέα ανόργανα

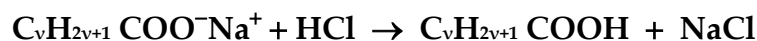
**Παραδείγματα**

μεθυλαμίνη:  $CH_3-NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3^+ Cl^-$ : χλωριούχο μεθυλαμμώνιο

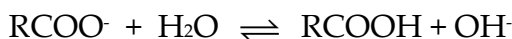
Διμεθυλαμίνη:  $(CH_3)_2NH + HCl \rightarrow (CH_3)_2NH_2^+ Cl^-$ : χλωριούχο διμεθυλαμμώνιο

Τριμεθυλαμίνη:  $(CH_3)_3N + HCl \rightarrow (CH_3)_3NH^+ Cl^-$ : χλωριούχο τριμεθυλαμμώνιο

- Οι αμίνες ιοντίζονται:  $RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$

49. Αλατα καρβοξυλικών οξέων ( $RCOONa$ ) ή καρβοξυλικά ανιόντα ( $RCOO^-$ )

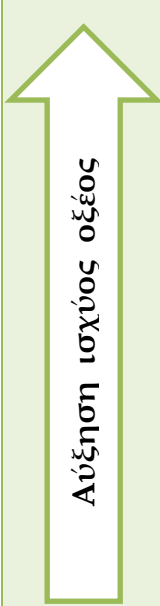

- Τα καρβοξυλικά ανιόντα αντιδρούν με το νερό:



- Η ισχύς των οργανικών βάσεων στο νερό είναι:



- Ας παρατηρήσουμε ότι όσο ισχυρότερο είναι το οξύ τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση, όπως φαίνεται και στον παρακάτω πίνακα:.

|  | Οξύ  | Συζυγής βάση   |  |
|--|--|----------------|--|
| <br>Αύξηση ισχύος οξέος | $RCOOH$ ( $K_a \approx 10^{-5}$ )            | $RCOO^-$       | <br>Αύξηση ισχύος βάσης |
|  | $C_6H_5OH$ ( $K_a \approx 10^{-10}$ )        | $C_6H_5O^-$    |  |
|  | $RNH_3^+$ ( $K_a \approx 2 \cdot 10^{-11}$ ) | $RNH_2$        |  |
|  | $H_2O$                                       | $OH^-$         |  |
|  | $ROH$ ( $K_a \approx 10^{-18} - 10^{-16}$ )  | $RO^-$         |  |
|  | $RC\equiv CH$ ( $K_a \approx 10^{-25}$ )     | $RC\equiv C^-$ |  |
|  | $RH$ ( $K_a \approx 10^{-60}$ )              | $R^-$          |  |

## 7.4.2. Μεθοδολογία για την επίλυση των ασκήσεων στις Διακρίσεις και τις Ταυτοποιήσεις

### Περίπτωση 1<sup>η</sup>

Αν σε 1 δοχείο περιέχεται 1 οργανική ένωση και ζητείται να διαπιστώσουμε ποια είναι αυτή επιλέγοντας ανάμεσα σε 2 ή περισσότερες οργανικές ενώσεις.

### Μέθοδος

**Βήμα 1<sup>ο</sup>:** Για την επιλογή της οργανικής ένωσης ανάμεσα σε  $n$  οργανικές ενώσεις κάνουμε το πολύ  $n-1$  δοκιμές, όπου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το πολύ  $n-1$  αντιδραστήρια.

**Βήμα 2<sup>ο</sup>:** Τα αντιδραστήρια τα βρίσκουμε με τη «μέθοδο των προσήμων»: αν για κάθε ένωση προκύψει διαφορετική διάταξη προσήμων τότε έχουμε βρει τα σωστά αντιδραστήρια.

**Βήμα 3<sup>ο</sup>:** Στη συνέχεια περιγράφουμε την πειραματική διαδικασία με βάση τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη διάταξη των προσήμων.

**Βήμα 4<sup>ο</sup>:** Αν ζητείται γράφουμε και τις χημικές εξισώσεις.

### Παράδειγμα 1<sup>ο</sup> (επιλογή ανάμεσα σε 2 ενώσεις)

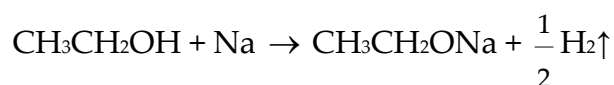
Σε ένα δοχείο περιέχεται ένα υγρό. Πώς μπορούμε να διαπιστώσουμε αν είναι: αιθανόλη ή διμεθυλαιθέρας; (ή πώς μπορούμε να διακρίνουμε τις ενώσεις: αιθανόλη και διμεθυλαιθέρας;)

### Απάντηση

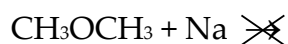
|                                    |  |
|------------------------------------|--|
|                                    | Na<br>(φυσαλίδες αερίου H <sub>2</sub> ) |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH | +  |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>   | -  |

Προσθέτουμε μεταλλικό Na στο υγρό, οπότε:

- Αν σχηματιστούν φυσαλίδες αερίου (H<sub>2</sub>) το υγρό είναι η CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH:



- Αν δεν παρατηρήσουμε φυσαλίδες αερίου τότε είναι ο CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.



**Παράδειγμα 2<sup>ο</sup>** (επιλογή ανάμεσα σε 3 ενώσεις)

Σε ένα δοχείο περιέχεται ένα υγρό. Πώς μπορούμε να διαπιστώσουμε αν είναι: διαιθυλαιθέρας, ή 1-προπανόλη ή μεθυλο-2-προπανόλη;

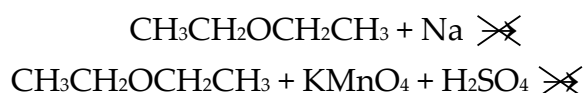
**Απάντηση**

|  | Na<br>(φυσαλίδες αερίου H <sub>2</sub> ) | KMnO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>(αποχρωματισμός του<br>ερυθροιώδους διαλύματος) |
|--|--|---|
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | -  | -   |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH               | +  | +   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OH                             | +  | -   |

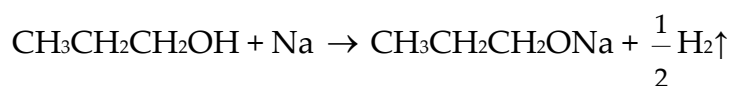
Παίρνουμε 2 δείγματα (ν-1) και τα βάζουμε σε 2 δοκιμαστικούς σωλήνες.  
(Σημείωση: όσες και οι δοκιμές)

Προσθέτω στο 1<sup>ο</sup> δείγμα Na και στο 2<sup>ο</sup> δείγμα σταγόνες όξινου διαλύματος KMnO<sub>4</sub>, οπότε:

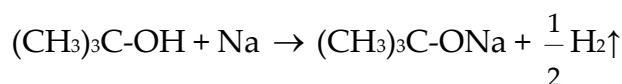
- Αν δεν παρατηρηθεί τίποτα και στα δυο δείγματα δηλαδή, δεν παρατηρηθούν φυσαλίδες αερίου στο πρώτο δείγμα και δεν αποχρωματιστεί το διάλυμα KMnO<sub>4</sub> στο δεύτερο δείγμα τότε το υγρό είναι ο CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>:



- Αν παρατηρηθούν φυσαλίδες αερίου στο πρώτο δείγμα και αποχρωματιστεί το διάλυμα KMnO<sub>4</sub> στο δεύτερο δείγμα τότε το υγρό είναι η CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH:



- Αν όμως παρατηρηθούν φυσαλίδες αερίου στο πρώτο δείγμα και δεν αποχρωματιστεί το διάλυμα KMnO<sub>4</sub> στο δεύτερο δείγμα τότε το υγρό είναι η (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-OH (οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται):



Περίπτωση 3<sup>η</sup>

Όταν δίνεται ο Μ.Τ. μιας ένωσης και ζητείται να διαπιστώσουμε το Σ.Τ. της (**ταυτοποίηση**)

**Μέθοδος**

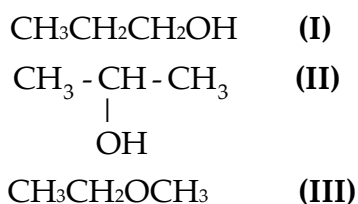
Από το Μ.Τ. βρίσκουμε όλα τα συντακτικά ισομερή και κάνουμε ότι και στην 1<sup>η</sup> περίπτωση.

**Παράδειγμα 7<sup>ο</sup>**

Μία υγρή οργανική ένωση έχει Μ.Τ. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O. Πώς μπορούμε να εξακριβώσουμε το Σ.Τ. της ένωσης (ή πώς μπορούμε να ταυτοποιήσουμε την ένωση);

**Απάντηση**

Οι πιθανοί Σ.Τ. (ισομερή) που αντιστοιχούν στο Μ.Τ. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O είναι:

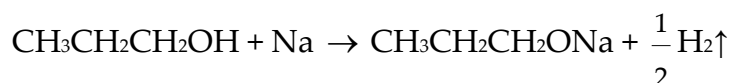


|  | Na<br>(φυσαλίδες αερίου H <sub>2</sub> ) | I <sub>2</sub> / NaOH<br>(σχηματισμός κίτρινου<br>ιζήματος CHI <sub>3</sub> ) |
|--|--|---|
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | +  | -   |
| CH <sub>3</sub> - CH - CH <sub>3</sub><br> <br>OH  | +  | +   |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>   | -  | -   |

Παίρνουμε 2 δείγματα και τα βάζουμε σε 2 δοκιμαστικούς σωλήνες.  
(Σημείωση: όσες και οι δοκιμές)

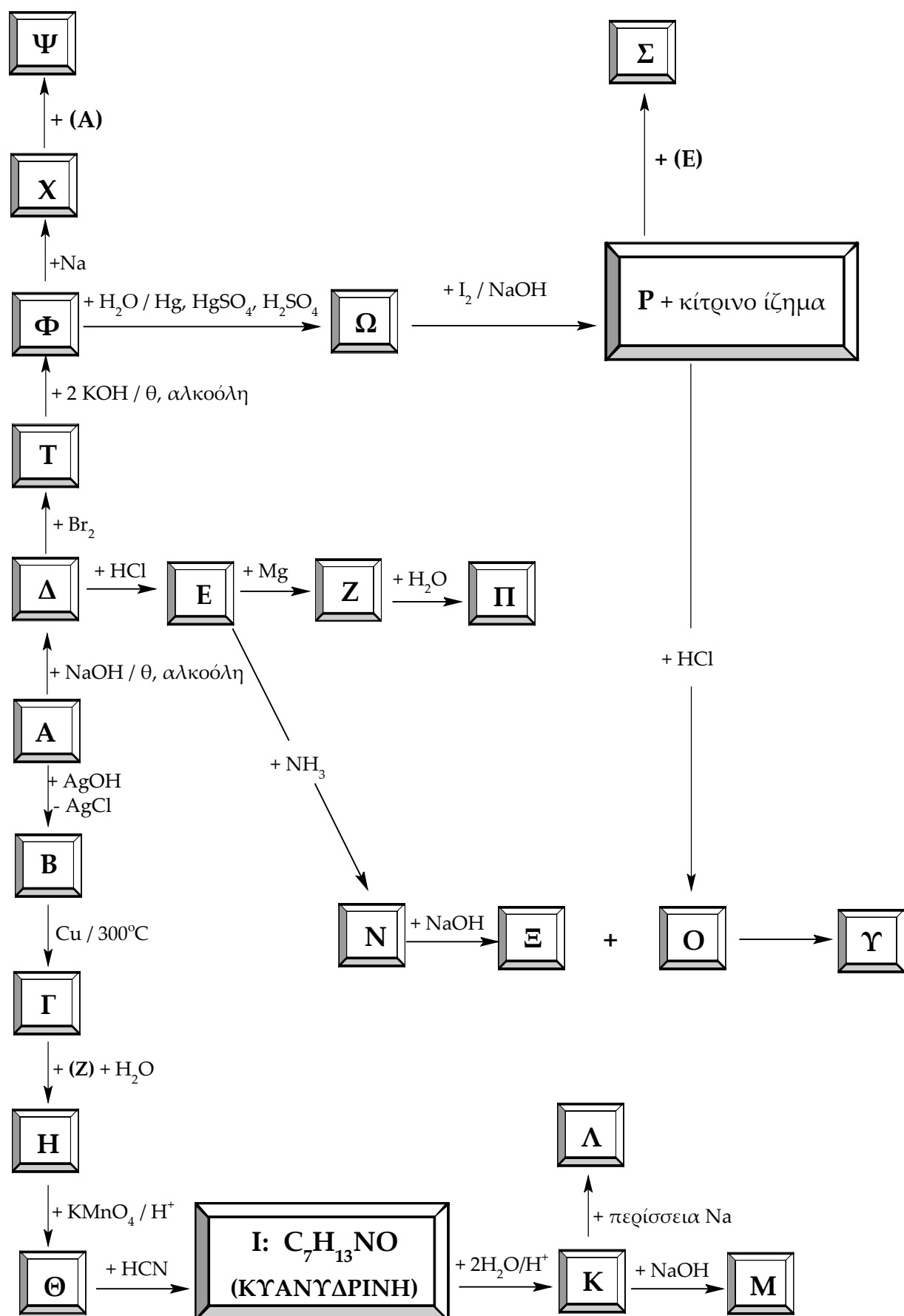
Προσθέτω στο 1<sup>ο</sup> δείγμα Na και στο 2<sup>ο</sup> δείγμα I<sub>2</sub>/NaOH, οπότε:

- Αν στο πρώτο δείγμα σχηματιστούν φυσαλίδες αερίου και στο δεύτερο δείγμα δεν παρατηρηθεί ίζημα, τότε το υγρό είναι η CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (ισομερές I):



- Αν στο πρώτο δείγμα σχηματιστούν φυσαλίδες αερίου και στο δεύτερο δείγμα παρατηρηθεί ίζημα, τότε το υγρό είναι η 2-προπανόλη (ισομερές II):

4. Να βρείτε τους Σ.Τ. των οργανικών ενώσεων Α έως Ω στο παρακάτω σχήμα:



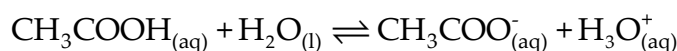
## 8.2. Επανάληψη 5<sup>ου</sup> Κεφαλαίου

Αποδείξεις σχέσεων και τύπων στο κεφάλαιο της Ιοντικής Ισορροπίας

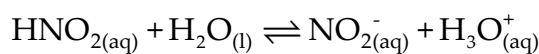
1. Να αποδείξετε ότι η ισορροπία  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  έχει σταθερά  $K_C = \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}}$  όπου  $K_{a,1}$  και  $K_{a,2}$  είναι αντίστοιχα οι σταθερές ιοντισμού των  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $\text{HNO}_2$ .

### Απόδειξη

Στα υδατικά διαλύματα των ασθενών οξέων  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $\text{HNO}_2$  γίνονται οι ιοντισμοί:



$$\text{με } K_{a,1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$



$$\text{με } K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (2)$$

Για την ισορροπία:  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HNO}_{2(\text{aq})}$ , η σταθερά χημικής ισορροπίας είναι:

$$K_C = \frac{[\text{HNO}_2] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NO}_2^-]} \quad (3)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (1) και (2) προκύπτει:

$$\frac{K_{a,1}}{K_{a,2}} = \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HNO}_2]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NO}_2^-]} \stackrel{(3)}{\Rightarrow} K_C = \frac{K_{a,1}}{K_{a,2}}$$

5. Να δείξετε ότι σε υδατικό διάλυμα  $\text{RNH}_2$ , ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{RNH}_2$  δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

### Απόδειξη

Στο διάλυμα της  $\text{RNH}_2$  γίνεται ο ιοντισμός:

|                   |   |
|-------------------|---|
|                   | $\text{RNH}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{RNH}_{3^+(\text{aq})} + \text{OH}^-(\text{aq})$ |
| Ιοντική ισορροπία | $(C-x) \text{ M} \qquad \qquad \qquad x \text{ M} \qquad \qquad \qquad x \text{ M}$   |

Για τη σταθερά ιοντισμού  $K_b$  της  $\text{RNH}_2$  έχουμε:

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} = \frac{x \cdot [\text{OH}^-]}{C-x} \quad (1)$$

Για το βαθμό ιοντισμού της  $\text{RNH}_2$  ισχύει:

$$\alpha = \frac{x}{C} \quad \text{ή} \quad x = \alpha \cdot C \quad (2)$$

Με συνδυασμό των σχέσεων (1) και (2) προκύπτει:

$$K_b = \frac{\alpha \cdot C \cdot [\text{OH}^-]}{C - \alpha \cdot C} = \frac{\alpha \cdot C \cdot [\text{OH}^-]}{C(1-\alpha)} \quad \text{ή} \quad K_b - \alpha K_b = \alpha \cdot [\text{OH}^-]$$

Τελικά από την παραπάνω σχέση προκύπτει:

$$\alpha = \frac{K_b}{K_b + [\text{OH}^-]}$$

6. Να αποδείξετε ότι:

α. Σε οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα ισχύει:  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$ .

β. Σε ένα ουδέτερο διάλυμα ισχύει:  $\text{pH} = \text{pOH} = \frac{\text{pK}_w}{2}$

γ. Σε ένα βασικό διάλυμα ισχύει:  $\text{pH} > \frac{\text{pK}_w}{2} > \text{pOH}$

### Απόδειξη

α. Όπως γνωρίζουμε σε κάθε υδατικό διάλυμα για τη σταθερά  $K_w$  ισχύει ότι:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-].$$

Αν λογαριθμήσουμε αυτή τη σχέση έχουμε:

$$\log([H_3O^+] \cdot [OH^-]) = \log K_w \quad \text{ή}$$

$$\log[H_3O^+] + \log[OH^-] = \log K_w \quad \text{ή}$$

$$-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log K_w \quad \text{ή}$$

$$\mathbf{pH + pOH = pK_w \quad (1)}$$

β. Όταν ένα διάλυμα είναι ουδέτερο ισχύει:  $[H_3O^+] = [OH^-]$

Αν λογαριθμήσουμε αυτή τη σχέση έχουμε:

$$-\log[H_3O^+] = \log[OH^-] \quad \text{ή} \quad \mathbf{pH = pOH}$$

Από τη σχέση (1) προκύπτει ότι:

$$2pH = pK_w \text{ και τελικά ισχύει:}$$

$$\mathbf{pH = pOH = \frac{pK_w}{2}} \quad (\text{ουδέτερο διάλυμα σε τυχαία θερμοκρασία } \theta^\circ \text{ C})$$

γ. Όταν ένα διάλυμα είναι βασικό ισχύει:  $[H_3O^+] < [OH^-]$

Αν λογαριθμήσουμε αυτή τη σχέση έχουμε:

$$-\log[H_3O^+] > \log[OH^-] \quad \text{ή}$$

$$pH > pOH \quad \text{ή}$$

$$pH + pH > pH + pOH$$

Από τη σχέση (1) προκύπτει ότι:

$$2pH > pK_w \text{ και τελικά ισχύει:}$$

$$\mathbf{pH > \frac{pK_w}{2} > pOH} \quad (\text{βασικό διάλυμα σε τυχαία θερμοκρασία } \theta^\circ \text{ C})$$

7. Ρυθμιστική ικανότητα του ρυθμιστικού διαλύματος  $HA \ C_1 \ M - NaA \ C_2 \ M$  είναι ο αριθμός των mol (n) ισχυρού οξέος HB που πρέπει να προσθέσουμε σε 1 L του ρυθμιστικού διαλύματος ( $V_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = \text{σταθ.}$ ) ώστε να μεταβληθεί το pH του κατά 1 μονάδα.

α. Να αποδείξετε ότι  $n = \frac{9C_1C_2}{10C_1 + C_2}$

β. Από ποια σχέση δίνεται η τιμή του n αν οι συγκεντρώσεις των συστατικών του Ρ.Δ. είναι ίσες;

13. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA ( $\alpha < 0,1$ ) αραιώνεται με νερό, σε σταθερή θερμοκρασία, σε  $\lambda$ -πλάσιο όγκο. Να αποδείξετε ότι:

α. Για το λόγο των βαθμών ιοντισμού στο αρχικό και στο αραιωμένο διάλυμα

$$\text{ισχύει: } \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

β. Για τη μεταβολή του pH ισχύει:

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \frac{\log \lambda}{2}$$

Να θεωρήσετε ότι γίνονται οι γνωστές προσεγγίσεις.

### Απόδειξη

α. Στο υδατικό διάλυμα του ασθενούς οξέος HA αποκαθίσταται η ισορροπία:

|                   |  |
|-------------------|--|
|                   | $\text{HA}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$ |
| Ιοντική ισορροπία | (C-x) M                      x M                      x M  |

$$K_a = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \Rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \quad (1)$$

Εφαρμόζουμε τον νόμο αραιώσης του Ostwald στο αρχικό διάλυμα (1) και στο αραιωμένο διάλυμα (2):

$$K_a = \alpha_1^2 \cdot C_1 \quad \text{ή} \quad \alpha_1 = \sqrt{\frac{K_a}{C_1}} \quad (2)$$

και

$$K_a = \alpha_2^2 \cdot C_2 \quad \text{ή} \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{K_a}{C_2}} \quad (3)$$

Όταν το διάλυμα αραιωθεί σε  $\lambda$ -πλάσιο όγκο ( $V_2 = \lambda V_1$ ) ο αριθμός των moles του οξέος HA παραμένει σταθερός, οπότε η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος υπο- $\lambda$ -πλασιάζεται:

$$n_{\text{HA}(1)} = n_{\text{HA}(2)} \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot \lambda V_1 \Leftrightarrow C_2 = \frac{C_1}{\lambda} \quad (4)$$

Αφού η θερμοκρασία του διαλύματος παραμένει σταθερή η σταθερά ιοντισμού  $K_a$  του ασθενούς οξέος HA δε μεταβάλλεται.

Διαιρώντας κατά μέλη τις σχέσεις (3) και (2) έχουμε:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sqrt{\frac{K_a}{C_1}}}{\sqrt{\frac{K_a}{C_2}}} \stackrel{(4)}{\Rightarrow} \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \Leftrightarrow \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

- β. Εφαρμόζουμε για το αρχικό και το τελικό αραιωμένο διάλυμα τη σχέση (1) και με διαίρεση κατά μέλη αυτών έχουμε:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_1} = \frac{\sqrt{\frac{K_a}{C_2}}}{\sqrt{\frac{K_a}{C_1}}} \stackrel{(4)}{\Rightarrow} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_1} = \sqrt{\frac{C_1}{C_2}} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_1} = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$$

$$-\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_1} = -\log \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad \text{ή}$$

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_2 - (-\log [\text{H}_3\text{O}^+]_1) = -\log 1 + \log \lambda^{1/2} \quad \text{ή}$$

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \frac{\log \lambda}{2}$$

14. Κατά την αραιώση, σε σταθερή θερμοκρασία, υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος HA C<sub>1</sub> M προκύπτει διάλυμα HA C<sub>2</sub> M. Να αποδείξετε ότι:

- α. Το pH<sub>2</sub> του αραιωμένου διαλύματος δίνεται από τη σχέση:

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \frac{1}{2} \log \frac{C_1}{C_2}$$

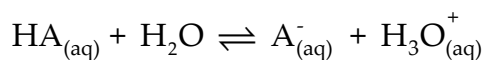
- β. Κατά την αραιώση σε 10<sup>v</sup>-πλάσιο όγκο το pH<sub>2</sub> του αραιωμένου διαλύματος

$$\text{δίνεται από τη σχέση: } \text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \frac{v}{2}$$

Να θεωρήσετε ότι γίνονται οι γνωστές προσεγγίσεις.

### Απόδειξη

- α. Έστω υδατικό διάλυμα (Δ<sub>1</sub>) ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA με συγκέντρωση C<sub>1</sub>M. Στο διάλυμα αυτό το οξύ HA ιοντίζεται μερικώς:



$$\text{I.I.: } (C-x)\text{M} \qquad \qquad x\text{M} \qquad x\text{M}$$

$$\text{όπου } x = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \Rightarrow \text{pH}_1 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = -\log x \quad (1)$$

15. Για ένα ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{NH}_3$   $C_1$  M –  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_2$  M, να αποδείξετε ότι:

α. Ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  δίνεται από τη σχέση:  $\alpha = \frac{K_b(\text{NH}_3)}{C_2}$

β. Το pH του διαλύματος από τη σχέση:  $\text{pH} = \text{pKa}(\text{NH}_4^+) + \log \frac{C_1}{C_2}$

γ. Αν το παραπάνω διάλυμα αραιωθεί σε λ-πλάσιο όγκο ώστε να ξαναπροκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, να αποδείξετε ότι:

γ.1. Το pH του διαλύματος δε μεταβάλλεται δηλαδή,  $\Delta\text{pH}=0$  και

γ.2. Ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  λ-πλασιάζεται δηλαδή  $\alpha' = \lambda \cdot \alpha$ .

Θεωρήστε ότι γίνονται οι γνωστές προσεγγίσεις.

### Απόδειξη

α. Έστω υδατικό διάλυμα που περιέχει  $\text{NH}_3$   $C_1$  M –  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $C_2$  M.

Στο υδατικό διάλυμα συμβαίνουν οι παρακάτω διαστάσεις και ιοντισμοί:

|                   |  |
|-------------------|--|
|                   | $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)} \rightarrow \text{NH}_4^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$                           |
| Τελικά            | - $C_2$ M $C_2$ M  |
|                   | $\text{NH}_3_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_4^{+}_{(aq)} + \text{OH}^{-}_{(aq)}$ |
| Ιοντική ισορροπία | $(C_1-x)$ M $(C_2+x)$ M $x$ M  |

Στο τελικό διάλυμα παρατηρούμε ότι **υπάρχει Ε.Κ.Ι. με κοινό ιόν το  $\text{NH}_4^+$** .

Εκφράζουμε την σταθερά ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  θεωρώντας ότι γίνονται προσεγγίσεις:

$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow K_b = \frac{(C_2 + x) \cdot [\text{OH}^-]}{C_1 - x} \approx \frac{[\text{OH}^-] \cdot C_2}{C_1} \Rightarrow [\text{OH}^-] = K_b \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

Ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  είναι:

$$\alpha = \frac{x}{C_1} = \frac{[\text{OH}^-]}{C_1} \quad (2)$$

Με συνδυασμό των σχέσεων (1) και (2) τελικά προκύπτει ότι:

$$\alpha = \frac{K_b(\text{NH}_3)}{C_2}$$

β. Με λογαρίθμηση της εξίσωσης (1) έχουμε:

$$-\log[\text{OH}^-] = -\log K_{\text{b}(\text{NH}_3)} - \log \frac{C_1}{C_2} \quad \text{ή} \quad \text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}(\text{NH}_3)} + \log \frac{C_2}{C_1} \quad (3)$$

Γνωρίζουμε ότι ισχύουν οι σχέσεις:

$$\text{p}K_{\text{w}} = \text{pH} + \text{pOH} \quad \text{ή} \quad \text{pOH} = \text{p}K_{\text{w}} - \text{pH} \quad (4)$$

$$\text{p}K_{\text{w}} = \text{p}K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} + \text{p}K_{\text{b}(\text{NH}_3)} \quad \text{ή} \quad \text{p}K_{\text{b}(\text{NH}_3)} = \text{p}K_{\text{w}} - \text{p}K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} \quad (5)$$

Από τις σχέσεις (3), (4) και (5) προκύπτει ότι:

$$\cancel{\text{p}K_{\text{w}}} - \text{pH} = \cancel{\text{p}K_{\text{w}}} - \text{p}K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} + \log \frac{C_2}{C_1} \quad \text{ή} \quad \text{τελικά}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} + \log \frac{C_1}{C_2} \quad (6)$$

Η σχέση (6) είναι γνωστή ως εξίσωση Henderson-Hasselbalch με την οποία υπολογίζουμε το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος υπό την προϋπόθεση ότι επιτρέπονται οι γνωστές προσεγγίσεις  $\left( \frac{K_{\text{b}(\text{NH}_3)}}{C_1} \leq 10^{-2} \right)$ .

γ.1. Αν αραιώσουμε το ρυθμιστικό διάλυμα σε λ-πλάσιο όγκο για τις συγκεντρώσεις του οξέος και της βάσης ισχύουν οι σχέσεις:

$$C_1 \cdot V = C_1' \cdot \lambda V \quad \text{ή} \quad C_1' = \frac{C_1}{\lambda} \quad (7)$$

$$C_2 \cdot V = C_2' \cdot \lambda V \quad \text{ή} \quad C_2' = \frac{C_2}{\lambda} \quad (8)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις (7) και (8) έχουμε:

$$\frac{C_1'}{C_2'} = \frac{\frac{C_1}{\lambda}}{\frac{C_2}{\lambda}} = \frac{C_1}{C_2} \quad (9)$$

Εφαρμόζουμε την εξίσωση Henderson-Hasselbalch (6) για το ρυθμιστικό διάλυμα μετά την αραιώσή του:

$$\text{pH}' = \text{pKa}(\text{NH}_4^+) + \log \frac{C_1'}{C_2'} \stackrel{(9)}{\Rightarrow} \text{pH}' = \text{pKa}(\text{NH}_4^+) + \log \frac{C_1}{C_2}$$

Δηλαδή, τελικά ισχύει:

$$\text{pH}' = \text{pH} \quad \text{ή} \quad \Delta\text{pH} = 0$$

Με άλλα λόγια το pH του ρυθμιστικού διαλύματος δε μεταβάλλεται αν το αραιώσουμε μέσα σε όρια ώστε να ισχύουν οι προσεγγίσεις και η εξίσωση Henderson-Hasselbalch.

γ.2. Αφού  $\text{pH}' = \text{pH}$  ισχύει επίσης ότι  $\text{pOH} = \text{pOH}'$  ή  $[\text{OH}^-]' = [\text{OH}^-]$  (10)

Οι βαθμοί ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  πριν και μετά την αραιώση με βάση την εξίσωση (2) είναι:

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_1} \quad (11) \quad \text{και}$$

$$\alpha' = \frac{[\text{OH}^-]'}{C_1'} \quad (12)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις (11) και (12) έχουμε:

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\frac{[\text{OH}^-]'}{C_1'}}{\frac{[\text{OH}^-]}{C_1}} \stackrel{(7),(10)}{\Rightarrow} \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\frac{[\text{OH}^-]'}{C_1}}{\frac{[\text{OH}^-]}{C_1}} \quad \text{ή} \quad \frac{\alpha'}{\alpha} = \lambda$$

Τελικά ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  λ-πλασιάζεται δηλαδή  $\alpha' = \lambda \cdot \alpha$

16. Να αποδείξετε ότι σε αραιό υδατικό διάλυμα η  $[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,5 \text{ M}$ .

Δίνεται η πυκνότητα του νερού στους  $25^\circ\text{C}$ :  $\rho = 1 \text{ g/mL}$ .

### Απόδειξη

Σε αραιά υδατικά διαλύματα ισχύει  $V_{\delta/\text{τος}} = V_{\delta/\text{τη}} = V_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Έτσι αν  $V_{\delta/\text{τος}} = V_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{L} = 1000\text{mL}$  και επειδή στους  $25^\circ\text{C}$  η πυκνότητα του νερού είναι  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1\text{g/mL}$  ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,997\text{g/mL}$ , στους  $25^\circ\text{C}$ ), ισχύει  $m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = 1000\text{g}$ .

Επομένως η συγκέντρωση του νερού είναι ( $M_r = 18$ ):

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\delta/\text{τος}}} = \frac{\frac{1000}{18} \text{ mol}}{1\text{L}} = 55,5 \text{ M}$$

18. Υδατικό διάλυμα βάσης  $\text{RNH}_2$  ( $\Delta_1$ ) και υδατικό διάλυμα  $\text{KOH}$  ( $\Delta_2$ ) έχουν τον ίδιο όγκο και το ίδιο pH. Για την πλήρη εξουδετέρωση των διαλυμάτων  $\Delta_1$  και  $\Delta_2$  απαιτούνται αντίστοιχα  $n_1$  mol  $\text{HNO}_3$  και  $n_2$  mol  $\text{HNO}_3$ . Να αποδείξετε ότι για τους αριθμούς  $n_1$  και  $n_2$  ισχύει:  $n_1 > n_2$ .

### Απόδειξη

Εστω  $C_1$  M η συγκέντρωση της αμίνης  $\text{RNH}_2$  στο διάλυμα  $\Delta_1$  και  $C_2$  M η συγκέντρωση του  $\text{KOH}$  στο διάλυμα  $\Delta_2$ , οπότε γίνονται οι παρακάτω διαστάσεις και ιοντισμοί:

Στο διάλυμα  $\Delta_1$ :

|                   |                           |   |                                |                      |                             |   |                          |
|-------------------|---------------------------|---|--------------------------------|----------------------|-----------------------------|---|--------------------------|
|                   | $\text{RNH}_2(\text{aq})$ | + | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | $\rightleftharpoons$ | $\text{RNH}_3^+(\text{aq})$ | + | $\text{OH}^-(\text{aq})$ |
| Ιοντική ισορροπία | $(C_1-x)M$                |   |                                |                      | $x$ M                       |   | $x$ M                    |

Στο διάλυμα  $\Delta_2$ :

|        |                              |               |                         |   |                          |
|--------|------------------------------|---------------|-------------------------|---|--------------------------|
|        | $\text{KOH}$                 | $\rightarrow$ | $\text{K}^+(\text{aq})$ | + | $\text{OH}^-(\text{aq})$ |
| Τελικά | <del><math>C_2M</math></del> |               | $C_2M$                  |   | $C_2M$                   |

Με δεδομένο ότι τα διαλύματα  $\Delta_1$  και  $\Delta_2$  έχουν το ίδιο pH ισχύει ότι:

$$\text{pH}_1 = \text{pH}_2 \Rightarrow \text{pOH}_1 = \text{pOH}_2 \Rightarrow [\text{OH}^-]_1 = [\text{OH}^-]_2 \Rightarrow x = C_2 \quad (1)$$

Όμως  $x < C_1$  (αφού η  $\text{RNH}_2$  είναι ασθενής βάση), οπότε ισχύει:  $C_1 > C_2$  (2).

Έτσι, με δεδομένο ότι τα διαλύματα έχουν ίσους όγκους, για τα mol των  $\text{RNH}_2$  και  $\text{KOH}$  ισχύει:

$$\left. \begin{array}{l} n_{(\text{RNH}_2)} = C_1 \cdot V = z \text{ mol} \\ n_{(\text{KOH})} = C_2 \cdot V = \psi \text{ mol} \end{array} \right\} \stackrel{(2)}{\Rightarrow} z > \psi \quad (3)$$

Τα διαλύματα  $\Delta_1$  και  $\Delta_2$  εξουδετερώνονται πλήρως οπότε:

|        |                |   |                |               |                           |
|--------|----------------|---|----------------|---------------|---------------------------|
|        | $\text{RNH}_2$ | + | $\text{HNO}_3$ | $\rightarrow$ | $\text{RNH}_3\text{NO}_3$ |
| Αρχικά | $z$ mol        |   | $n_1$ mol      |               | -                         |
| Τελικά | -              |   | -              |               | $z$ mol                   |

|        |              |   |                |               |                |   |                      |
|--------|--------------|---|----------------|---------------|----------------|---|----------------------|
|        | $\text{KOH}$ | + | $\text{HNO}_3$ | $\rightarrow$ | $\text{KNO}_3$ | + | $\text{H}_2\text{O}$ |
| Αρχικά | $\psi$ mol   |   | $n_1$ mol      |               | -              |   |                      |
| Τελικά | -            |   | -              |               | $\psi$ mol     |   |                      |

Από τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων προκύπτει ότι:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 = z \text{ mol} \\ n_2 = \psi \text{ mol} \end{array} \right\} \stackrel{(3)}{\Rightarrow} n_1 > n_2$$

Εκφράζουμε την σταθερά ιοντισμού του HA θεωρώντας ότι γίνονται προσεγγίσεις:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow K_a = \frac{(C_\beta + x) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{C_{\text{o}\xi} - x} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot C_\beta}{C_{\text{o}\xi}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{o}\xi}}{C_\beta} \quad (5)$$

Με λογαρίθμηση της εξίσωσης (5) έχουμε:

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{C_{\text{o}\xi}}{C_\beta} \quad \text{ή} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_\beta}{C_{\text{o}\xi}} \quad (6)$$

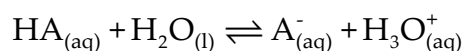
Η σχέση (6) είναι γνωστή ως εξίσωση Henderson-Hasselbalch με την οποία υπολογίζουμε το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος υπό την προϋπόθεση ότι επιτρέπονται οι γνωστές προσεγγίσεις  $\left(\frac{K_a}{C_{\text{o}\xi}} \leq 10^{-2}\right)$ .

**23.** Να αποδείξετε ότι για τις σταθερές ιοντισμού  $K_a$  και  $K_b$  ενός συζυγούς ζεύγους  $\text{HA} / \text{A}^-$  ισχύει:  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$ .

#### Απόδειξη

Έστω το συζυγές ζεύγος που αποτελείται από το ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA που έχει σταθερά ιοντισμού  $K_a$  και τη συζυγή του βάση  $\text{A}^-$  που έχει σταθερά ιοντισμού  $K_b$ .

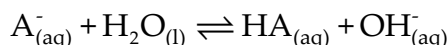
Η χημική εξίσωση του ιοντισμού του ασθενούς οξέος HA σε υδατικό του διάλυμα είναι:



Η έκφραση της σταθεράς ιοντισμού  $K_a$  [εξίσωση (1)] του HA είναι:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

Η χημική εξίσωση του ιοντισμού της συζυγούς του βάσης  $\text{A}^-$  είναι:



Η έκφραση της σταθεράς ιοντισμού  $K_b$  [εξίσωση (2)] της συζυγούς βάσης  $\text{A}^-$  είναι:

$$K_b = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (2)$$

Αν πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη τις εξισώσεις (1) και (2) έχουμε:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \cancel{[\text{A}^-]} \cdot \cancel{[\text{HA}]} \cdot [\text{OH}^-]}{\cancel{[\text{HA}]} \cdot \cancel{[\text{A}^-]}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

Τελικά η σχέση που συνδέει τη σταθερά ιοντισμού  $K_a$  ενός οξέος με τη σταθερά ιοντισμού  $K_b$  της συζυγούς του βάσης, είναι:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (3)$$

Αν λογαριθμήσουμε αυτή τη σχέση (3) έχουμε:

$$\log(K_a \cdot K_b) = \log K_w \quad \text{ή}$$

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w \quad \text{ή}$$

$$-\log K_a - \log K_b = -\log K_w \quad \text{ή}$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

**24.** Υδατικό διάλυμα ΚΑ ( $\Delta_1$ ) και υδατικό διάλυμα ΚΒ ( $\Delta_2$ ) έχουν την ίδια συγκέντρωση (C M) και την ίδια θερμοκρασία (25 °C). Αν το διάλυμα  $\Delta_1$  έχει μεγαλύτερη τιμή pH από το διάλυμα  $\Delta_2$ , να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων ΗΑ και ΗΒ.

Δίνεται ότι ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις και ότι τα οξέα ΗΑ και ΗΒ είναι ασθενή και μονοπρωτικά.

### Απάντηση

Τα άλατα είναι ιοντικές ενώσεις και ισχυροί ηλεκτρολύτες οπότε στα υδατικά τους διαλύματα δίστανται πλήρως:



Από τα ιόντα που προκύπτουν από τη διάσπαση των ΚΑ και ΚΒ μόνο τα  $\text{A}^-$  και  $\text{B}^-$  αντιδρούν με το νερό, επειδή τα συζυγή τους οξέα ΗΑ και ΗΒ είναι ασθενή.

Στο διάλυμα  $\Delta_1$  έχουμε:



Στο υδατικό διάλυμα ( $\Delta_2$ ) του ισχυρού οξέος HA με συγκέντρωση  $C_2$  M ισχύει αντίστοιχα ότι  $\text{pH}_2 = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = -\log C_2$  (3)

Από τις εξισώσεις (2) και (3) προκύπτει ότι:

$$\text{pH}_2 = -\log \frac{C_1}{10^v} = -\log C_1 + \log 10^v \stackrel{(1)}{\Rightarrow} \text{pH}_2 = \text{pH}_1 + v$$

Δηλαδή, όταν αραιώνεται ένα υδατικό διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέος HA σε  $10^v$ -πλάσιο όγκο υπό σταθερή θερμοκρασία, τότε το pH του αυξάνεται κατά  $v$ -μονάδες.

Έτσι για παράδειγμα αν με αραιώση δεκαπλασιάσουμε τον όγκο ενός υδατικού διαλύματος ισχυρού οξέος HA, τότε το pH του αυξάνεται κατά 1-μονάδα ( $\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + 1$ ).

27. Πως μπορούμε να διαπιστώσουμε με την αραιώση ενός διαλύματος μονοπρωτικού οξέος HA αν αυτό είναι ισχυρό ή ασθενές;

### Απάντηση

#### 1<sup>ος</sup> τρόπος

Όταν αραιώνεται ένα υδατικό διάλυμα μονοπρωτικού οξέος HA σε  $10^v$ -πλάσιο όγκο υπό σταθερή θερμοκρασία και το pH του αυξάνεται κατά  $v$ -μονάδες, τότε το οξύ HA είναι ισχυρό.

Όταν αραιώνεται ένα υδατικό διάλυμα μονοπρωτικού οξέος HA σε  $10^v$ -πλάσιο όγκο υπό σταθερή θερμοκρασία και με δεδομένο ότι ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις και το pH του αυξάνεται κατά  $v/2$ -μονάδες, τότε το οξύ HA είναι ασθενές.

#### 2<sup>ος</sup> τρόπος

Όταν το οξύ HA είναι ισχυρό, ο ιοντισμός του είναι πλήρης. Κατά συνέπεια με την αραιώση ο βαθμός ιοντισμού του παραμένει σταθερός και είναι  $\alpha=1$ . Έτσι και ο αριθμός των moles των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  του διαλύματος παραμένει σταθερός.

**Αραιώση ισχυρού οξέος HA:**  $C \downarrow$ ,  $\alpha = 1 = \text{σταθερός}$ ,  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = \text{σταθερά}$  και  $[\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow$

Όταν το οξύ HA είναι ασθενές, ο ιοντισμός του είναι μερικός και η αντίδραση ιοντισμού είναι αμφίδρομη ( $\alpha < 1$ ). Με την αραιώση αυξάνεται ο όγκος και έτσι μειώνεται η αρχική συγκέντρωση ( $C$ ) του διαλύματος. Από το νόμο αραιώσης του Ostwald ( $K_a = \alpha^2 \cdot C$ ) προκύπτει λοιπόν ότι αυξάνεται ο βαθμός ιοντισμού ( $\alpha$ ) του HA. Έτσι και ο αριθμός των moles των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  του διαλύματος αυξάνεται ενώ, η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  μειώνεται ( $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{K_a \cdot C}$ ).

Αραίωση ασθενούς οξέος HA:  $C \downarrow$ ,  $\alpha \uparrow$ ,  $n(\text{H}_3\text{O}^+) \uparrow$  και  $[\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow$

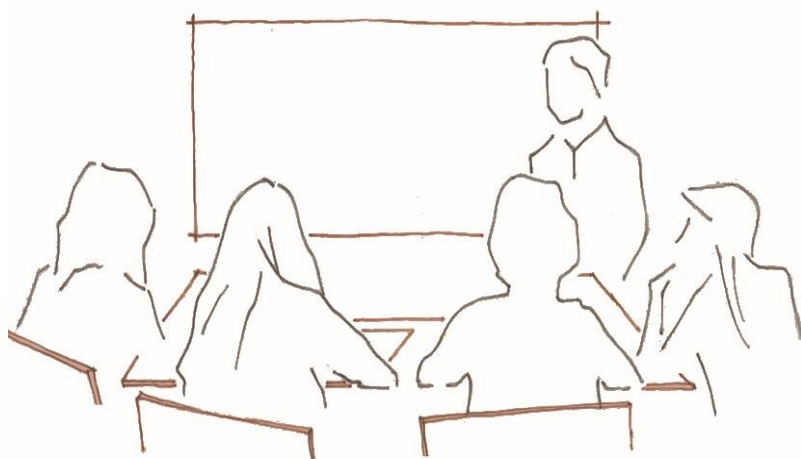
**Συγκεντρωτικά έχουμε:**

Αραίωση διαλύματος μονοπρωτικού οξέος HA

|             | V | C | $[\text{H}_3\text{O}^+]$ | pH | $\alpha$ | $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ |
|-------------|---|---|--------------------------|----|----------|---------------------------|
| Ισχυρό οξύ  | ↑ | ↓ | ↓                        | ↑  | σταθερός | σταθερά                   |
| Ασθενές οξύ | ↑ | ↓ | ↓                        | ↑  | ↑        | ↑                         |

Αραίωση διαλύματος μονοπρωτικής βάσης B

|              | V | C | $[\text{OH}^-]$ | pH | $\alpha$ | $n(\text{OH}^-)$ |
|--------------|---|---|-----------------|----|----------|------------------|
| Ισχυρή βάση  | ↑ | ↓ | ↓               | ↓  | σταθερός | σταθερά          |
| Ασθενής βάση | ↑ | ↓ | ↓               | ↓  | ↑        | ↑                |



ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΑ ΜΕΣΗΣ & ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ

Ε. ΣΤΟΓΙΑΝΝΗΣ

Ασπασίας 76-78, Χολαργός Τηλ. 210 6512099

e-mail: [stogiannis@stogiannis.edu.gr](mailto:stogiannis@stogiannis.edu.gr)

[www.stogiannis.edu.gr](http://www.stogiannis.edu.gr)

