

Θεωρία

Δείκτες – Ογκομέτρηση

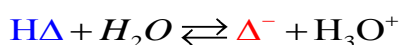
Ορισμός των δεικτών

Οι δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με την τιμή του pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

Τι ουσίες είναι οι δείκτες

Οι δείκτες αυτοί είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

Έστω αντίδραση ιοντισμού ενός δείκτη HA, ο οποίος έστω ότι είναι ένα ασθενές οξύ:



Τα μόρια του δείκτη στην όξινη μορφή του (HA), έστω ότι έχουν μπλε χρώμα, ενώ τα μόρια του δείκτη στη βασική μορφή του έστω ότι έχουν κόκκινο χρώμα.

Από ποιους παράγοντες εξαρτάται το χρώμα του διαλύματος του δείκτη

Έχει διαπιστωθεί πως όταν η συγκέντρωση του HA είναι δεκαπλάσια της συγκέντρωσης του Δ^- επικρατεί το χρώμα του HΔ. Αντίθετα, αν η συγκέντρωση του HΔ είναι 10 φορές μικρότερη του Δ^- επικρατεί το χρώμα του Δ^- .

Με σταδιακή προσθήκη οξέος, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τ' αριστερά, οπότε το χρώμα του της όξινης μορφής του δείκτη (HΔ) επιβάλλεται στο διάλυμα.

Με προσθήκη βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, οπότε η βασική μορφή του δείκτη Δ^- επιβάλλει το χρώμα της.

Το χρώμα δηλαδή που παίρνει τελικά το διάλυμα εξαρτάται από το **pH και τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη $K_{a\text{H}\Delta}$** .

Ο κάθε δείκτης έχει τη δική του περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη. Η περιοχή αυτή καθορίζεται ως εξής:

Αν $\text{pH} < \text{p}K_{a\text{H}\Delta} - 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του HΔ

Αν $\text{pH} > \text{p}K_{a\text{H}\Delta} + 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του Δ^-

όπου, $\text{p}K_{a\text{H}\Delta} = -\log K_{a\text{H}\Delta}$

Απόδειξη:

Ισχύει:



$$K_{\alpha, \text{H}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{K_{\alpha, \text{H}\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \quad (1)$$

Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη (HΔ) εφόσον: $\text{pH} < \text{p}K_{\alpha, \text{H}\Delta} - 1$

Απόδειξη:

$$\begin{aligned} [\text{H}\Delta] > 10[\Delta^-] &\Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} < \frac{1}{10} \stackrel{(1)}{\Rightarrow} \frac{K_{\alpha, \text{H}\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} < \frac{1}{10} \Rightarrow \log \frac{K_{\alpha, \text{H}\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} < \log \frac{1}{10} \\ &\Rightarrow \log K_{\alpha, \text{H}\Delta} - \log[\text{H}_3\text{O}^+] < \log 1 - \log 10 \Rightarrow \log K_{\alpha, \text{H}\Delta} + \text{pH} < 0 - 1 \\ &\Rightarrow \text{pH} < -\log K_{\alpha, \text{H}\Delta} - 1 \quad \stackrel{\text{p}K_{\alpha} = -\log K_{\alpha, \text{H}\Delta}}{\Rightarrow} \quad \text{pH} < \text{p}K_{\alpha, \text{H}\Delta} - 1 \end{aligned}$$

Επικρατεί η βασική μορφή του δείκτη (Δ⁻)

εφόσον $\text{pH} > \text{p}K_{\alpha, \text{H}\Delta} + 1$

Απόδειξη:

$$\begin{aligned} [\Delta^-] > 10[\text{H}\Delta] &\Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} > 10 \stackrel{(1)}{\Rightarrow} \frac{K_{\alpha, \text{H}\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > 10 \Rightarrow \log \frac{K_{\alpha, \text{H}\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} > \log 10 \\ &\Rightarrow \log K_{\alpha, \text{H}\Delta} - \log[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \Rightarrow \log K_{\alpha, \text{H}\Delta} + \text{pH} > 1 \\ &\Rightarrow \text{pH} > -\log K_{\alpha, \text{H}\Delta} + 1 \quad \stackrel{\text{p}K_{\alpha} = -\log K_{\alpha, \text{H}\Delta}}{\Rightarrow} \quad \text{pH} > \text{p}K_{\alpha, \text{H}\Delta} + 1 \end{aligned}$$

Σχηματικά έχουμε:



Παραδείγματα:

1. Δείκτης ερυθρό της φαινόλης (phenol red)

Για το δείκτη αυτόν ισχύει:



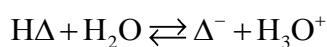


Δείκτης ερυθρό της φαινόλης (phenol red)



Με $\text{pH} < 6,6$ δηλαδή, επικρατεί το κίτρινο χρώμα του $\text{H}\Delta$, ενώ με $\text{pH} > 10$ επικρατεί το κόκκινο χρώμα του Δ^- .

✚ Αν στο διάλυμα του δείκτη προσθέσω οξύ, τότε η ισορροπία:



μετατοπίζεται **προς τα αριστερά** και όταν $[\text{H}\Delta] > 10 [\Delta^-]$ επικρατεί το κίτρινο χρώμα.

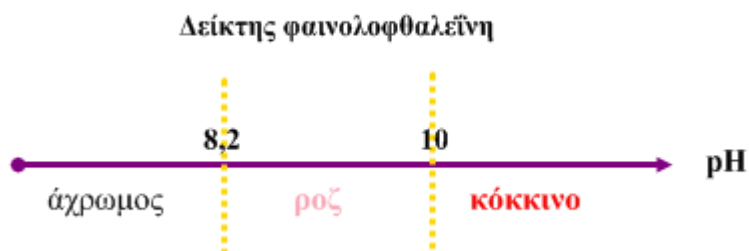
✚ Αν στο διάλυμα του δείκτη προσθέσω βάση, τότε η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται **προς τα δεξιά** και όταν $[\Delta^-] > 10 [\text{H}\Delta]$ επικρατεί το κόκκινο χρώμα.

✚ Σε ουδέτερο pH το διάλυμα παίρνει ένα **ενδιάμεσο χρώμα**, στη συγκεκριμένη περίπτωση πορτοκαλί.

2. Δείκτης φαινολοφθαλείνη.

Η φαινολοφθαλείνη είναι ένα ασθενές οξύ, του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 8,2-10.

Δηλαδή:



με $\text{pH} < 8,2$ επικρατεί το χρώμα της όξινης μορφής του δείκτη $\text{H}\Delta$, και ο δείκτης φαίνεται **άχρωμος**, ενώ με $\text{pH} > 10$ επικρατεί το χρώμα του Δ^- και ο δείκτης φαίνεται **κόκκινο**.

Χρησιμότητα πρωτολυτικών δεικτών

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως :





1. **Στη χρωματομετρική μέθοδο για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό του pH ενός διαλύματος.** Συχνά, για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται το πεχαμετρικό χαρτί. Πρόκειται για ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών. Όταν ρίξουμε μία σταγόνα διαλύματος επάνω στο πεχαμετρικό χαρτί, τότε αυτό παίρνει ένα χαρακτηριστικό χρώμα που αντιστοιχεί σε ορισμένη περιοχή τιμών pH.
2. **Στην ογκομετρική μέθοδο,** για τον καθορισμό του ισοδύναμου σημείου¹.

Ογκομέτρηση (Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία)

ορισμός

Ογκομέτρηση ονομάζεται η διαδικασία που χρησιμοποιούμε για τον ποσοτικό προσδιορισμό μιας ουσίας μετρώντας τον όγκο διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης μιας άλλης γνωστή χημικής ουσίας (το οποίο ονομάζεται **πρότυπο διάλυμα**) που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με την αρχικής ουσίας.

Διαδικασία ογκομέτρησης

Χημικά όργανα και ουσίες που απαιτούνται:

σιφόνιο

κωνική φιάλη

προχοΐδα

ορισμένος όγκος άγνωστου διαλύματος

κατάλληλος δείκτης

πρότυπο διάλυμα

Η διαδικασία της ογκομέτρησης ακολουθεί τα εξής βήματα:

- i. Με το σιφόνιο εισάγεται στην κωνική φιάλη ορισμένη ποσότητα άγνωστου διαλύματος.
- ii. Προστίθεται ο δείκτης στο άγνωστο διάλυμα.
- iii. Προσθέτουμε σταγόνα σταγόνα (στάγδην) με τη βοήθεια της προχοΐδας πρότυπο διάλυμα.
- iv. Η χρωματική αλλαγή του δείκτη φανερώνει το τέλος της ογκομέτρησης.
- v. Καταμετρούμε τον όγκο του προτύπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε.
- vi. Από την αναλογία των mol της αντίδρασης της ουσίας του άγνωστου διαλύματος και την ποσότητα του προτύπου που χρησιμοποιήθηκε προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του άγνωστου διαλύματος ως εξής:

$aA + \beta B \rightarrow \Gamma$, όπου A, B η ουσίες του άγνωστου και του προτύπου διαλύματος αντίστοιχα και α, β οι συντελεστές των A και B στην παραπάνω αντίδραση. Στο τέλος της αντίδρασης ισχύει:

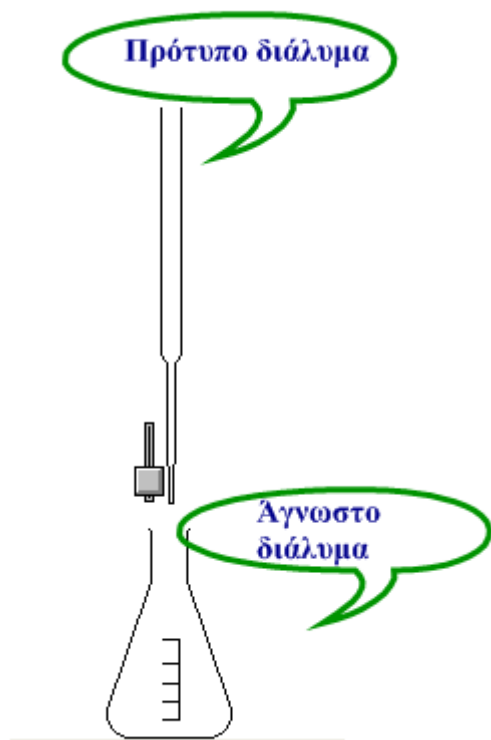
¹ Θα την εξετάσουμε στην επόμενη ενότητα



$$an_A = \beta n_B \stackrel{n=C \cdot V}{\Rightarrow} a \cdot [A] \cdot V_A = \beta \cdot [B] \cdot V_B \Rightarrow$$

$$[A] = \frac{\beta \cdot [B] \cdot V_B}{a \cdot V_A}$$

Στην παραπάνω σχέση γνωρίζουμε τους συντελεστές της αντίδρασης a και β , τον όγκο V_A του αγνώστου διαλύματος, τη συγκέντρωση $[B]$ του προτύπου ενώ με την ογκομέτρηση προσδιορίζουμε τον όγκο V_B του προτύπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την ολοκλήρωση της αντίδρασης.



Εικόνα 13-1. Το άγνωστο διάλυμα στην κωνική φιάλη και το πρότυπο διάλυμα στην προχοΐδα.

Ισοδύναμο σημείο και τελικό σημείο ή πέρας της ογκομέτρησης

Κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης διακρίνουμε δύο χαρακτηριστικά σημεία της, που προσδιορίζονται συνήθως από τον όγκο του προτύπου διαλύματος. Αυτά είναι:

- ✚ Το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης
- ✚ Το τελικό σημείο ή πέρας της ογκομέτρησης

Ορισμός ισοδύναμου σημείου



Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, στο οποίο έχει αντιδράσει στοιχειομετρικά² η ουσία του άγνωστου διαλύματος με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.

Ορισμός τελικού σημείου

Το σημείο στο οποίο παρατηρείται αλλαγή του χρώματος του αγνώστου διαλύματος που περιέχει το δείκτη, ονομάζεται **τελικό σημείο ή πέρασ ογκομέτρησης**.

Κριτήριο ακρίβειας της ογκομέτρησης

Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο, τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

Κλάδοι ογκομετρίας

Η ογκομετρία περιλαμβάνει δύο σημαντικούς κλάδους:

- ✚ Την οξυμετρία
- ✚ Την αλκαλιμετρία

Ορισμός οξυμετρίας

Η **οξυμετρία**³ είναι ο κλάδος της ογκομετρίας στην οποία το άγνωστο διάλυμα περιέχει μία βάση και το πρότυπο διάλυμα περιέχει οξύ.

Ορισμός αλκαλιμετρίας

Η **αλκαλιμετρία**⁴ είναι ο κλάδος της ογκομετρίας στην οποία το άγνωστο διάλυμα περιέχει οξύ και το πρότυπο διάλυμα περιέχει βάση.

Επισήμανση!

Η αλκαλιμετρία και η οξυμετρία είναι ογκομετρήσεις που βασίζονται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης.

Προετοιμασία της οξυμετρίας και της αλκαλιμετρίας

- Πριν την έναρξή τους είναι απαραίτητο να επιλέξουμε το σωστό δείκτη για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης. Αυτό γίνεται με την παραγωγή της καμπύλης ογκομέτρησης. Τι είναι όμως η καμπύλη ογκομέτρησης;
-

Ορισμός της καμπύλης ογκομέτρησης

² πλήρως

³ οξυμετρία σημαίνει μετρώ όξινο πρότυπο διάλυμα





Η **καμπύλη ογκομέτρησης** είναι η γραφική παράσταση της τιμής του pH του άγνωστου διαλύματος, όπως τη διαβάζει ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος.

Προσδιορισμός του κατάλληλου δείκτη από την καμπύλη ογκομέτρησης

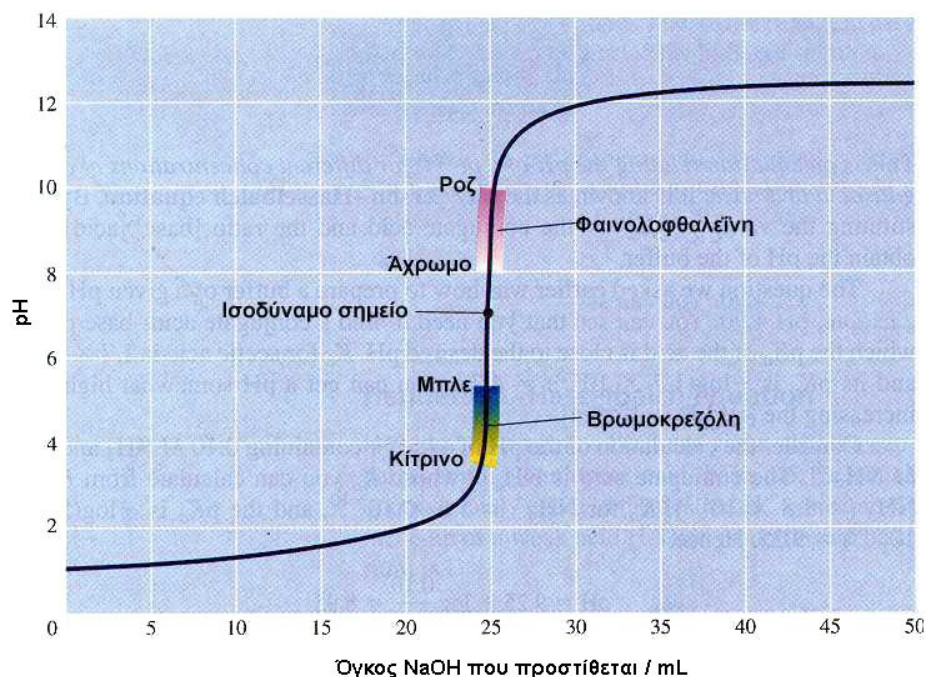
Με την καμπύλη ογκομέτρησης γίνεται η επιλογή του δείκτη για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση. Ο **ιδανικός δείκτης αλλάζει το χρώμα του σε περιοχή τιμών pH που περιλαμβάνει οπωσδήποτε, το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο**. Στην πράξη, αν η περιοχή αλλαγής του χρώματος του δείκτη **βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης**, ο δείκτης είναι **κατάλληλος**. Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ογκομετρικών αναλύσεων.

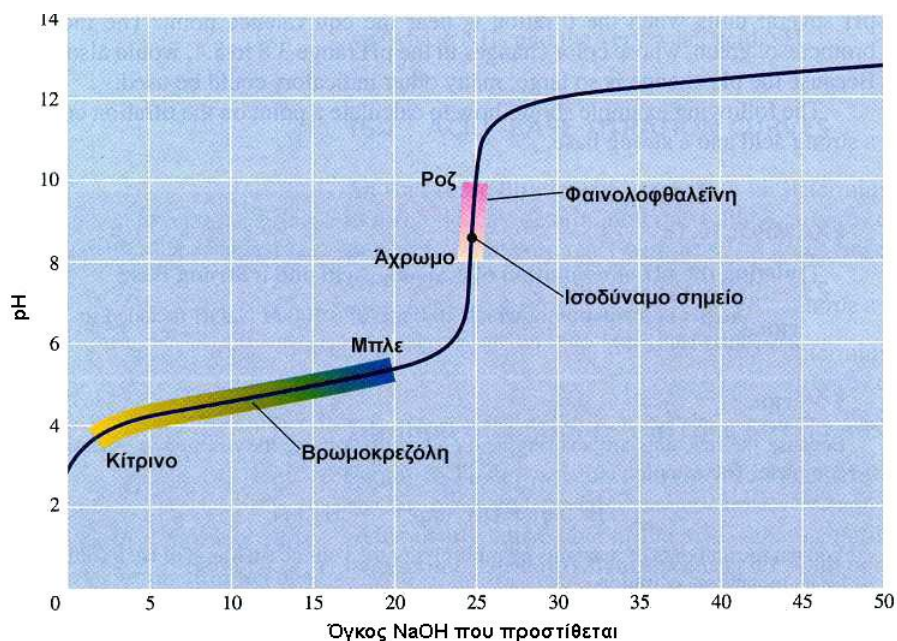
1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Ας επιλέξουμε μία αλκαλιμετρία με τη χρήση **άγνωστου διαλύματος υδροχλωρικού οξέος HCl με πρότυπο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH**. Στο σχήμα φαίνονται η καμπύλη ογκομέτρησης. Στο ισοδύναμο σημείο

το διάλυμα **έχει pH = 7**. Κατάλληλοι δείκτες για την ογκομέτρηση αυτή είναι όλοι όσοι μεταβάλλουν το χρώμα τους σε περιοχές pH που περιλαμβάνονται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης, όπως για παράδειγμα είναι ο δείκτης **φαινολοφθαλείνη** και ο δείκτης **πράσινο της βρωμοκρεζόλης**

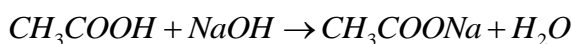


2. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

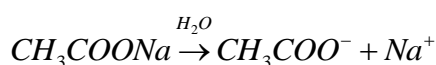


Ας επιλέξουμε μία ακόμη αλκαλιμετρία με τη χρήση άγνωστου διαλύματος οξικού οξέος CH_3COOH που είναι ασθενές οξύ, με πρότυπο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου NaOH . Στο σχήμα δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης.

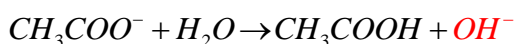
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κωνική φιάλη είναι η:



Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH} > 7$. Αυτό συμβαίνει γιατί το άλας CH_3COONa ιοντίζεται μέσα στο διάλυμα στα ιόντα CH_3COO^- και Na^+ :



Από αυτά το CH_3COO^- έχει βασικό χαρακτήρα, λόγω της αντίδρασης:



Ο κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή:

Κατάλληλοι δείκτες είναι όλοι όσοι αλλάζουν το χρώμα τους μέσα στην περιοχή αλλαγής τιμών pH περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο ή βρίσκονται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης.



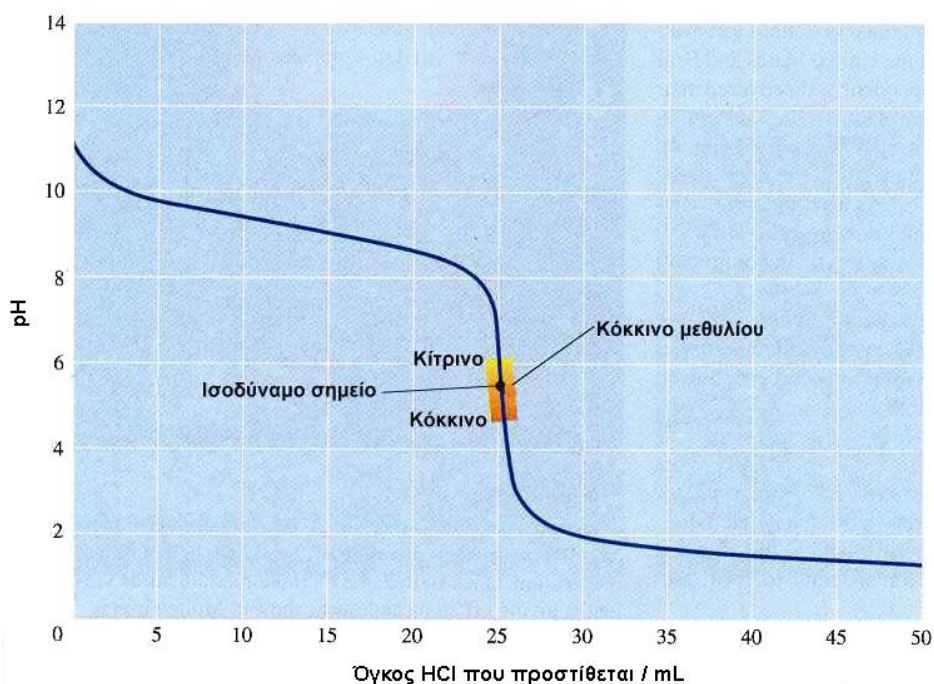
Μάθημα 13



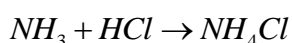
Η κατάλληλη περιοχή, όπως προκύπτει από τη γραφική παράσταση είναι η $4,5 < \text{pH} < 10$. Έτσι κατάλληλος είναι ο δείκτης φαινολοφθαλείνη, όχι όμως και ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεζόλης, γιατί το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του ούτε περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο, ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

3. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

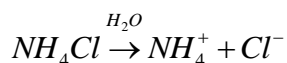
Ας επιλέξουμε τώρα μία οξυμετρία με τη χρήση άγνωστου διαλύματος αμμωνίας NH_3 που είναι ασθενής βάση, με πρότυπο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl . Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης.



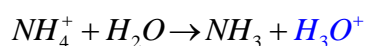
Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κωνική φιάλη είναι η:



Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH} < 7$. Αυτό συμβαίνει γιατί το άλας NH_4Cl ιοντίζεται μέσα στο διάλυμα στα ιόντα NH_4^+ και Cl^- :



Από αυτά το CH_3COO^- έχει όξινο χαρακτήρα, λόγω της αντίδρασης:



το διάλυμα NH_4Cl έχει όξινο χαρακτήρα.

Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι για παράδειγμα το κόκκινο του μεθυλίου γιατί το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο. Ο δείκτης φαινολοφθαλείνη



Μάθημα 13

είναι ακατάλληλος δείκτης, γιατί το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του ούτε περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο, ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.



Ερωτήσεις κατανόησης

Ορισμοί:

13-1. Οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι:

A. ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

B. ισχυρά οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

Γ. ισχυροί ηλεκτρολύτες των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.

Δ. οι έγχρωμες οργανικές ενώσεις

13-2. Δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι ουσίες των οποίων το..... αλλάζει ανάλογα με το του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

13-3. Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως :

i. Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της τιμής του ενός διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος).

ii. Για τον καθορισμό του σημείου, κατά την ογκομετρική μέθοδο.

13-4. Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την αντίδραση με την ουσία.

13-5. σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.

13-6. Το σημείο όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος ονομάζεται σημείο της ογκομέτρησης.

13-7. Όταν η ογκομέτρηση γίνεται με πρότυπο διάλυμα οξέος, η μέθοδος λέγεται

13-8. Με συνεχή αραίωση του ρυθμιστικού διαλύματος, φτάνουμε στο σημείο να μη ισχύουν οι

προϋποθέσεις για την εφαρμογή της $[H_3O^+] = K_a \frac{C_{οξέος}}{C_{βάσης}}$ σχέσης, γιατί το διάλυμα χάνει

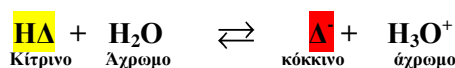
τη..... του ικανότητα.

13-9. Αν παραστήσουμε γραφικά τη τιμή του pH του άγνωστου διαλύματος, όπως διαβάζει ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου, παίρνουμε την καμπύλη ογκομέτρησης.



Εύρεση του χρώματος του δείκτη ή του pH του διαλύματος:

13-10. Η χημική ισορροπία για το δείκτη ερυθρό της φαινόλης, είναι η :



και η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι 6,6- 8,2. Αν ο δείκτης προστεθεί σ' ένα διάλυμα με pH=7,5, τότε το χρώμα του δείκτη που θα επικρατήσει είναι το:

A. Κίτρινο, B. Άχρωμο, Γ. Κόκκινο, Δ. πορτοκαλί

13-11. Ένας πρωτολυτικός δείκτης εμφανίζει κίτρινο και κόκκινο χρώμα σε δύο διαλύματα που έχουν pH = 2 και pH = 8 αντίστοιχα. Σε διάλυμα με pH = 5,5 ο δείκτης αυτός:

A. αποκτά χρώμα κίτρινο, B. αποκτά χρώμα κόκκινο, Γ. αποκτά ενδιάμεσο χρώμα (πράσινο), Δ. δε γνωρίζουμε τι χρώμα

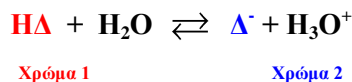
13-12. Ένας πρωτολυτικός δείκτης αλλάζει χρώμα:

- α. όταν μετατραπεί το διάλυμα από όξινο σε αλκαλικό
- β. όταν μεταβληθεί το pH του διαλύματος κατά δύο τουλάχιστον μονάδες
- γ. σε ορισμένη περιοχή τιμών του pH, η οποία εξαρτάται από το δείκτη.
- δ. όταν μεταβληθεί το pH του διαλύματος

13-13. Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη, όταν:

A. $\text{pH} > \text{pK}_a \pm 1$, B. $\text{pH} < \text{pK}_a \pm 1$, Γ. $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$, Δ. $\text{pH} > \text{pK}_a - 1$

13-14. Αν ο ιοντισμός του δείκτη παρασταθεί με την εξίσωση:



επικρατεί το χρώμα του HΔ (παρατήρηση με γυμνό μάτι), όταν η συγκέντρωση του HΔ είναι 10 φορές από την αντίστοιχη του Δ⁻.

13-15. Ένας δείκτης δρα στην περιοχή 4,8 < pH και pH > 6,4 και έχει pK_a = 6. Αν προστεθεί σε διάλυμα με pH=5 το χρώμα του γίνεται κόκκινο, ενώ αν προστεθεί σε διάλυμα με pH=8 το χρώμα του γίνεται κίτρινο. Η βασική μορφή του δείκτη έχει κίτρινο χρώμα. **Σ - Λ**

13-16. 14.31 Η φαινολοφθαλεΐνη είναι δείκτης, που, όταν προστεθεί σε διάλυμα με pH μεγαλύτερο του 10, παίρνει κόκκινο χρώμα, ενώ παραμένει άχρωμο, αν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο του 8. Ένα από τα παρακάτω διαλύματα:

A. Διάλυμα HCl 0,01 M., B. Διάλυμα NaOH 0,01 M., Γ. Διάλυμα CH₃COOH 0,01 M., Δ. Διάλυμα CH₃COONa 0,01 M.

πήρε χρώμα κόκκινο, όταν προστέθηκε σ' αυτό μια σταγόνα φαινολοφθαλεΐνης. Ποιο ήταν το διάλυμα αυτό;

13-17. Ένας πρωτολυτικός δείκτης έχει σταθερά ιοντισμού K_a ίση με 2 · 10⁻⁶ Η περιοχή δράσης του δείκτη είναι:

A. 5 - 7 B. 3,7 - 5,7 Γ. 5,3 - 7,3 Δ. 4,7 - 6,7 Δίνεται log2 = 0,3.



Μάθημα 13

13-18. Σε υδατικό διάλυμα που περιέχει μονοπρωτικό δείκτη ΗΔ, το pH είναι ίσο με 5 και ισχύει

$$\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{5}{1}. \text{ Η τιμή της } K_a \text{ του δείκτη ΗΔ είναι: } \mathbf{A. 2 \cdot 10^{-6}} \quad \mathbf{B. 10^{-6}} \quad \mathbf{Γ. 5 \cdot 10^{-6}} \quad \mathbf{Δ. 2 \cdot 10^{-5}}$$

13-19. Ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεσόλης έχει $pK_a = 5$. Η μορφή ΗΔ δίνει κίτρινο διάλυμα, ενώ η συζυγής του βάση δίνει μπλε διάλυμα. Σε υδατικό διάλυμα με $\text{pH} = 4$ προσθέτουμε μία σταγόνα του δείκτη. Η αναλογία $\frac{[\text{H}\Delta]}{[\Delta^-]}$ στο διάλυμα είναι: **A. 10** **B.**

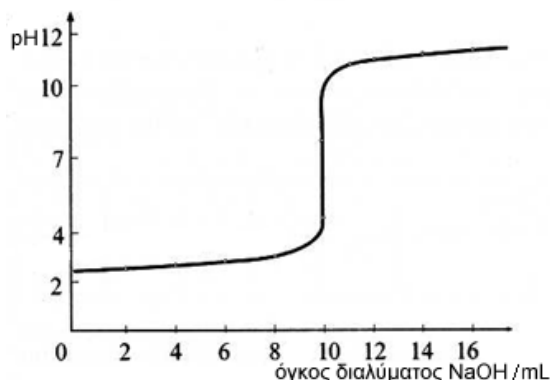
0,1 **Γ. 0,01** **Δ. 1001**

13-20. Το κόκκινο του μεθυλίου είναι πρωτολυτικός δείκτης με $pK_a = 4,9$, όπου το συζυγές οξύ δίνει κόκκινο χρώμα στο διάλυμα και η συζυγής βάση δίνει κίτρινο χρώμα στο διάλυμα. Να δοθούν οι χρωματικές αλλαγές με βάση τη μεταβολή του pH.

13-21. Το μπλε της βρωμοθυμόλης είναι δείκτης με $pK_a = 7,3$ και μεταβολή χρώματος κίτρινο - μπλε. Προσθέτουμε από μία σταγόνα του δείκτη σε καθένα από τα παρακάτω διαλύματα: α. Διάλυμα CH_3COOH 0,1 M ($K_a = 10^{-5}$), β. Διάλυμα NaCl 1 M. γ. Διάλυμα HBr , 0,01 M. δ. Διάλυμα KCN 0,1 M ($\text{HCN}: K_a = 10^{-10}$). ε. Διάλυμα που περιέχει NH_4Cl 1M και NH_3 1M ($\text{NH}_4^+: K_a=10^{-9}$). Να προσδιορίσετε το χρώμα κάθε διαλύματος

Επιλογή του κατάλληλου δείκτη:

13-22. Διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέος ΗΑ όγκου 500 mL και άγνωστης περιεκτικότητας ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M. Ποιο δείκτη θα διαλέγατε, ανάμεσα σ' αυτούς που δίνονται παρακάτω, για την ογκομέτρηση. Στην παρένθεση δίνονται οι περιοχές αλλαγής χρώματος αυτών:



A. ηλιανθίνη ($\text{pH} : 3 - 4,5$), **B.** μπλε της βρωμοθυμόλης ($\text{pH} : 6 - 7,5$), **Γ.** φαινολοφθαλεΐνη ($\text{pH} : 8 - 10$), **Δ.** Κίτρινο της αλιζαρίνης ($\text{pH} : 10 - 12$).

13-23. Διαθέτουμε τους παρακάτω δείκτες:

α. Πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (3 - 4,8 και χρώμα: ερυθροϊώδες - κίτρινο), β. Μπλε της βρωμοθυμόλης (6-7,8 και χρώμα: κίτρινο - μπλε), γ. Φαινολοφθαλεΐνη (8,2 - 10 και χρώμα: άχρωμο - ερυθροϊώδες). Να αντιστοιχίσετε τους δείκτες αυτούς με τις παρακάτω ογκομετρήσεις.

i. Ασθενές μονοπρωτικό οξύ εξουδετερώνεται από ισχυρή μονοπρωτική βάση.

ii. Ασθενής μονοπρωτική βάση εξουδετερώνεται από ισχυρό μονοπρωτικό οξύ.



Μάθημα 13

iii. Ισχυρή μονοπρωτική βάση εξουδετερώνεται από ισχυρό μονοπρωτικό οξύ.

Τι αλλαγές χρώματος παρατηρείτε σε κάθε περίπτωση;

13-24. Η επιλογή του δείκτη σε μια ογκομέτρηση γίνεται με κριτήριο:

A. την αλλαγή του χρώματος του δείκτη, B. το ισοδύναμο σημείο, Γ. την ισχύ του συζυγούς οξέος του δείκτη με το οξύ που χρησιμοποιείται, Δ. την ισχύ της συζυγούς βάσης του δείκτη με τη βάση που χρησιμοποιείται.

13-25. Ποιον από τους παρακάτω δείκτες θα διαλέγατε για την ταυτοποίηση του σημείου εξουδετέρωσης CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) με NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$); Στην παρένθεση δίνονται οι περιοχές pH στις οποίες οι δείκτες αλλάζουν χρώμα.

A. ερυθρό του κογκό (pH: 3 - 5), B. ερυθρό του αιθυλίου (pH: 4,5 - 6,5), Γ. κυανούν της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,6), Δ. ερυθρό της κρεσόλης (pH: 7,2 - 8,8)

13-26. Δίνονται τρεις δείκτες: πορτοκαλόχρουν του μεθυλίου (pH αλλαγής χρώματος: 4), μπλε της βρωμοθυμόλης (pH αλλαγής χρώματος: 7) και φαινολοφθαλείνη (pH αλλαγής χρώματος: 9). Ποιο δείκτη θα διαλέγατε στις παρακάτω περιπτώσεις ογκομέτρησης εξουδετέρωσης;

α. Μεθανικό οξύ από NaOH, β. Αιθυλαμίνη ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) από HCl, γ. CH_3COONa από HCl, δ. Υπερχλωρικό οξύ (HClO_4) από LiOH., ε. Αμμωνία από HBr, στ. Υδροκυάνιο από $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Ισοδύναμο και τελικό σημείο ογκομέτρησης:

13-27. Αν ογκομετρηθεί διάλυμα ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι: A. $\text{pH} > 7$, B. $\text{pH} < 7$, Γ. $\text{pH} = 7$, Δ. Δεν μπορούμε να γνωρίζουμε.

13-28. Τα παρακάτω δεδομένα λαμβάνον από μια ογκομέτρηση εξουδετέρωσης 20 π· ενός διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικής M της 0,15 M με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M.

V(HCl) σε mL	pH
0	10,8
15	10,2
20	10,1
25	9,8
29	9,6
30	6,3
31	3
35	2,8
40	2,6
45	2,3

13-29. Λαμβάνοντας υπόψη σας την ογκομέτρηση του ασθενούς μονοπρωτικού οξέος, HNO_2 με KOH, να απαντήσετε στα παρακάτω ερωτήματα:

α. Ποια σώματα υπάρχουν στο διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο;

β. Το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο είναι όξινο, αλκαλικό ή ουδέτερο;

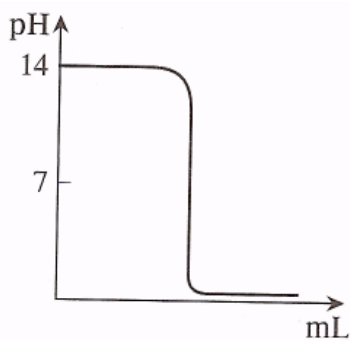


Μάθημα 13

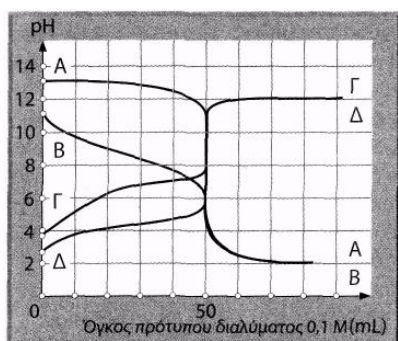
13-30. Είναι δυνατόν κατά την ογκομέτρηση οξέος - βάσης να έχουμε στο ισοδύναμο σημείο pH μεγαλύτερο του 7; Αν ναι, σε ποια περίπτωση συμβαίνει αυτό;

Καμπύλη ογκομέτρησης:

13-31. Η παρακάτω καμπύλη παριστάνει την ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος.

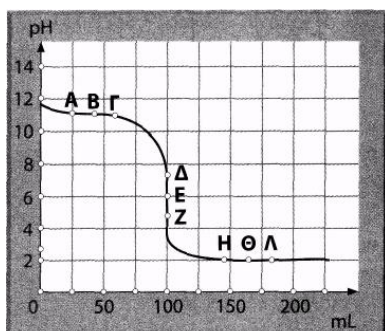


13-32. Δίνονται οι καμπύλες εξουδετέρωσης Α, Β, Γ και Δ. Να αντιστοιχίσετε τις καμπύλες αυτές με τα παρακάτω είδη ογκομέτρησης:



α. Οξυμετρία διαλύματος NaOH 0,1 M. β. Αλκαλιμετρία διαλύματος HCOOH 0,1 M. γ. Οξυμετρία διαλύματος NH₃ 0,1 M., δ. Αλκαλιμετρία διαλύματος HCl 0,1 M. ε. Αλκαλιμετρία διαλύματος CH₃COOH 0,1 M. Δίνεται ότι το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH₃COOH.

13-33. Λαμβάνοντας πληροφορίες από την καμπύλη ογκομέτρησης, να απαντήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.



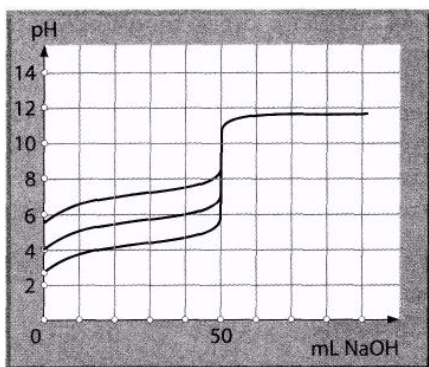
α. Είναι μια καμπύλη αλκαλιμετρίας, β. Το pK του ηλεκτρολύτη είναι η τεταγμένη του σημείου Ε.



Μάθημα 13

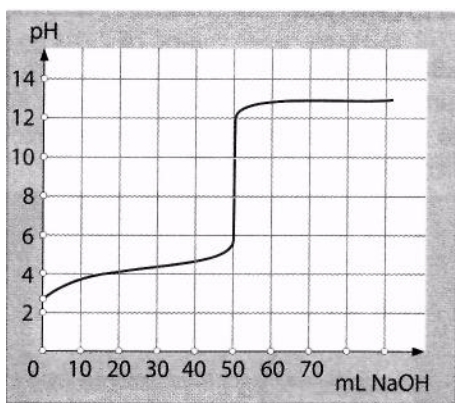
γ. Το pH στα σημεία A, B και Γ μπορεί να βρεθεί από την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων των Henderson – Hasselbalch, δ. Τα σημεία Δ, E και Z βρίσκονται κοντά στο ισοδύναμο σημείο, ε. Όταν κατά την ογκομέτρηση βρισκόμαστε στα σημεία Η, Θ και Λ, το πρότυπο διάλυμα στην προχοΐδα έχει το μεγαλύτερο όγκο.

13-34. Να τοποθετηθούν οι τιμές των K_a που δίνονται στο επόμενο διάγραμμα:



α. $K_a=10^{-6}$ β. $K_a=10^4$ γ. $K_a=10^{-8}$

13-35. Η παρακάτω καμπύλη εξουδετέρωσης παριστάνει την τιτλοδότηση:



- A. ισχυρού μονοπρωτικού οξέος από πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.
- B. ισχυρής μονοπρωτικής βάσης από πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M.
- Γ. ασθενούς μονοπρωτικού οξέος από πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.



ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

1. Πρέπει να γνωρίζουμε τον ορισμό καθενός από τα παρακάτω:

Πρωτολυτικός δείκτης

Ογκομέτρηση

Αλκαλιμετρία

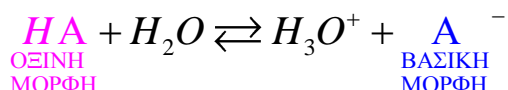
Οξυμετρία

Ισοδύναμο σημείο ογκομέτρησης

Τελικό σημείο ογκομέτρησης

Καμπύλη ογκομέτρησης.

Εάν θεωρήσουμε τον πρωτολυτικό δείκτη ΗΔ, η αντίδραση ιοντισμού του είναι:



Ισχύει:

$$pK_a - 1 \leq pH \leq pK_a + 1$$

δηλαδή, όταν το pH είναι μικρότερο του $pK_a - 1$ τότε επικρατεί το χρώμα της όξινης μορφής του δείκτη ΗΑ, ενώ όταν pH είναι μεγαλύτερο του $pK_a + 1$ τότε επικρατεί το χρώμα της βασικής μορφής του δείκτη Α⁻.

2. Εύρεση της άγνωστης συγκέντρωσης με τη μέθοδο της τιτλοδότησης

Τοποθετούμε το άγνωστο διάλυμα στην κωνική φιάλη και το πρότυπο διάλυμα στην προχοΐδα. Στο ισοδύναμο σημείο το οποίο το προσδιορίζουμε από την αλλαγή του χρώματος του δείκτη ισχύει:

$$n_{\text{ΑΓΝΩΣΤΟΥ}} = n_{\text{ΠΡΟΤΥΠΟΥ}} \Rightarrow C_{\text{ΑΓΝΩΣΤΟΥ}} \cdot V_{\text{ΑΓΝΩΣΤΟΥ}} = C_{\text{ΠΡΟΤΥΠΟΥ}} \cdot V_{\text{ΑΓΝΩΣΤΟΥ}}$$

$$\Rightarrow C_{\text{ΑΓΝΩΣΤΟΥ}} = \frac{C_{\text{ΠΡΟΤΥΠΟΥ}} \cdot V_{\text{ΑΓΝΩΣΤΟΥ}}}{V_{\text{ΑΓΝΩΣΤΟΥ}}}$$

3. Εύρεση του κατάλληλου δείκτη για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης.

Κατάλληλοι θεωρούνται οι δείκτες που:

- i. Αλλάζουν το χρώμα τους σε περιοχή που περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο
- ii. Που βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

4. Εύρεση του pH κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης και της καμπύλης ογκομέτρησης.





- i. Γράφουμε και ισοσταθμίζουμε όλες τις χημικές εξισώσεις που γίνονται στο
- ii. Προσδιορίζουμε κάθε φορά τον όγκο του αγνώστου διαλύματος μετά την προσθήκη του προτύπου σ' αυτό.
- iii. Παρατηρούμε σε κάθε όγκο τι ένωση σχηματίζεται (ρυθμιστικό διάλυμα, ασθενής ή ισχυρός ηλεκτρολύτης
- iv. Υπολογίζουμε το pH με αντίστοιχη μέθοδο για καθεμιά από τις παραπάνω περιπτώσεις..
- v. Με τη βοήθεια των τιμών του pH κατασκευάζουμε το αντίστοιχο διάγραμμα.

1. Δείκτης ΗΔ έχει $K_a=10^{-9}$. Τα αδιάστατα μόρια του δείκτη ΗΔ, ενώ τα μόρια της συζυγούς του βάσης Δ^- έχουν κόκκινο χρώμα. Φτιάχνουμε τα παρακάτω 4 διαλύματα:

- I. HNO_3 0,01 M,
- II. $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 0,05$ M,
- III. NH_3 0,1 M,
- IV. NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M.

Προσθέτουμε μερικές σταγόνες δείκτη ΗΔ σε καθένα από τα παραπάνω διαλύματα. Να βρεθεί το χρώμα του δείκτη σε καθένα από αυτά. Δίνεται $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$. Όλα τα διαλύματα είναι στους 25°C .

Λυμένα παραδείγματα

Ο δείκτης αλλάζει το χρώμα του στην περιοχή pH:

$$9-1 \leq \text{pH} \leq 9+1 \Rightarrow$$

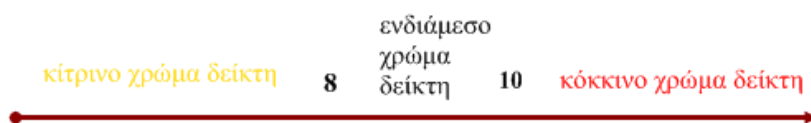
$$8 \leq \text{pH} \leq 10$$

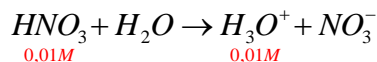
Συγκεκριμένα:

Σε $\text{pH} \leq 8$ το χρώμα του δείκτη είναι κίτρινο

Σε $\text{pH} \geq 10$ το χρώμα του δείκτη είναι κόκκινο

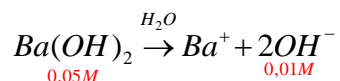
Σε $8 \leq \text{pH} \leq 10$ το χρώμα του δείκτη είναι ενδιάμεσο του κίτρινου και του κόκκινου.



I. Διάλυμα HNO₃ 0,01 M:

$$[H_3O^+] = 10^{-2} M \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-2} \Rightarrow pH = 2 < 8$$

Άρα ο δείκτης θα χρωματίζει το διάλυμα **κίτρινο**.

II. Διάλυμα Ba(OH)₂ = 0,05 M:

$$[OH^-] = 10^{-1} M \Rightarrow -\log[OH^-] = -\log 10^{-1} \Rightarrow pOH = 1$$

$$\Rightarrow pH = 14 - 1 = 13 > 10$$

Άρα ο δείκτης θα χρωματίζει το διάλυμα **κόκκινο**.

III. Διάλυμα NH₃ = 0,1 M:

Από την αντίδραση ιοντισμού της NH₃ στο νερό έχουμε:

Συγκέντρωση (M)	NH ₃	+H ₂ O ⇌	NH ₄ ⁺	+OH ⁻
Αρχικά	0,1		0	0
Αντιδρούν/παράγονται	- x		+ x	+ x
Μένουν σε ΚΧΙ	0,1-x		x	x

Επειδή $\frac{K_b}{[NH_3]} = \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-4} < 10^{-2}$ ισχύει χωρίς σημαντικό σφάλμα η προσέγγιση:

$$[NH_3] = 0,1 - x = 0,1M$$

Οπότε:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{10^{-1}} \Rightarrow \text{Άρα:}$$

$$x = [OH^-] = 10^{-3} M$$

$$[OH^-] = 10^{-3} M \Rightarrow -\log[OH^-] = -\log 10^{-3} \Rightarrow pOH = 3$$

$$\Rightarrow pH = 14 - 3 = 11 > 10$$

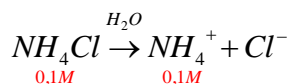
Άρα ο δείκτης θα χρωματίσει το διάλυμα **κόκκινο**.

V. Διάλυμα NH₃ 0,1 M και NH₄Cl 0,1 M.

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό. Η διάσταση του NH₄Cl είναι:



Μάθημα 13



Προσδιορίζουμε την K_a του NH_4^+ .

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_a = \frac{K_b}{K_w} \Rightarrow K_a = \frac{10^{-5}}{10^{-14}} \Rightarrow K_a = 10^{-9}$$

Ελέγχω αν ισχύουν οι προσεγγίσεις για το οξύ και τη βάση του ρυθμιστικού:

Επειδή $\frac{K_b}{[NH_3]} = \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-4} < 10^{-2}$ ισχύει χωρίς σημαντικό σφάλμα η προσέγγιση:

$$[NH_3] = 0,1 - x = 0,1M$$

Επειδή $\frac{K_a}{[NH_4^+]} = \frac{10^{-9}}{10^{-1}} = 10^{-8} < 10^{-2}$ ισχύει χωρίς σημαντικό σφάλμα η προσέγγιση:

$$[NH_4^+] = 0,1 - x = 0,1M$$

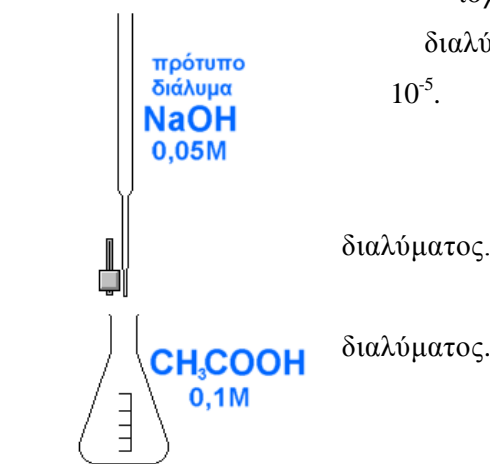
Εφαρμόζουμε την εξίσωση των **Henderson και Hasselbalch**:

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow pH = 9 + \log \frac{0,1}{0,1} \Rightarrow pH = 9$$

Άρα ο δείκτης θα χρωματίσει το διάλυμα με χρώμα **ενδιάμεσο του κίτρινου και του κόκκινου**.

2. Ογκομετρούμε διάλυμα Δ_1 που περιέχει 20 mL του ασθενούς οξέος CH_3COOH με συγκέντρωση 0,1 M με πρότυπο διάλυμα Δ_2 της ισχυρής βάσης $NaOH$ με συγκέντρωση 0,05 M. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους $25^{\circ}C$. Δίνεται $K_{aCH_3COOH} = 2 \cdot 10^{-5}$.
 Να υπολογιστεί το pH:

- Πριν την έναρξη της ογκομέτρησης.
- Μετά την προσθήκη 30 mL προτύπου διαλύματος.
- Μετά την προσθήκη 40mL προτύπου διαλύματος.
- Μετά την προσθήκη 60 mL προτύπου διαλύματος.



Πριν την έναρξη της ογκομέτρησης:

Από την αντίδραση ιοντισμού του CH_3COOH στο νερό έχουμε:

Συγκέντρωση (M)	CH_3COOH	$+H_2O \rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+H_3O^+$
Αρχικά	0,1		0	0
Αντιδρούν/παράγονται	- x		+ x	+ x



Μένουν σε ΚΧΙ	0,1-x		x	x
---------------	-------	--	---	---

Επειδή $\frac{K_a}{[CH_3COOH]} = \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-4} \ll 10^{-2}$ ισχύει χωρίς σημαντικό σφάλμα η προσέγγιση:

$[CH_3COOH] = 0,1 - x = 0,1M$ Οπότε:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{x \cdot x}{10^{-1}} \Rightarrow x^2 = 10^{-6} \Rightarrow$$

$$x = [H_3O^+] = 10^{-3} M$$

Άρα:

$$[H_3O^+] = 10^{-3} M \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-3} \Rightarrow pH = 3$$

Μετά την προσθήκη 30 mL προτύπου διαλύματος:

Μετά την προσθήκη NaOH γίνεται εξουδετέρωσή της με το CH₃COOH. Βρίσκω αρχικά τις συγκεντρώσεις των ουσιών μέσα στο διάλυμα:

Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του [NaOH]₂ :

$$[NaOH]_1 \cdot V_1 = [NaOH]_2 \cdot (20 + V_1) \Rightarrow [NaOH]_2 = \frac{[NaOH]_1 \cdot V_1}{(V_1 + 20)}$$

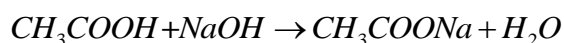
$$\Rightarrow [NaOH]_2 = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 3 \cdot 10}{3 \cdot 10 + 2 \cdot 10} = \frac{15 \cdot 10^{-1}}{5 \cdot 10} = 3 \cdot 10^{-2} M$$

Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του [CH₃COOH]₂ :

$$[CH_3COOH]_1 \cdot 20 = [CH_3COOH]_2 \cdot (20 + V_1) \Rightarrow [CH_3COOH]_2 = \frac{[CH_3COOH]_1 \cdot 20}{(V_1 + 20)}$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH]_2 = \frac{10^{-1} \cdot 2 \cdot 10}{3 \cdot 10 + 2 \cdot 10} = 4 \cdot 10^{-2} M$$

Η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι η:



Συμπληρώνω τον πίνακα για την παραπάνω αντίδραση:

Συγκέντρωση (M)	CH ₃ COOH	+NaOH →	CH ₃ COONa	+H ₂ O
Αρχικά	0,04	0,03	0	
Αντιδρούν/παράγονται	- 0,03	- 0,03	+ 0,03	
Μένουν	0,01	0	0,03	

Μετά την παραπάνω αντίδραση σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα CH₃COOH & CH₃COO⁻.



Εφαρμόζουμε την εξίσωση των **Henderson και Hasselbalch**:

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COONa]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow pH = 5 + \log \frac{0,03}{0,01} \Rightarrow pH = 5,5$$

Μετά την προσθήκη 40mL προτύπου διαλύματος.

Βρίσκω αρχικά τις συγκεντρώσεις των ουσιών μέσα στο διάλυμα:

Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του $[NaOH]_3$:

$$[NaOH]_1 \cdot V_1 = [NaOH]_3 \cdot (20 + V_3) \Rightarrow [NaOH]_3 = \frac{[NaOH]_1 \cdot V_1}{(V_3 + 20)}$$

$$\Rightarrow [NaOH]_3 = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10}{4 \cdot 10 + 2 \cdot 10} = 0,033M$$

Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του $[CH_3COOH]_3$:

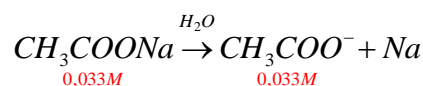
$$[CH_3COOH]_1 \cdot 20 = [CH_3COOH]_3 \cdot (20 + V_3) \Rightarrow [CH_3COOH]_3 = \frac{[CH_3COOH]_1 \cdot 20}{(V_1 + 20)}$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH]_2 = \frac{10^{-1} \cdot 2 \cdot 10}{4 \cdot 10 + 2 \cdot 10} = 0,033M$$

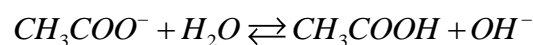
Συμπληρώνω τον πίνακα για την αντίδραση εξουδετέρωσης:

Συγκέντρωση (M)	CH_3COOH	+NaOH →	CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,033	0,033	0	
Αντιδρούν/παράγονται	- 0,033	- 0,033	+ 0,033	
Μένουν	0	0	0,033	

Στο διάλυμα παραμένει ο ισχυρός ηλεκτρολύτης CH_3COONa , ο οποίος δίσταται μέσα στο νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Η ασθενής βάση CH_3COO^- αντιδρά με το νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Από την αντίδραση ιοντισμού του CH_3COO^- στο νερό έχουμε:

Συγκέντρωση (M)	CH_3COO^-	+ $H_2O \rightleftharpoons$	CH_3COOH	+ OH^-
Αρχικά	0,033		0	0
Αντιδρούν/παράγονται	- x		+ x	+ x
Μένουν σε ΚΧΙ	0,033-x		x	x

Ελέγχουμε αν ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις:



$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow K_b = 10^{-9}$$

$$\frac{K_b}{[CH_3COONa]} = \frac{10^{-9}}{0,033} < 10^{-2}$$

Άρα ισχύει χωρίς σημαντικό σφάλμα η προσέγγιση:

$$[CH_3COO^-] = 0,033 - x = 0,033M$$

Έχουμε:

$$K_b = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \Rightarrow$$

$$10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,033} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{x^2}{0,033} \Rightarrow x = [OH^-] = \sqrt{0,033 \cdot 10^{-9}}$$

$$\Rightarrow x = [OH^-] = 5,7M$$

Άρα:

$$[OH^-] = 5,7 \cdot 10^{-6} M \Rightarrow -\log[OH^-] = -\log 5,7 \cdot 10^{-6} \Rightarrow pOH = 5,24$$

$$\Rightarrow pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 5,24 = 8,8$$

Μετά την προσθήκη 60mL προτύπου διαλύματος.

Βρίσκω αρχικά τις συγκεντρώσεις των ουσιών μέσα στο διάλυμα:

Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του $[NaOH]_4$:

$$[NaOH]_1 \cdot V_1 = [NaOH]_4 \cdot (20 + V_4) \Rightarrow [NaOH]_4 = \frac{[NaOH]_1 \cdot V_4}{(V_4 + 20)}$$

$$\Rightarrow [NaOH]_4 = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10}{6 \cdot 10 + 2 \cdot 10} = 0,0375M$$

Προσδιορίζουμε τη συγκέντρωση του $[CH_3COOH]_3$:

$$[CH_3COOH]_1 \cdot 20 = [CH_3COOH]_4 \cdot (20 + V_4) \Rightarrow [CH_3COOH]_4 = \frac{[CH_3COOH]_1 \cdot 20}{(V_4 + 20)}$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH]_4 = \frac{10^{-1} \cdot 2 \cdot 10}{6 \cdot 10 + 2 \cdot 10} = 0,025M$$

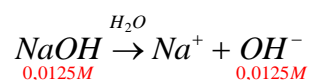
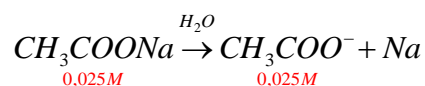
Συμπληρώνω τον πίνακα για την αντίδραση εξουδετέρωσης:

Συγκέντρωση (M)	CH_3COOH	$+NaOH \rightarrow$	CH_3COONa	$+H_2O$
Αρχικά	0,025	0,0375	0	
Αντιδρούν/παράγονται	- 0,025	- 0,025	+ 0,025	
Μένουν	0	0,0125	0,025	

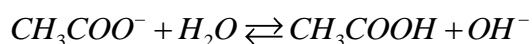


Μάθημα 13

Στο διάλυμα παραμένει ο ισχυρός ηλεκτρολύτης CH_3COONa και η ισχυρή βάση $NaOH$. Οι ιοντισμοί τους στο νερό περιγράφονται από τις αντιδράσεις:



Η ασθενής βάση CH_3COO^- αντιδρά με το νερό σύμφωνα με την αντίδραση:



Από την αντίδραση ιοντισμού του CH_3COO^- στο νερό έχουμε:

Συγκέντρωση (M)	CH_3COO^-	$+H_2O \rightleftharpoons$	CH_3COOH	$+OH^-$
Αρχικά	0,025		0	0,0125
Αντιδρούν/παράγονται	- x		+ x	+ x
Μένουν σε ΚΧΙ	0,025-x		x	0,0125+x

Ελέγχουμε αν ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις:

$$\frac{K_b}{[CH_3COONa]} = \frac{10^{-9}}{0,025} < 10^{-2}$$

Άρα ισχύει χωρίς σημαντικό σφάλμα η προσέγγιση:

$$[CH_3COO^-] = 0,025 - x = 0,025M \text{ και}$$

$$[OH^-] = 0,0125 + x = 0,0125M$$

Άρα:

$$[OH^-] = 0,0125M \Rightarrow -\log[OH^-] = -\log 0,0125 \Rightarrow pOH = 1,82$$

$$\Rightarrow pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 1,82 = 12,18$$



Ασκήσεις & Προβλήματα

Χρώμα δείκτη και pH διαλύματος:

13-36. Το ασθενές οξύ HA χρησιμοποιείται ως δείκτης και έχει $K_a = 10^{-6}$. Όταν σε υδατικό διάλυμα το πηλίκο $[H A] / [A^-]$ είναι μεγαλύτερο του 10, το χρώμα του διαλύματος είναι κόκκινο, ενώ όταν $[H A] / [A^-]$ είναι μικρότερο του 0,1, το χρώμα του διαλύματος γίνεται μπλε.

α. Σε ποια οριακή τιμή του pH το χρώμα του διαλύματος γίνεται κόκκινο;

β. Σε ποσότητα διαλύματος NH_3 0,1 M προσθέτουμε μια σταγόνα από το δείκτη. Τι χρώμα θα πάρει το διάλυμα; Δίνεται για την NH_3 ότι $K_b = 10^{-5}$.

Απ. α. $pH = 5$, β. μπλε.

13-37. Να βρεθεί το χρώμα που αποκτά καθένα από τα παρακάτω διαλύματα με την προσθήκη δείκτη.

α. Διαλύματος (Δ1) $HCOOH$ 0,1 M στο οποίο έχει προστεθεί κυανό της βρωμοθυμόλης. Δίνονται η σταθερά ιοντισμού $K_a = 10^{-4}$ για το μεθανικό οξύ ($HCOOH$) και η περιοχή δράσης του δείκτη (3,0 - 4,6) και αλλαγή χρώματος κίτρινο - μπλε.

β. Διαλύματος (Δ2) $NaNO_2$ 0,03 M στο οποίο έχει προστεθεί φαινολοφθαλεΐνη. Δίνονται η σταθερά ιοντισμού $K_a = 3 \cdot 10^{-4}$ για το HNO_2 και η περιοχή δράσης του δείκτη (8,2 - 10,0) και αλλαγή χρώματος άχρωμο - κόκκινο. **Απ.** α. κίτρινο, β. άχρωμο.

13-38. Διαθέτουμε 0,5 L διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA 0,01 M.

α. Ποιο χρώμα θα αποκτήσει το διάλυμα του HA, αν προσθέσουμε 2-3 σταγόνες κόκκινου του μεθυλίου;

β. Αν στην παραπάνω ποσότητα του διαλύματος του HA προσθέσουμε 0,14 g KOH, ποιο θα είναι το χρώμα του διαλύματος; Δίνεται η σταθερά K_a του HA ίση με 10^{-6} και η περιοχή δράσης του δείκτη 4,8 έως 6,0 με αλλαγή χρώματος κόκκινο - κίτρινο. **Απ.** α. κόκκινο, β. κίτρινο.

13-39. 2 L διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικής βάσης RNH_2 έχει ακέραια τιμή $pH = x$.

i. Αν προσθέσουμε 2 - 3 σταγόνες κυανού της θυμόλης το διάλυμα αποκτά μπλε χρώμα.

ii. Αν προσθέσουμε 2-3 σταγόνες αλιζαρίνης το διάλυμα αποκτά κόκκινο χρώμα.

α. Να βρεθεί η τιμή x του pH του διαλύματος.

β. Στην ποσότητα του διαλύματος της βάσης προσθέτουμε 1 L διαλύματος ισχυρού οξέος με $pH = 2$. Να βρεθεί η τιμή pH του τελικού διαλύματος που προέκυψε. Δίνονται για την RNH_2 η σταθερά $K_b = 10^{-6}$ και οι περιοχές δράσης του κυανού της θυμόλης (8,0 έως 9,6) με αλλαγή χρώματος κίτρινο -μπλε και της αλιζαρίνης (10,8 έως 12,4) με αλλαγή χρώματος κόκκινο - μωβ. **Απ.** α. $x = 10$, β. $pH = 8$.



Σχέση $[H A] / [A^-]$:

13-40. Ο πρωτολυτικός δείκτης ΗΔ αλλάζει χρώμα κατά τη μετατροπή του 1 / 5 των μορίων του στην ιοντική του μορφή. Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του δείκτη, αν είναι γνωστό ότι η χρωματική αλλαγή πραγματοποιείται σε $pH = 6$. **Απ.** $K_a = 2,5 \cdot 10^{-7}$

13-41. Ένας πρωτολυτικός δείκτης ΗΔ έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

- i. $K_a = 10^{-6}$
- ii. Το συζυγές οξύ (ΗΔ) δίνει κίτρινο χρώμα.
- iii. Η συζυγής βάση (Δ^-) δίνει μπλε χρώμα.

Σε τρία υδατικά διαλύματα με $pH_A = 5$, $pH_B = 6$ και $pH_\Gamma = 7$, προσθέτουμε από μία σταγόνα του δείκτη. Σε καθένα από τα διαλύματα Α, Β και Γ να βρεθούν:

α. η αναλογία $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]}$, **β.** το χρώμα που αποκτά το διάλυμα.

Απ α. $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{10}{1}$, $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = 1$, $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{1}{10}$, β. Α: κίτρινο, Β: πράσινο, Γ: μπλε.

13-42. Προσθέτουμε μερικές σταγόνες του δείκτη πράσινο της βρωμοκρεσόλης σε διάλυμα με $pH = 5$. Να βρεθούν:

- α. Ο λόγος της συγκέντρωσης της μη ιοντισμένης μορφής του δείκτη προς τη συγκέντρωση της ιοντισμένης μορφής.
 - β. Η τιμή του παραπάνω λόγου, αν με την προσθήκη οξέος το pH του διαλύματος γίνει ίσο με 4.
 - γ. Η τιμή του παραπάνω λόγου, αν με την προσθήκη βάσης το pH του διαλύματος γίνει ίσο με 6.
- Δίνεται για το δείκτη ότι $pK_a = 5$.

Απ. α. $[H\Delta]: [\Delta^-] = 1:1$, β. $[H\Delta]: [\Delta^-] = 10:1$, γ. $[H\Delta]: [\Delta^-] = 1:10$.

13-43. Σταγόνες πρωτολυτικού δείκτη ΗΔ προστίθενται σε νερό. Το μονοπρωτικό οξύ ΗΔ έχει $K_a = 10^{-5}$.

- α. Να εκφράσετε το pH του διαλύματος συναρτήσει της $K_a(H\Delta)$ και των συγκεντρώσεων του ΗΔ και των ιόντων Δ^- στην κατάσταση ισορροπίας.
- β. Να κάνετε τη γραφική παράσταση της συγκέντρωσης ΗΔ του δείκτη (εκφρασμένη σε % ποσοστό σε μείγμα ΗΔ και ιόντων Δ^-) συναρτήσει του pH του διαλύματος. Τι έχετε να παρατηρήσετε;
- γ. Αν το συζυγές οξύ ΗΔ δίνει ερυθροϊώδες χρώμα και τα ιόντα Δ^- κίτρινο χρώμα, να τη μειώσετε τις χρωματικές αλλαγές που παρατηρούνται. **Απ.** $[H_3O^+] = K_a \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]}$ και $pH = pK_a - \log \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]}$

13-44. Για να υπολογίσουμε το pK_a ενός δείκτη, έχουμε τα παρακάτω στοιχεία:

- α. Ο δείκτης είναι άλας ασθενούς μονοπρωτικού οξέος με Na (έστω NaΔ).
- β. Όταν προσθέτουμε σταγόνα του δείκτη σε διάλυμα αρκετά ασθενούς μονοπρωτικής βάσης 0,25 M, η συγκέντρωση του συζυγούς οξέος του δείκτη γίνεται διπλάσια της συγκέντρωσης της συζυγούς βάσης του δείκτη.
- γ. Η σταθερά K_b της ασθενούς μονοπρωτικής βάσης είναι ίση με 10^{-8} .



Ποια είναι η pK_a του δείκτη; **Απ.** $pK_a = 10$

Καταλληλότητα δείκτη:

13-45. Ποιον από τους δείκτες, θα χρησιμοποιούσατε σε καθεμία από τις παρακάτω ογκομετρήσεις; (συμβουλευτείτε τον πίνακα του σχολικού βιβλίου).

α. Ογκομέτρηση 50 ml διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA ($K_a = 5 \cdot 10^{-6}$) 0,1M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.

β. Ογκομέτρηση 100 mL διαλύματος μεθυλαμίνης CH_3NH_2 ($K_b = 2 \cdot 10^{-5}$) 1 M με πρότυπο διάλυμα HCl 1 M.

Ογκομέτρηση:

13-46. Για την πλήρη εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος ασθενούς οξέος HA 2 M απαιτούνται 50 mL διαλύματος NaOH. Το τελικό σημείο αυτής της εξουδετέρωσης πιστοποιείται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη που είχαμε προσθέσει στην αρχή στο διάλυμα του οξέος. α. Ποια είναι η molarity του διαλύματος του NaOH;

β. Ποια είναι η τιμή του pH του διαλύματος στο τελικό σημείο;

γ. Ποιον από τους δύο δείκτες θα χρησιμοποιούσατε για την ογκομέτρηση αυτή: ηλιανθίνη με περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη (pH: 3 - 4,4) ή φαινολοφθαλείνη με περιοχή αλλαγής (pH: 8,3 -10,1);

Δίνεται για το HA ότι $K_a = 10^{-6}$. **Απ.** α. 2 M, β. pH = 10.

13-47. Όταν 50 mL διαλύματος HCl 1 M ογκομετρούνται από πρότυπο διάλυμα NaOH 1 M, το pH αυξάνεται. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος όταν έχουν προστεθεί από το διάλυμα του NaOH:

α. 49,99 mL, β. 50,01 mL

Σε ποιο συμπέρασμα καταλήγετε; **Απ.** α. pH = 4, β. pH = 10.

13-48. Ογκομετρούμε 50 mL διαλύματος HCl 0,1 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.

α. Να βρεθεί η τιμή του pH του διαλύματος όταν έχουν προστεθεί από το διάλυμα του NaOH:

i. 0,00 mL, ii. 49,00mL, iii. 49,90 mL, iv. 50,10mL, v. 51,00mL, vi. 60,00 mL.

β. Να γίνει η γραφική παράσταση της μεταβολής του pH συναρτήσει του όγκου του διαλύματος του NaOH. **Απ.** α. i. 1, ii. 3, iii. 4, iv. 10, v. 11, vi. 11,96.

13-49. 50 mL διαλύματος CH_3COOH 1M ($K_a = 10^{-5}$) ογκομετρούνται με διάλυμα NaOH 1 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος μετά από την προσθήκη:

α. 0,00 mL, β. 25mL, γ. 49,90 mL, δ. 50mL, ε. 50,10 mL, στ. 100mL

Να χρησιμοποιηθούν τα δεδομένα και να γίνει ένα διάγραμμα του pH συναρτήσει του όγκου του διαλύματος του NaOH που έχει προστεθεί.

Απ. α. pH = 2,5, β. pH = 5, γ. pH = 7,698, δ. pH = 9,35, ε. pH = 11, στ. pH = 13,52.

Καμπύλη Ογκομέτρησης:

13-50. Τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα αναφέρονται στην ογκομέτρηση 50 mL διαλύματος HBr από πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.



$V_{\text{NaOH}}(\text{mL})$	25	49	49,9	50	50,1	51	60
pH	1,48	3	4	7	10	11	11,96

α. Να γίνει η καμπύλη ογκομέτρησης εξουδετέρωσης.

β. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση HBr

γ. Ποιος δείκτης από τον πίνακα του σχολικού βιβλίου είναι ο πιο κατάλληλος για την ογκομέτρηση;

Απ. β. $c = 0,1\text{M}$ γ. κόκκινο της φαινόλης

13-51. 50 mL διαλύματος NH_3 0,1 M ($K_b = 10^{-5}$) ογκομετρούνται με διάλυμα HCl 0,1 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος μετά από την προσθήκη:

α. 0,00 mL, β. 20mL, γ. 49,90 mL, δ. 50 mL, ε. 50,10 mL, στ. 60 mL;

Να γίνει η καμπύλη εξουδετέρωσης.

Απ. α. pH = 11, β. pH = 9,176, δ. pH = 5,151, στ. pH=2.

