

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

- Το φαινόμενο της ελάττωσης του βαθμού ιοντισμού ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της παρουσίας στο διάλυμα του ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη που έχει κοινό ιόν με τον ασθενή χαρακτηρίζεται ως **επίδραση κοινού ιόντος**
- **Δεν ισχύει ο νόμος αραίωσης του Ostwald** (διότι ο νόμος αυτός **ισχύει** για διάλυμα στο οποίο γίνεται ιοντισμός **ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη** και η ισορροπία αυτού **δεν επηρεάζεται από την παρουσία κάποιου άλλου ηλεκτρολύτη**).
- Όσο **μικρότερη** είναι η **σταθερά ιοντισμού** του ασθενούς ηλεκτρολύτη, τόσο **μεγαλύτερη** είναι η **επίδραση** του ισχυρού ηλεκτρολύτη στον ιοντισμό του ασθενούς. Όσο **μεγαλύτερη** είναι η **συγκέντρωση** του **ισχυρού** ηλεκτρολύτη τόσο **μεγαλύτερη** είναι η επίδραση στον ιοντισμό του ασθενούς. (Το αποτέλεσμα της επίδρασης του κοινού ιόντος είναι **υπολογίσιμο**, όταν η συγκέντρωση του ισχυρού ηλεκτρολύτη δεν είναι πολύ μικρότερη από τη συγκέντρωση του ασθενούς).
- Αν ένα διάλυμα έχει προκύψει από **ανάμιξη** διαλύματος **ασθενούς** ηλεκτρολύτη με διάλυμα **ισχυρού** που έχει **κοινό ιόν** με τον ασθενή, τότε **δεν είναι δυνατόν να αποφανθούμε ποιοτικά για την επίδραση της ανάμιξης στο βαθμό ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη, αλλά μόνο μετά από ποσοτική μελέτη**. Αυτό συμβαίνει διότι με την ανάμιξη πραγματοποιούνται ταυτόχρονα **δύο αντίθετες δράσεις**:
 - η **Ε.Κ.Ι.** έχει σαν **αποτέλεσμα** την **ελάττωση** του **βαθμού ιοντισμού** του ασθενούς ηλεκτρολύτη, ενώ,
 - η **αύξηση** του ολικού **όγκου** του **διαλύματος** έχει σαν **αποτέλεσμα** την **ελάττωση** της **συγκέντρωσης** του ασθενούς ηλεκτρολύτη, **άρα** την **αύξηση** του **βαθμού ιοντισμού** αυτού.

ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ Ε.Κ.Ι.

Κοινό ιόν H_3O^+	Κοινό ιόν OH^-	Κοινό ιόν ανιόν A^- (P. Δ.)	Κοινό ιόν κατιόν BH^+ (P. Δ.)
Ισχυρό οξύ HCl, HBr, HI, HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄	Ισχυρή βάση NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂	Άλας του τύπου NaA NaClO, NaClO ₂ , NaNO ₂ , NaCN, NaF, HCOONa, CH ₃ COONa	Άλας του τύπου BHCl NH ₄ Cl, RNH ₃ Cl
Σε ασθενές οξύ HClO, HClO ₂ , HNO ₂ , HCN, HF, HCOOH, CH ₃ COOH, NH ₄ ⁺	Σε ασθενή βάση NH ₃ , RNH ₂ , ClO ⁻ , ClO ₂ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CN ⁻ , F ⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Σε ασθενές οξύ HA (αντίστοιχα) HClO, HClO ₂ , HNO ₂ , HCN, HF, HCOOH, CH ₃ COOH	Σε ασθενή βάση (αντίστοιχα) NH ₃ , RNH ₂

9. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΣΘΕΝΟΥΣ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΙΣΧΥΡΟΥ ΟΞΕΟΣ (π.χ. HCl) (θ = 25 °C) 0 ≤ pH < 7



	HA _(aq)	+	H ₂ O _(l)	↔	H ₃ O ⁺ _(aq)	+	A ⁻ _(aq)
Αρχικά	C _ο				-		-
Ιοντ./Παρ.	-x				x		x
Ι.Ι.	(C _ο - x)				(C _{ισχ} + x)		x

Ισχύει : $K_a = \frac{(C_{ισχ} + x) \cdot x}{C_o - x}$ & $\alpha = \frac{x}{C_o} \Rightarrow x = \alpha \cdot C_o$

Αν $\frac{K_a}{C} \leq 0,01 \Rightarrow (C_{ισχ} + x) \cong C_{ισχ}$ & $(C_o - x) \cong C_o \Rightarrow K_a = x \cdot \frac{C_{ισχ}}{C_o}$

Επειδή, $\alpha = \frac{x}{C_o} \Rightarrow K_a = \alpha \cdot C_{ισχ}$ & $[H_3O^+] = C_{ισχ}$

$pH = -\log(C_{ισχ} + x) = -\log C_{ισχ}$

ΠΡΟΣΟΧΗ!!

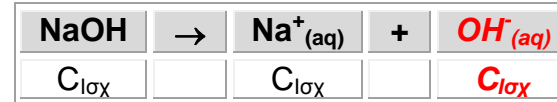
$C_{ισχ} = \frac{K_a}{a} \Rightarrow -\log C_{ισχ} = -\log \frac{K_a}{a} \Rightarrow pH = -\log \frac{K_a}{a} \Rightarrow pH = pKa + \log a$

log a

$C_{ισχ} = Ka \cdot \frac{C_o}{x} \Rightarrow -\log C_{ισχ} = -\log (Ka \cdot \frac{C_o}{x}) \Rightarrow pH = -\log Ka - \log \frac{C_o}{x}$

$\Rightarrow pH = pKa + \log \frac{x}{C_o}$

10. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΣΘΕΝΟΥΣ ΒΑΣΗΣ ΚΑΙ ΙΣΧΥΡΗΣ ΒΑΣΗΣ (π.χ. NH₃ - NaOH) (θ = 25 °C) 7 < pH ≤ 14



	NH _{3(aq)}	+	H ₂ O	↔	NH ₄ ⁺ _(aq)	+	OH ⁻ _(aq)
Αρχικά	C _β				-		-
Ιοντ./Παρ.	-x				+x		+x
Ι.Ι.	(C _β -x)				x		(C _{ισχ} + x)

Ισχύει : $K_b = \frac{x \cdot (C_{ισχ} + x)}{C_{β} - x}$ & $\alpha = \frac{x}{C_{β}} \Rightarrow x = \alpha \cdot C_{β}$

Αν $\frac{K_b}{C} \leq 0,01 \Rightarrow (C_{ισχ} + x) \cong C_{ισχ}$ & $(C_{β} - x) \cong C_{β} \Rightarrow K_b = x \cdot \frac{C_{ισχ}}{C_{β}}$

Επειδή, $\alpha = \frac{x}{C_{β}} \Rightarrow K_b = \alpha \cdot C_{ισχ}$ & $[OH^-] = C_{ισχ}$

$pOH = -\log(C_{ισχ} + x) = -\log C_{ισχ}$

$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 + \log C_{ισχ}$

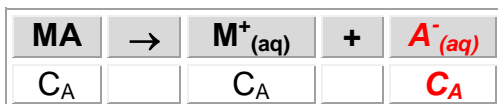
ΠΡΟΣΟΧΗ!!

$C_{ισχ} = \frac{K_b}{a} \Rightarrow -\log C_{ισχ} = -\log \frac{K_b}{a} \Rightarrow pOH = -\log \frac{K_b}{a} \Rightarrow pOH = pK_b + \log a$

$C_{ισχ} = K_b \cdot \frac{C_{β}}{x} \Rightarrow -\log C_{ισχ} = -\log (K_b \cdot \frac{C_{β}}{x}) \Rightarrow pOH = -\log K_b - \log \frac{C_{β}}{x}$

$pOH = pK_b + \log \frac{x}{C_{β}}$

11. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΣΘΕΝΟΥΣ ΟΞΕΟΣ ΚΑΙ ΣΥΖ ΒΑΣΗΣ (ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΗ ΑΛΑΤΟΣ) – P.Δ. (θ = 25 °C) 0 < pH ≤ 7



	ασθ. οξύ		↔		συζ. βάση
	HA _(aq)	+	H ₂ O _(l)	↔	H ₃ O ⁺ _(aq) + A ⁻ _(aq)
Αρχικά	C ₀				- C _A
Ιοντ./Παρ	- x				+ x
I.I.	(C ₀ - x)				x (C _A + x)

Ισχύει : $K_a = \frac{(C_A + x) \cdot x}{C_0 - x}$ & $\alpha = \frac{x}{C_0} \Rightarrow x = \alpha \cdot C_0$

Av $\frac{K_a}{C_0} \leq 0,01 \Rightarrow (C_A + x) \cong C_A$ & $(C_0 - x) \cong C_0 \Rightarrow K_a = x \cdot \frac{C_A}{C_0}$

Επειδή, $\alpha = \frac{x}{C_0} \Rightarrow K_a = \alpha \cdot C_A$ & $[H_3O^+] = x M$

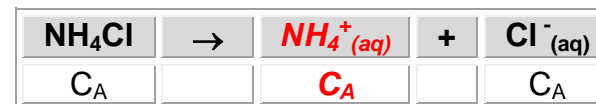
$pH = -\log x \Rightarrow pH = -\log(\alpha \cdot C_0) \Rightarrow pH = -\log(K_a \cdot \frac{C_0}{C_A}) \Rightarrow$

$pH = pK_a + \log \frac{C_A}{C_0}$ *εξίσωση των Henderson-Hasselbalch*

1. Δεν γράφεται ΠΟΤΕ η υδρόλυση του ανιόντος, (CH₃COO⁻ + H₂O ↔ CH₃COOH + OH⁻) διότι συμπεριλαμβάνεται στον ιοντισμό του ασθενούς οξέος.

2. Στα P.Δ. (βλ. 21) η $[H_3O^+] = x = \alpha \cdot C_0$ παραμένει πρακτικά σταθερή

12. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΑΣΘΕΝΟΥΣ ΒΑΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΖ ΟΞΕΟΣ (ΜΕ ΤΗ ΜΟΡΦΗ ΑΛΑΤΟΣ) – P.Δ. (θ = 25 °C) 7 ≤ pH < 14



	ασθ. βάση		↔	συζ. οξύ	
	NH _{3(aq)}	+	H ₂ O _(l)	↔	NH ₄ ⁺ _(aq) + OH ⁻ _(aq)
Αρχικά	C _β				- C _A
Ιοντ./Παρ.	- x				+ x
I.I.	(C _β - x)				x (C _A + x)

Ισχύει : $K_b = \frac{(C_A + x) \cdot x}{C_\beta - x}$ & $\alpha = \frac{x}{C_\beta} \Rightarrow x = \alpha \cdot C_\beta$

Av $\frac{K_b}{C_\beta} \leq 0,01 \Rightarrow (C_A + x) \cong C_A$ & $(C_\beta - x) \cong C_\beta \Rightarrow K_b = x \cdot \frac{C_A}{C_\beta}$

Επειδή, $\alpha = \frac{x}{C_\beta} \Rightarrow K_b = \alpha \cdot C_A$ & $[OH^-] = x M$

$pOH = -\log x \Rightarrow pOH = -\log(\alpha \cdot C_\beta) \Rightarrow pOH = -\log(K_b \cdot \frac{C_\beta}{C_A}) \Rightarrow$

$pOH = pK_b + \log \frac{C_A}{C_\beta}$ *εξίσωση των Henderson-Hasselbalch*

1. Δεν γράφεται ΠΟΤΕ η υδρόλυση του κατιόντος, (NH₄⁺ + H₂O ↔ NH₃ + H₃O⁺) διότι συμπεριλαμβάνεται στον ιοντισμό της ασθενούς βάσης.

2. Στα P.Δ. (βλ. 22) η $[OH^-] = x = \alpha \cdot C_\beta$ παραμένει πρακτικά σταθερή

13. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΔΥΟ ΑΣΘΕΝΗ ΟΞΕΑ ($\theta = 25^\circ\text{C}$) $0 < \text{pH} < 7$

	HA (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	A ⁻ (aq)
Αρχικά	C _{HA}				-		-*
Ιοντ./Παρ.	-x				x		x
Ι.Ι.	(C _{HA} - x)				(x + y)		x

	HB(aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	B ⁻ (aq)
Αρχικά	C _{HB}				-		-
Ιοντ./Παρ.	-y				y		y
Ι.Ι.	(C _{HB} - y)				(x + y)		y

$$\text{Ισχύει: } K_{\text{HA}} = \frac{(x+y) \cdot x}{C_{\text{HA}} - x} \quad \& \quad \alpha_1 = \frac{x}{C_{\text{HA}}} \Rightarrow \boxed{x = \alpha_1 \cdot C_{\text{HA}}}$$

$$\text{Αν } \frac{K_{\text{HA}}}{C} \leq 0,01 \Rightarrow (C_{\text{HA}} - x) \cong C_{\text{HA}} \Rightarrow \boxed{K_{\text{HA}} = \frac{(x+y) \cdot x}{C_{\text{HA}}}} \quad \&$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = (x+y) \text{ M}}$$

$$\text{Επίσης: } K_{\text{HB}} = \frac{(x+y) \cdot y}{C_{\text{HB}} - y} \quad \text{και} \quad \alpha_2 = \frac{y}{C_{\text{HB}}} \Rightarrow \boxed{y = \alpha_2 \cdot C_{\text{HB}}}$$

$$\text{Αν } \frac{K_{\text{HB}}}{C} \leq 0,01 \Rightarrow (C_{\text{HB}} - y) \cong C_{\text{HB}}, \Rightarrow \boxed{K_{\text{HB}} = \frac{(x+y) \cdot y}{C_{\text{HB}}}} \quad \&$$

$$\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = (x+y) \text{ M}} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\log(x+y)}$$

Με τον ίδιο τρόπο εργαζόμαστε σε διαλύματα που περιέχουν δυο άλατα ασθενών μονόξινων βάσεων και ισχυρών μονοβασικών οξέων (π.χ. Διάλυμα NH₄Cl - CH₃NH₃Cl ουσιαστικά είναι διάλυμα NH₄⁺ - RNH₃⁺, δηλ. διάλυμα δυο ασθενών οξέων)

14. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΔΥΟ ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΒΑΣΕΙΣ ($\theta = 25^\circ\text{C}$) $7 < \text{pH} < 14$

	NH ₃ (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	NH ₄ ⁺ (aq)	+	OH ⁻ (aq)
Αρχικά	C ₁				-		-*
Ιοντ./Παρ.	-x				x		x
Ι.Ι.	(C ₁ - x)				x		(x + y)

	RNH ₂ (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	RNH ₃ ⁺ (aq)	+	OH ⁻ (aq)
Αρχικά	C ₂				-		-
Ιοντ./Παρ.	-y				y		y
Ι.Ι.	(C ₂ - y)				y		(x + y)

$$\text{Ισχύει: } K_1 = \frac{(x+y) \cdot x}{C_1 - x} \quad \& \quad \alpha_1 = \frac{x}{C_1} \Rightarrow \boxed{x = \alpha_1 \cdot C_1}$$

$$\text{Αν } \frac{K_1}{C_1} \leq 0,01 \Rightarrow (C_1 - x) \cong C_1 \Rightarrow \boxed{K_1 = \frac{(x+y) \cdot x}{C_1}} \quad \&$$

$$\boxed{[\text{OH}^-] = (x+y) \text{ M}}$$

$$\text{Επίσης: } K_2 = \frac{(x+y) \cdot y}{C_2 - y} \quad \text{και} \quad \alpha_2 = \frac{y}{C_2} \Rightarrow \boxed{y = \alpha_2 \cdot C_2}$$

$$\text{Αν } \frac{K_2}{C_2} \leq 0,01 \Rightarrow (C_2 - y) \cong C_2, \Rightarrow \boxed{K_2 = \frac{(x+y) \cdot y}{C_2}} \quad \&$$

$$\boxed{[\text{OH}^-] = (x+y) \text{ M}} \Rightarrow \boxed{\text{pOH} = -\log(x+y)} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 14 + \log(x+y)}$$

Με τον ίδιο τρόπο εργαζόμαστε σε διαλύματα που περιέχουν δυο άλατα ασθενών μονοβασικών οξέων και ισχυρών μονόξινων βάσεων (π.χ. Διάλυμα CH₃COONa - HCOONa ουσιαστικά είναι διάλυμα CH₃COO⁻ - HCOO⁻, δηλ. διάλυμα δυο ασθενών βάσεων)

15. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΕΝΑ ΔΙΒΑΣΙΚΟ ΟΞΥ (π.χ. H₂S, H₂CO₃,...) (θ = 25 °C) 0 < pH < 7

1^ο στάδιο ιοντισμού

	H ₂ A (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	HA ⁻ (aq)
Αρχικά	C				-		-
Ιοντ./Παρ.	-x				x		x
Ι.Ι.	(C - x)				(x + y)		(x - y)

2^ο στάδιο ιοντισμού

	HA ⁻ (aq)	+	H ₂ O (l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	A ²⁻ (aq)
Αρχικά	x				-		-
Ιοντ./Παρ.	-y				y		y
Ι.Ι.	(x - y)				(x + y)		y

$$K_{\alpha(1)} = \frac{(x+y) \cdot (x-y)}{C-x} \quad \& \quad \alpha_1 = \frac{x}{C} \Rightarrow \boxed{x = \alpha_1 \cdot C}$$

$$K_{\alpha(2)} = \frac{(x+y) \cdot y}{x-y} \quad \& \quad \alpha_2 = \frac{y}{x} \Rightarrow \boxed{y = \alpha_2 \cdot x}$$

Ισχύει: $x \ll C \Rightarrow (C-x) \cong C$ & $K_{\alpha(1)} \gg K_{\alpha(2)} \Rightarrow y \ll x \Rightarrow (x-y) \cong x$ & $(x+y) \cong x$.

Άρα $[H_3O^+] = x$ M και $[A^{2-}] = y$, ενώ υπολογίζονται ως εξής:

H $[H_3O^+]$ από την $K_{\alpha(1)}$: $K_{\alpha(1)} = \frac{x \cdot x}{C} \Rightarrow \boxed{x = [H_3O^+] = \sqrt{K_{\alpha(1)} \cdot C}$

$\Rightarrow \boxed{pH = -\log \sqrt{K_{\alpha(1)} \cdot C}}$

H $[A^{2-}]$ από την $K_{\alpha(2)}$: $K_{\alpha(2)} = \frac{x \cdot y}{x} \Rightarrow \boxed{y = [A^{2-}] = K_{\alpha(2)}}$

16. ΕΞΑΙΡΕΣΗ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ H₂SO₄ (θ = 25 °C) 0 < pH < 7

1^ο στάδιο ιοντισμού (ΙΣΧΥΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ)

	H ₂ SO ₄ (aq)	+	H ₂ O(l)	→	H ₃ O ⁺ (aq)	+	HSO ₄ ⁻ (aq)
Αρχικά	C				-		-
ΤΕΛΙΚΑ	-				C		C

$\alpha_1=1$ και η $K_{\alpha(1)}$ δεν ορίζεται

2^ο στάδιο ιοντισμού

	HSO ₄ ⁻ (aq)	+	H ₂ O(l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	SO ₄ ²⁻ (aq)
Αρχικά	C				-		-
Ιοντ./Παρ.	-y				y		y
Ι.Ι.	(C - y)				(C + y)		y

Το δεύτερο στάδιο γίνεται σε σημαντική έκταση (υψηλή τιμή σταθεράς, $K_{\alpha(2)}=1,3 \cdot 10^{-2}$). Για το λόγο αυτό **δεν γίνεται καμία από τις γνωστές προσεγγίσεις (λύνουμε το τριώνυμο που σχηματίζεται!!!)**

$$K_{\alpha(2)} = \frac{(C+y) \cdot y}{C-y} \quad \& \quad \alpha_2 = \frac{y}{C} \Rightarrow \boxed{y = \alpha_2 \cdot C}$$

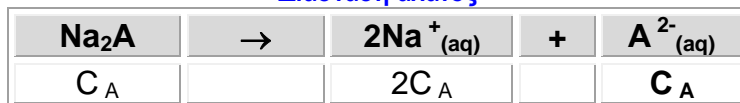
$$K_{\alpha(2)} = \frac{(C+y) \cdot y}{C-y} \Rightarrow \dots \Rightarrow \boxed{y^2 + (K_{\alpha(2)} + C)y - K_{\alpha(2)} \cdot C = 0} \Rightarrow \boxed{y = \text{γνωστό}}$$

Με γνωστή πλέον την τιμή του y έχουμε:

$$\boxed{[H_3O^+] = (C + y)} \Rightarrow \boxed{pH = -\log(C + y)}$$

17. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΜΙΑ ΔΙΣΟΞΙΝΗ ΒΑΣΗ (π.χ. S²⁻, CO₃²⁻,...) (θ = 25 °C) 7 < pH < 14

Διάσπαση άλατος



1^ο στάδιο ιοντισμού

	A ²⁻ _(aq)	+	H ₂ O _(l)	⇌	HA ⁻ _(aq)	+	OH ⁻ _(aq)
Αρχικά	C _A				-		-
Ιοντ. / Παρ.	- x				+ x		+ x
I.I.	(C _A - x)				(x-y)		(x + y)

2^ο στάδιο ιοντισμού

	HA ⁻ _(aq)	+	H ₂ O _(l)	⇌	H ₂ A _(aq)	+	OH ⁻ _(aq)
Αρχικά	x				-		x
Ιοντ. / Παρ.	- y				+ y		+ y
I.I.	(x - y)				x		(x + y)

$$K_{b(1)} = \frac{K_w}{K_{a(2)}} = \frac{[HA^-] \cdot [OH^-]}{[A^{2-}]} \text{ με } \alpha_1 = \frac{x}{C_A} \Rightarrow x = \alpha_1 \cdot C_A \text{ \& } K_{a(2)} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^-]}$$

$$K_{b(2)} = \frac{K_w}{K_{a(1)}} = \frac{[H_2A] \cdot [OH^-]}{[HA^-]} \text{ με } \alpha_2 = \frac{y}{x} \Rightarrow y = \alpha_2 \cdot x \text{ \& } K_{a(1)} = \frac{[HA^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A]}$$

Επειδή $K_{a(1)} \gg K_{a(2)} \Rightarrow K_{b(1)} \gg K_{b(2)}$ & $\alpha(1) \gg \alpha(2) \Rightarrow x \gg y$
 $\Rightarrow (x + y) \cong x$ & $(x - y) \cong x$

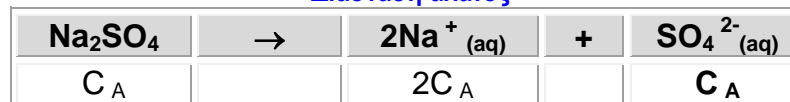
Άρα, επειδή ο ιοντισμός στο δεύτερο στάδιο είναι πολύ περιορισμένος σε σχέση με το πρώτο, η [OH⁻] (άρα και το pH) του διαλύματος είναι πρακτικά αυτή που προέρχεται από το πρώτο στάδιο.

$$K_{b(1)} = \frac{K_w}{K_{a(2)}} = \frac{(x - y) \cdot (x + y)}{C_A - x} = \frac{x \cdot x}{C_A} \Rightarrow x = [OH^-] = \sqrt{K_{b(1)} \cdot C_A} \Rightarrow$$

$$pOH = -\log \sqrt{K_{b(1)} \cdot C_A}, \quad pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 + \log \sqrt{K_{b(1)} \cdot C_A}$$

18. ΕΞΑΙΡΕΣΗ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ SO₄²⁻ (θ = 25 °C) 7 < pH < 14

Διάσπαση άλατος



Ιοντισμός

	SO ₄ ²⁻ _(aq)	+	H ₂ O _(l)	⇌	HSO ₄ ⁻ _(aq)	+	OH ⁻ _(aq)
Αρχικά	C _A				-		x
Ιοντ. / Παρ.	- x				+ x		+ x
I.I.	(C _A - x)				x		x

Επειδή η τιμή της σταθεράς του δεύτερου σταδίου ιοντισμού του θειικού οξέος (ουσιαστικά του HSO₄⁻) είναι της τάξης του 10⁻² ($K_{a(2)} = 1,3 \cdot 10^{-2}$), συνεπάγεται πως η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του θειικού ανιόντος είναι πολύ μικρή ($K_b = \frac{K_w}{K_{a(2)}} = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-2}} \cong 10^{-12}$), άρα ένα διάλυμα ουδέτερου θειικού άλατος με μια ισχυρή βάση (π.χ. Na₂SO₄) θα είναι ελάχιστα βασικό.

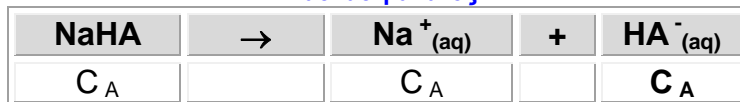
$$K_b = \frac{K_w}{K_{a(2)}} \cong 10^{-12} \Rightarrow 10^{-12} = \frac{x^2}{C_A - x} \Rightarrow 10^{-12} = \frac{x^2}{C_A} \Rightarrow$$

$$x = [OH^-] = \sqrt{10^{-12} \cdot C_A} \Rightarrow pOH = -\log \sqrt{10^{-12} \cdot C_A} \Rightarrow pOH = 6 - \log \sqrt{C_A}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (6 - \log \sqrt{C_A}) \Rightarrow pH = 8 + \log \sqrt{C_A}$$

19. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΟΞΙΝΟΥ ΑΛΑΤΟΣ ΠΟΛΥΒΑΣΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (π.χ. NaHS, KHCO₃,...) (θ = 25 °C)

Διάσταση άλατος



Το HA⁻ είναι αμφολύτης (εκτός του HSO₄⁻). Μπορεί να δράσει είτε (1) σαν οξύ (δεύτερο στάδιο ιοντισμού του H₂A)

(1) **Οξινή συμπεριφορά HA⁻**

	HA ⁻ (aq)	+	H ₂ O(l)	⇌	A ²⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)
Αρχικά	C _A				-		-
Ιοντ. / Παρ.	-x				+x		+x
Ι.Ι.	(C _A - x)				x		x

Με $K_{\alpha(2)} = \frac{x^2}{C_A - x}$, $\alpha_1 = \frac{x}{C_A} \Rightarrow x = [H_3O^+] = \alpha_1 \cdot C_A$

είτε (2) σαν βάση

(2) **Βασική συμπεριφορά HA⁻**

	HA ⁻ (aq)	+	H ₂ O(l)	⇌	H ₂ A(aq)	+	OH ⁻ (aq)
Αρχικά	C _A				-		-
Ιοντ. / Παρ.	-y				+y		+y
Ι.Ι.	(C _A - y)				y		y

$K_{b(2)} = \frac{K_w}{K_{\alpha(1)}} = \frac{y^2}{C_A - y}$, $\alpha_2 = \frac{y}{C_A} \Rightarrow y = [OH^-] = \alpha_2 \cdot C_A$

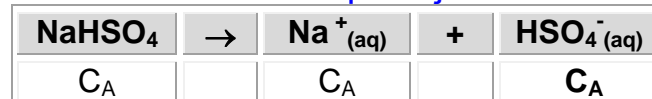
Αν $K_{\alpha(2)} > K_b$, το HA⁻ συμπεριφέρεται σαν οξύ, εργαζόμαστε με την ισορροπία (1) και το διάλυμα είναι όξινο, με pH που υπολογίζεται (μετά τις απαραίτητες προσεγγίσεις) από τη σχέση $pH = -\log \sqrt{K_{\alpha(2)} \cdot C_A}$

Αν $K_{\alpha(2)} < K_b$, το HA⁻ συμπεριφέρεται σαν βάση, εργαζόμαστε με την ισορροπία (2) και το διάλυμα είναι βασικό, με pOH που υπολογίζεται (μετά τις απαραίτητες προσεγγίσεις) από τη σχέση

$pOH = -\log \sqrt{K_{b(2)} \cdot C_A}$, $pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 + \log \sqrt{K_{b(2)} \cdot C_A}$

20. ΕΞΑΙΡΕΣΗ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΟΞΙΝΟΥ ΘΕΙΙΚΟΥ ΑΛΑΤΟΣ (π.χ. NaHSO₄,...) (θ = 25 °C) 0 < pH < 7

Διάσταση άλατος



Το HSO₄⁻ δρα αποκλειστικά σαν οξύ (2^ο στάδιο ιοντισμού του H₂SO₄) διότι το συζυγές του οξύ (H₂SO₄) είναι ισχυρό στο 1^ο στάδιο ιοντισμού του, με αποτέλεσμα το HSO₄⁻ να μην μπορεί να βρεθεί σε ισορροπία με το συζυγές αυτό (πρακτικά η αντίδραση ιοντισμού του HSO₄⁻ σαν βάση HSO₄⁻ + H₂O ← H₂SO₄ + OH⁻ είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά). Έτσι στην πραγματικότητα εργαζόμαστε με το 2^ο στάδιο ιοντισμού του H₂SO₄.

2^ο στάδιο ιοντισμού H₂SO₄

	HSO ₄ ⁻ (aq)	+	H ₂ O(l)	⇌	H ₃ O ⁺ (aq)	+	SO ₄ ²⁻ (aq)
Αρχικά	C _A				-		-
Ιοντ./Παρ.	-x				x		x
Ι.Ι.	(C _A - x)				x		x

Επειδή $K_{\alpha(2)} = 1,3 \cdot 10^{-2}$ δεν γίνεται καμία από τις γνωστές προσεγγίσεις (λύνουμε το τριώνυμο που σχηματίζεται)

$K_{\alpha(2)} = \frac{x^2}{C_A - x}$ & $\alpha = \frac{x}{C_A} \Rightarrow x = [H_3O^+] = \alpha_2 \cdot C$

$K_{\alpha(2)} = \frac{x^2}{C_A - x} \Rightarrow \dots \Rightarrow x^2 + x \cdot K_{\alpha(2)} - K_{\alpha(2)} \cdot C_A = 0 \Rightarrow x = \text{γνωστό}$

Με γνωστή πλέον την τιμή του x έχουμε:

$[H_3O^+] = x \Rightarrow pH = -\log x$