

**Χημεία**

**γ' λυκείου**

**Ομάδας Προσανατολισμού  
Θετικών Σπουδών**

**Τόμος 5ος**

## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΡΧΙΚΗΣ ΕΚΔΟΣΗΣ

Το παρόν βιβλίο περιέχει τα παρακάτω κεφάλαια:

- α) Από το βιβλίο «Χημεία θετικής Κατεύθυνσης» Β΄ Λυκείου των Λιοδάκη Σ., Γάκη Δ., Θεοδωρόπουλου Δ., Θεοδωρόπουλου Π. και Κάλλη Α. (έκδοση 2012) τα κεφάλαια 2, 3, 4, 5.
- β) Από το βιβλίο «Χημεία θετικής Κατεύθυνσης» Γ΄ Λυκείου των Λιοδάκη Σ., Γάκη Δ., Θεοδωρόπουλου Δ. και Θεοδωρόπουλου Π. (έκδοση 2012) τα κεφάλαια 1, 3, 5.

**Επιστημονικός Υπεύθυνος –  
Διεύθυνση Ομάδων Εργασίας:  
Στέλιος Λιοδάκης**

## **Ομάδα Συγγραφής:**

**Στέλιος Λιοδάκης, Δρ. Χημικός,  
Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ**

**Δημήτρης Γάκης, Δρ. Χημικός  
Μηχανικός, Λέκτορας ΕΜΠ**

**Δημήτρης Θεοδωρόπουλος,  
Χημικός Μηχανικός Δ/θμιας  
Εκπαίδευσης**

**Παναγιώτης Θεοδωρόπουλος,  
Χημικός Δ/θμιας Εκπαίδευσης**

**Αναστάσιος Κάλλης, Χημικός  
Δ/θμιας Εκπαίδευσης**

## **Ομάδα Τεχνικής Υποστήριξης:**

**Στάθης Σιάνος, Χημικός Μηχανικός  
ΕΜΠ**

**Ηρακλής Αγιοβλασίτης, φοιτητής  
στη σχολή Χημικών Μηχανικών,  
ΕΜΠ**

**Άννα Γάκη**, φοιτήτρια στη σχολή  
Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

**Βλάσσης Παπανικολάου**, φοιτητής  
στη σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχα-  
νικών, ΕΜΠ

**Άντζελα Λαζάρου**, φωτογράφος  
ΤΕΙ Αθήνας

**Γλωσσική Επιμέλεια:**

**Χρήστος Ανδρίτσος**

**Τεχνική Επιμέλεια:**

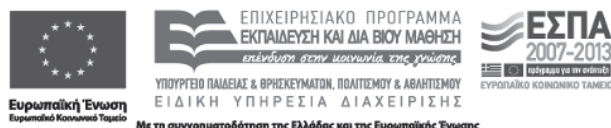
**Στέλιος Λιοδάκης**

**Υπεύθυνος στο πλαίσιο του  
Παιδαγωγικού Ινστιτούτου:**

**Δρ. Αντώνιος Σ. Μπομπέτσης**,  
Χημικός, M.Ed., Ph.D., Σύμβουλος  
Π.Ι.

## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΕΠΑΝΕΚΔΟΣΗΣ

Η επανέκδοση του παρόντος βιβλίου πραγματοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών & Εκδόσεων «Διόφαντος» μέσω ψηφιακής μακέτας, η οποία δημιουργήθηκε με χρηματοδότηση από το ΕΣΠΑ / ΕΠ «Εκπαίδευση & Διά Βίου Μάθηση» / Πράξη «ΣΤΗΡΙΖΩ».



Οι διορθώσεις πραγματοποιήθηκαν κατόπιν έγκρισης του Δ.Σ. του Ινστιτούτου Εκπαιδευτικής Πολιτικής

**Η αξιολόγηση, η κρίση των προσαρμογών και η επιστημονική επιμέλεια του προσαρμοσμένου βιβλίου πραγματοποιείται από τη Μονάδα Ειδικής Αγωγής του Ινστιτούτου Εκπαιδευτικής Πολιτικής.**

**Η προσαρμογή του βιβλίου για μαθητές με μειωμένη όραση από το ΙΤΥΕ – ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ πραγματοποιείται με βάση τις προδιαγραφές που έχουν αναπτυχθεί από ειδικούς εμπειρογνώμονες για το ΙΕΠ.**

**ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ ΒΙΒΛΙΟΥ  
ΓΙΑ ΜΑΘΗΤΕΣ  
ΜΕ ΜΕΙΩΜΕΝΗ ΟΡΑΣΗ**

---

**ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ**

**ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΕΡΕΥΝΑΣ  
ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΗΣ  
ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ**

**Σ. Λιοδάκης, Δ. Γάκης,  
Δ. Θεοδωρόπουλος,  
Π. Θεοδωρόπουλος, Α. Κάλλης**

**Η συγγραφή και η επιστημονική  
επιμέλεια του βιβλίου  
πραγματοποιήθηκε υπό την αιγίδα  
του Παιδαγωγικού Ινστιτούτου**

**Χημεία  
γ' λυκείου**

**Ομάδας Προσανατολισμού  
Θετικών Σπουδών**

**Τόμος 5ος**

**Ι.Τ.Υ.Ε. «ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ»**





# [5]

## ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

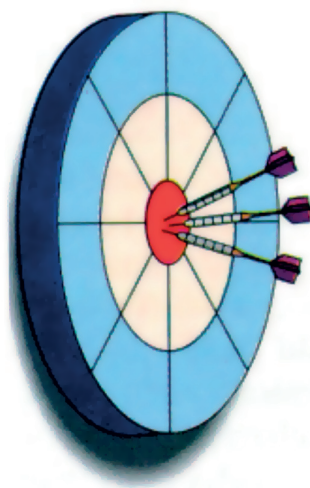
### ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- 5.1 Οξέα και βάσεις κατά Brönsted - Lowry
- 5.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων
- 5.3 Ιοντισμός ασθενών οξέων, βάσεων και νερού - pH
- 5.4 Επίδραση κοινού ιόντος
- 5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα
- 5.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση (οξυμετρία-αλκαλιμετρία)
- 5.7 Γινόμενο διαλυτότητας
- Ερωτήσεις - προβλήματα

# ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι οξύ και τι βάση με τις αντιλήψεις του Arrhenius και των Brønsted - Lowry και να αναφέρεις χαρακτηριστικές διαφορές ανάμεσα στις δύο θεωρίες.
- Να αναγνωρίζεις από ένα σύνολο ουσιών ποια είναι τα συζυγή ζεύγη οξέων - βάσεων.
- Να ορίζεις τι είναι σχετική ισχύς ενός ηλεκτρολύτη με βάση το βαθμό ιοντισμού και τη σταθερά ιοντισμού. Να περιγράφεις τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ισχύς του ηλεκτρολύτη.



Να ταξινομείς τους ηλεκτρολύτες (οξέα και βάσεις) σε ισχυρούς και ασθενείς.

- Να γράφεις τις χημικές εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού των ηλεκτρολυτών και τις αντίστοιχες εκφράσεις της σταθεράς ιοντισμού για τα ασθενή μονοπρωτικά οξέα και βάσεις ( $K_a$ ,  $K_b$ ). Να υπολογίζεις τις τιμές των παρακάτω μεγεθών: αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, συγκεντρώσεις ιόντων στην ισορροπία, βαθμός ιοντισμού, σταθερά ιοντισμού, αν γνωρίζεις τις τιμές ορισμένων εξ αυτών.
- Να ορίζεις τι είναι σταθερά ιοντισμού του νερού,  $K_w$ . Να ορίζεις τι είναι pH και να ταξινομείς τα διαλύματα σε όξινα, βασικά και ουδέτερα με βάση την τιμή του pH. Να

**υπολογίζεις το pH ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όταν γνωρίζεις τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη σταθερά ιοντισμού του ηλεκτρολύτη.**

- Να περιγράφεις την επίδραση κοινού ιόντος και να αναφέρεις τις συνέπειες που έχει στο βαθμό ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη.**
- Να ορίζεις τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα και να αναφέρεις τρόπους παρασκευής αυτών, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγείς τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων και να επισημαίνεις τη χρησιμότητά τους.**
- Να ορίζεις τι είναι δείκτες, να εξηγείς τη δράση τους και να αναφέρεις τη χρησιμότητά τους στην ογκομετρική ανάλυση.**

- Να ορίζεις τι είναι γινόμενο διαλυτότητας ( $K_s$ ), να υπολογίζεις τη διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη και να προβλέπεις το σχηματισμό ή όχι ενός ιζήματος με βάση την τιμή του  $K_s$ .



**Τα οξέα και οι βάσεις αποτελούν έννοιες θεμελιώδους σημασίας στη χημεία. Η χημεία των οξέων - βάσεων έχει πάρα πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, βιολογία, ιατρική, φαρμακευτική, γεωργία**

**10 / 136**

**κ.λπ. Στην καθημερινή ζωή απίστευτα πράγματα μπορούν να ερμηνευθούν με τη λογική των οξέων - βάσεων. Για παράδειγμα τα άνθη της ορτανσίας αλλάζουν χρώμα ανάλογα με το pH του χυμού τους. Δηλαδή τα άνθη διαθέτουν κάποιο δείκτη που αλλάζει χρώμα με το pH. Έτσι, υπάρχουν ορτανσίες που σε όξινα εδάφη έχουν μπλε άνθη, σε βασικά ροζ και σε ουδέτερα μοβ. Με ανάλογο τρόπο μπορούν να δοθούν κάποιες ερμηνείες για τις αλλαγές στα χρώματα των φύλλων των δέντρων το φθινόπωρο. Με την ψύξη, δηλαδή, αλλάζει το pH (η τιμή του pH επηρεάζεται από τη θερμοκρασία), συνεπώς και το χρώμα των δεικτών που υπάρχουν στα φύλλα.**

# [5]

## ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

### Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό επανερχόμαστε σε ένα «γνωστό» θέμα. Στα «οξέα, βάσεις και άλατα». Όμως τώρα έχουμε «περισσότερα βέλη στη φαρέτρα μας». Μπορούμε πια να αναβαθμίσουμε τις γνώσεις μας πάνω στους ηλεκτρολύτες, βασισμένοι αφενός στις θεωρίες του χημικού δεσμού και αφετέρου στη χημική ισορροπία. Έτσι, θα ξεκινήσουμε με το μηχανισμό της διάστασης των ιοντικών ή ιοντισμού των μοριακών ενώσεων και



τον καθοριστικό ρόλο του νερού. Θα προχωρήσουμε με τη θεωρία των Brønsted - Lowry, ώστε να περιλάβουμε περισσότερες αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων (εξουδετερώσεις). Στη συνέχεια θα γίνει η διάκριση των ηλεκτρολυτών σε ισχυρούς και ασθενείς, στηριζόμενοι κατά κύριο λόγο στη σταθερά ιοντισμού (που είναι μια σταθερά ισορροπίας) και όχι απλά μόνο στο βαθμό ιοντισμού, που είναι η απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού. Ο αυτοϊοντισμός του νερού θα δώσει τη βάση για τον καταρτισμό της κλίμακας του pH. Η αρχή του Le Chatelier θα κάνει την επίδραση κοινού ιόντος «εύκολη υπόθεση». Έτσι, ερμηνεύεται και

η δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, των οποίων ο ρόλος έχει μεγάλη σημασία στη φυσιολογία και το περιβάλλον. Το πρώτο μέρος του κεφαλαίου κλείνει με μια εργαστηριακή εφαρμογή των αντιδράσεων οξέων - βάσεων, τον ογκομετρικό προσδιορισμό οξέων ή βάσεων. Στην εφαρμογή αυτή οι δείκτες οξυμετρίας - αλκαλιμετρίας παίζουν καθοριστικό ρόλο. Το κεφάλαιο τελειώνει με μια ετερογενή ισορροπία, την ισορροπία μεταξύ ιζήματος και του υπερκείμενου κορεσμένου διαλύματος, που είναι γνωστή ως γινόμενο διαλυτότητας.

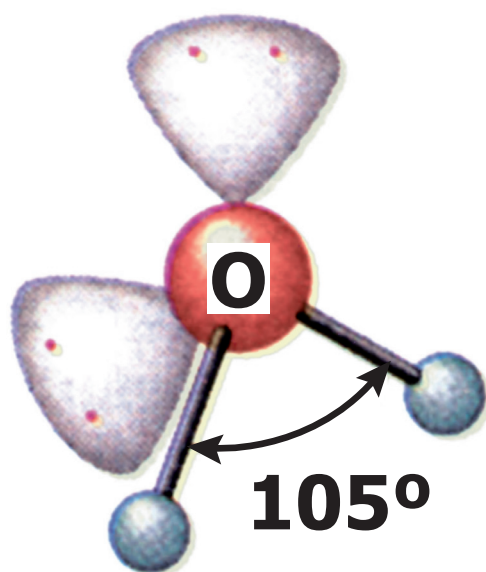
# [5.1]

## Οξέα - Βάσεις

### Ιοντικά υδατικά διαλύματα

Ο ρόλος των διαλυμάτων είναι σημαντικότερος. Για παράδειγμα οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις γίνονται σε διαλύματα, καθώς ο διαλύτης φέρνει σε στενή επαφή τα αντιδρώντα συστατικά, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να αυξάνει. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε κατά κύριο λόγο τα ιοντικά υδατικά διαλύματα, όπου ο διαλύτης είναι το νερό ( $H_2O$ ). Το νερό έχει μια ξεχωριστή θέση ανάμεσα στους υγρούς διαλύτες λόγω των ιδιοτήτων του, που οφείλονται στη

μοριακή δομή του (βλέπε σχήμα 5.1) και της μεγάλης αφθονίας του στη φύση.



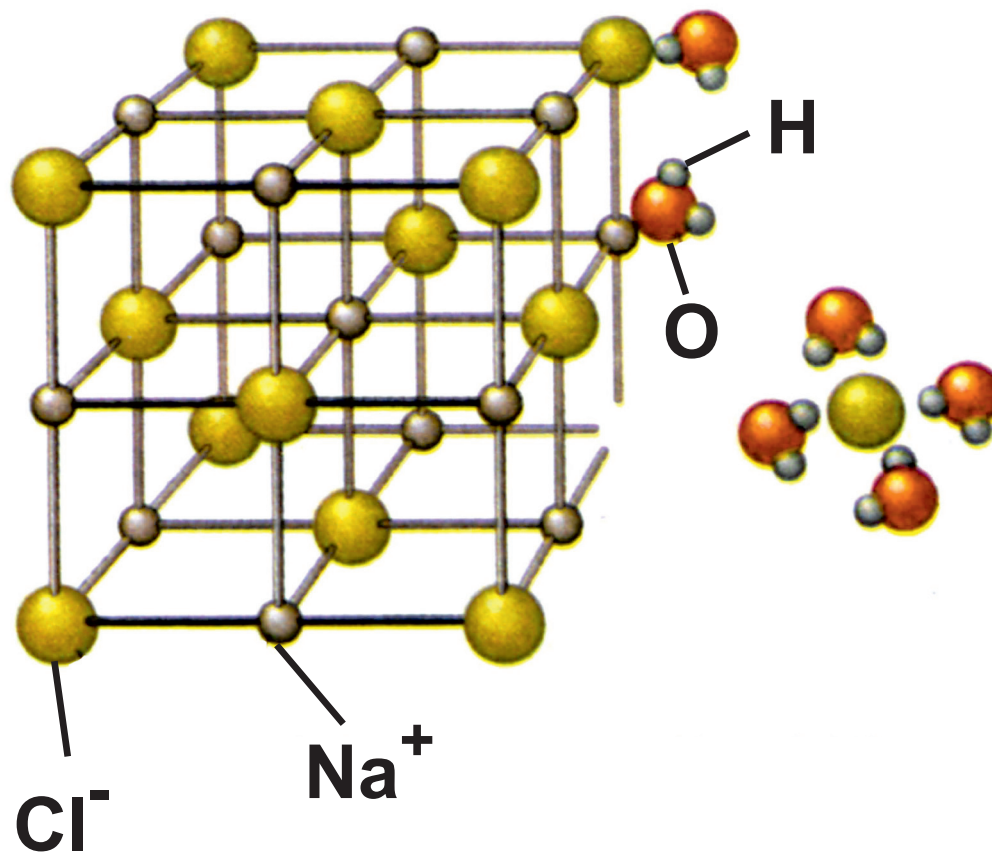
**ΣΧΗΜΑ 5.1** Εικονική παρουσίαση της δομής του νερού με μοριακό μοντέλο.

**Οι ιοντικές ενώσεις γενικώς διαλύονται στο νερό. Αυτές που διαλύονται πολύ ονομάζονται ευδιάλυτες**

και αυτές που διαλύονται λίγο, δυσδιάλυτες. Ο μηχανισμός της διάλυσης συνοπτικά έχει ως εξής. Το νερό, λόγω της πολικότητάς του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος της ιοντικής ένωσης. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή, διάσπαση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2. Με άλλα λόγια, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπούν ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα

**ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από έναν ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση). Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε:**

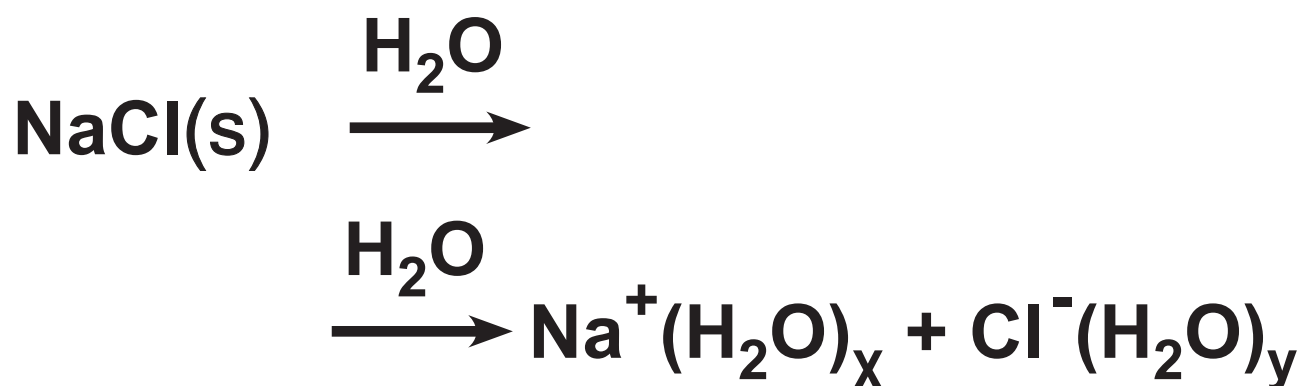
**Ηλεκτρολυτική διάσπαση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.**



## ΣΧΗΜΑ 5.2 Διαγραμματική παρουσίαση της διάλυσης ιοντικής ένωσης, π.χ. NaCl, στο νερό.

- Συχνά στη βιβλιογραφία γίνεται αδιάκριτη χρήση των όρων: διάσταση, ιοντισμός, ιονισμός.

Η διάσταση μιας ιοντικής ένωσης, π.χ. του NaCl, συμβολίζεται ως εξής:



ή απλούστερα



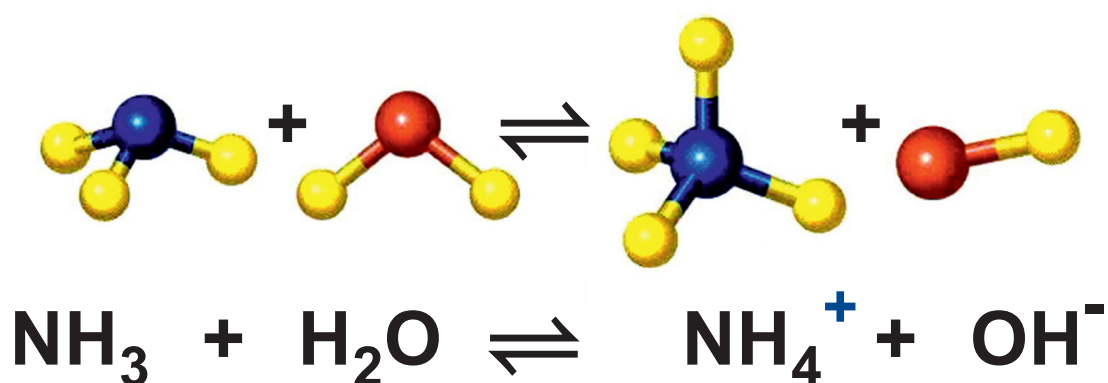
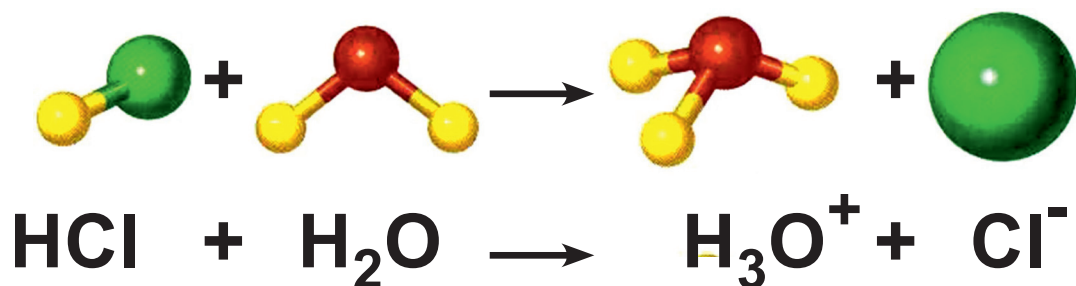
Τέλος, θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι οι ιοντικές ενώσεις κατά τη διάλυσή τους στο νερό διίστανται πλήρως. Μ' αυτόν τον τρόπο διίστανται τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων (π.χ. των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών).



**Από τις ομοιοπολικές ενώσεις, άλλες θεωρούνται πρακτικά αδιάλυτες στο νερό, π.χ. εξάνιο, και άλλες διαλύονται στο νερό. Από αυτές που διαλύονται στο νερό, άλλες δημιουργούν μοριακά διαλύματα, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι μόρια, και άλλες αντιδρούν με το νερό, δημιουργώντας ιόντα (ιοντικά διαλύματα). Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται αντιδράσεις ιοντισμού. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις τέτοιων ενώσεων, που οδηγούν σε ιοντικά διαλύματα, είναι το HCl και η NH<sub>3</sub>. Στην πρώτη περίπτωση, πρακτικά, όλα τα μόρια του HCl δίνουν πρωτόνιο στο H<sub>2</sub>O, δημιουργώντας ιόντα H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (οξωνίου) και Cl<sup>-</sup>. Έχουμε**

δηλαδή πλήρη ιοντισμό. Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση, ένα πολύ μικρό ποσοστό των μορίων της  $\text{NH}_3$  δέχεται πρωτόνια από το  $\text{H}_2\text{O}$ , σχηματίζοντας ιόντα  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{OH}^-$ . Στην περίπτωση αυτή έχουμε μερικό ιοντισμό. Συμπερασματικά έχουμε:

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων αυτής με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων.



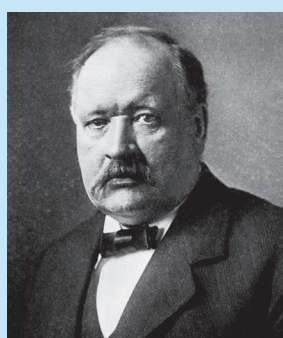
**ΣΧΗΜΑ 5.3** Εικονική παρουσίαση με μοριακά μοντέλα α. του πλήρη ιοντισμού του HCl στο νερό β. του μερικού ιοντισμού της NH<sub>3</sub> στο νερό.

# Οξέα - Βάσεις κατά Brønsted - Lowry

Έχουμε ήδη αναφερθεί στις απόψεις του Arrhenius, γύρω από τους ηλεκτρολύτες, στην Α΄ Λυκείου. Σύμφωνα μ' αυτές έχουμε:

Θεωρία  
Arrhenius

Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν  $H^+$ .  
Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν  $OH^-$ .



## **Svante Arrhenius (1859 - 1927).**

Σουηδός χημικός. Τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ χημείας το 1903 για τη θεωρία του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης. Συχνά του άρεσε να διηγείται την υποδοχή που του επεφύλαξε η επιστημονική κοινότητα για τις αντιλήψεις του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης:

« ...έτρεξα στον καθηγητή μου Cleve, που τόσο εκτιμούσα (στο πανεπιστήμιο της Ουψάλας) και του ανακοίνωσα με ενθουσιασμό την ανάπτυξη μιας θεωρίας που είχα διαμορφώσει για την ερμηνεία της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών.

"Χάρηκα πολύ και για σας!!!" μου

απάντησε κοφτά. Πολύ αργότερα μου εκμυστηρεύτηκε πόσο ανόητες του φάνηκαν, τότε, οι σκέψεις μου ...». Οι αντιλήψεις του Arrhenius πολύ δύσκολα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές την εποχή που διατυπώθηκαν, αφού ακόμα η παρουσία του ηλεκτρονίου ήταν αμφισβητήσιμη.

Όμως, υπάρχουν και άλλες θεωρίες σχετικά με τα οξέα και τις βάσεις, πιο γενικές, χωρίς τον περιορισμό που βάζει η θεωρία του Arrhenius, δηλαδή το νερό να είναι διαλυτικό μέσο. Οι σημαντικότερες είναι των:

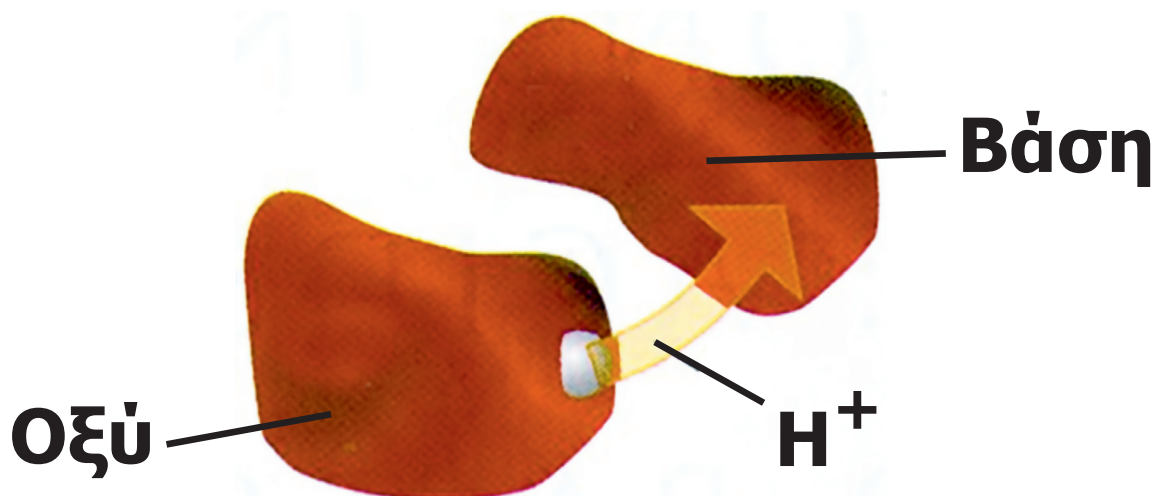
- α. Brønsted - Lowry
- β. Lewis

Απ' αυτές ιδιαίτερα «βολική» για τη μελέτη των ιοντικών διαλυμάτων

είναι των Brønsted - Lowry. Σύμφωνα με τις απόψεις των Brønsted -Lowry, τα οξέα και οι βάσεις ορίζονται:

**Θεωρία  
Brønsted  
- Lowry**

**Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια.  
Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.**



## ΣΧΗΜΑ 5.4 Διαγραμματική απεικόνιση του ορισμού οξέος - βάσης κατά Brønsted - Lowry.

Στο παράδειγμα ιοντισμού του HF:

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

το HF είναι οξύ, ως δότης πρωτονίων, και το  $H_2O$  βάση, ως δέκτης πρωτονίων. Για την προς τα αριστερά αντίδραση, οξύ είναι το οξόνιο  $H_3O^+$  και βάση το ιόν  $F^-$ .



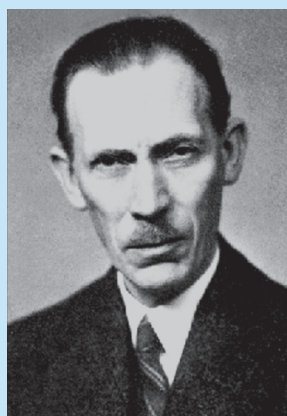
Με την ίδια σκέψη ο ιοντισμός της  $\text{NH}_3$  έχει τη μορφή:



βάση οξύ                    οξύ      βάση

Σύμφωνα με τον ορισμό που έδωσαν οι Brønsted - Lowry για τα οξέα και τις βάσεις, παρατηρούμε ότι:

- Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία βάσης, και αντίστοιχα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.



## **Johanes Brønsted (1879 - 1947).**

Δανός χημικός και χημικός μηχανικός. Καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης. Διακρίθηκε για τις αντιναζιστικές του αντιλήψεις στη διάρκεια του Β΄ παγκοσμίου πολέμου. Εξελέγη βουλευτής το 1947, όμως δεν πρόλαβε να χαρεί τη νίκη του, λίγους μήνες αργότερα πέθανε.



## **Thomas Lowry (1874-1936).**

Άγγλος χημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Λονδίνου. Οι Brønsted και Lowry, εργαζόμενοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο, διατύπωσαν

την ομώνυμη θεωρία περί οξέων και βάσεων. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι την αντίληψη αυτή περί οξέων (ότι είναι δηλαδή δότες πρωτονίων) πρώτος διατύπωσε ο καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Manchester Lapworth (1872- 1941), του οποίου μαθητής ήταν ο Lowry.

**Με άλλα λόγια, για να δράσει ένα σώμα ως οξύ πρέπει να υπάρχει μια ουσία που να μπορεί να δεχτεί πρωτόνια (βάση), και αντίστοιχα, για να δράσει ένα σώμα ως βάση πρέπει να υπάρχει μια ουσία που μπορεί να δώσει πρωτόνια (οξύ). Για παράδειγμα το καθαρό αέριο ξηρό HCl δεν εκδηλώνει όξινο χαρακτήρα. Οι όξινες ιδιότητες του HCl**

εκδηλώνονται, όταν αυτό διαλυθεί στο νερό (το νερό παίζει το ρόλο της βάσης). Με ανάλογο σκεπτικό στην οξειδοαναγωγή, δεν εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία μιας αναγωγικής ουσίας, και αντίστροφα.

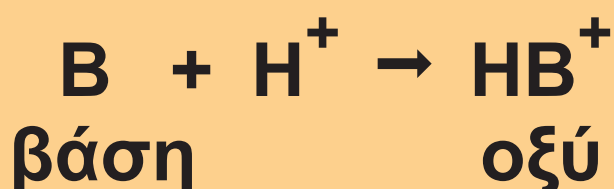
- Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ.

Όσο μάλιστα ισχυρότερο είναι το οξύ (όσο δηλαδή μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλει πρωτόνιο), τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (τόσο δηλαδή μικρότερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνιο). Και αντίστοιχα, όσο πιο ισχυρή

είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ. Αν συμβολίσουμε ένα οξύ HA, μπορούμε να γράψουμε:



Η βάση  $\text{A}^-$  λέγεται συζυγής του οξέος HA και το οξύ HA λέγεται συζυγές της βάσης  $\text{A}^-$ . Το δε ζεύγος HA και  $\text{A}^-$  λέγεται συζυγές ζεύγος. Αν συμβολίσουμε μια βάση με B, μπορούμε να γράψουμε:



Το οξύ  $\text{HB}^+$  λέγεται συζυγές της βάσης  $\text{B}$  και η βάση  $\text{B}$  λέγεται συζυγής του οξέος  $\text{HB}^+$ . Το ζεύγος  $\text{HB}^+$  και  $\text{B}$  λέγεται συζυγές ζεύγος. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι ένα οξύ διαφέρει από τη συζυγή του βάση κατά ένα πρωτόνιο (δηλαδή κατά έναν πυρήνα ατόμου  $\text{H}$ ). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών ζευγών.

## ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών οξέων - βάσεων

### Παραδείγματα συζυγών - ζευγών

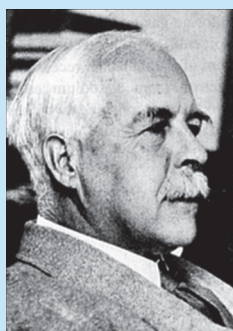
ΟΞΥ	ΒΑΣΗ
HCl	Cl <sup>-</sup>
HF	F <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>
HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> O	OH <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>

Το H<sub>2</sub>O στην μεν ισορροπία

$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$  παίζει το

ρόλο της βάσης, στη δε ισορροπία  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  παίζει το ρόλο του οξέος.

- Ουσίες, όπως το νερό, που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν, ονομάζονται **αμφιπρωτικές ή αμφολύτες**.



### **Lewis (1875-1946).**

Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Lewis: Οξύ είναι ο δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων, π.χ.  $\text{AlCl}_3$ , και βάση ο δότης ζεύγους ηλεκτρονίων, π.χ.  $\text{NH}_3$ .

- Η ονομασία πρωτόνιο χρησιμοποιείται ως συνώνυμη του  $\text{H}^+$ , καθώς η απώλεια ενός ηλεκτρονίου από το άτομο του H αφήνει μόνο τον



πυρήνα του ατόμου, δηλαδή ένα πρωτόνιο. Ωστόσο, τα πρωτόνια είναι τόσο δραστικά, ώστε σχηματίζουν πάντοτε δεσμούς με άλλες ενώσεις, π.χ. παρουσία νερού σχηματίζουν  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

- Τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα, όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1.
- Η θεωρία των Brønsted - Lowry είναι πολύ γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

# [5.2]

## Ιοντισμός οξέων - βάσεων

### Εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού οξέων και βάσεων

Η διάσταση ή ιοντισμός των ηλεκτρολυτών σε ιόντα δε γίνεται πάντα στο ίδιο ποσοστό. Υπάρχουν ηλεκτρολύτες που κατά τη διάλυσή τους στο νερό διίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως, δηλαδή 100%. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν, όπως αναφέραμε, οι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις, π.χ. τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για τους ομοιοπολικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα οξέα και η  $\text{NH}_3$ . Σ' αυτές η διάσταση, ή ακριβέστερα ο ιοντισμός για να

διακρίνεται από την ηλεκτρολυτική διάσταση των ιοντικών ενώσεων, μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι στην ουσία αντίδραση οξέος - βάσης, κατά τις απόψεις των Brønsted - Lowry. Αν η αντίδραση ιοντισμού είναι σχεδόν πλήρης, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ισχυρός, ενώ αν ο ιοντισμός είναι μερικός, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ασθενής. Η ισχύς των ηλεκτρολυτών είναι μια γενική έκφραση της ικανότητας που έχουν αυτοί να διίστανται ή ιοντίζονται πλήρως ή μερικώς. Ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι ο βαθμός ιοντισμού ( $\alpha$ ).

- Γενικά ο μηχανισμός ηλεκτρολυτικής διάστασης των ηλεκτρολυτών αναφέρεται απλά ως διάσταση.

- Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη ( $\alpha$ ) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).

**Λέμε ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, γιατί η τιμή του  $\alpha$  εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα. Για το λόγο**

αυτό η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται συνήθως με βάση τη σταθερά ιοντισμού (που θα δούμε αργότερα) της οποίας η τιμή σε αραιά διαλύματα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της επίδρασης κοινού ιόντος. Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Η αντίδραση ιοντισμού ενός ισχυρού οξέος, π.χ. HCl, είναι μονόδρομη:



Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού είναι  $\alpha = 1$ .

Ισχυρά οξέα είναι τα: HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

• Ο βαθμός ιοντισμού ( $\alpha$ ) εξαρτάται από τη:

1. **φύση του ηλεκτρολύτη.** (βλέπε σχέση ισχύος και μοριακής δομής ηλεκτρολύτη).

2. **φύση του διαλύτη.** Για παράδειγμα το  $\text{CH}_3\text{COOH}$  σε υδατικό διάλυμα είναι ασθενές οξύ, ενώ σε υγρή αμμωνία συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ.

3. **θερμοκρασία.** Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο η τιμή του  $\alpha$  αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει, επειδή η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση.

4. **συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.** Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, τόσο η τιμή του  $\alpha$  μειώνεται.

**5. παρουσία κοινού ιόντος.** Στην περίπτωση αυτή η τιμή του  $\alpha$  μειώνεται.

- Ο βαθμός ιοντισμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος των ηλεκτρολυτών, με την προϋπόθεση ότι η σύγκριση των ηλεκτρολυτών γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, στον ίδιο διαλύτη, χωρίς να υπάρχει παρουσία κοινού ιόντος.
- Τα ισχυρά οξέα στην πραγματικότητα δεν ιοντίζονται 100%, αλλά θεωρούμε ότι ιοντίζονται πλήρως.

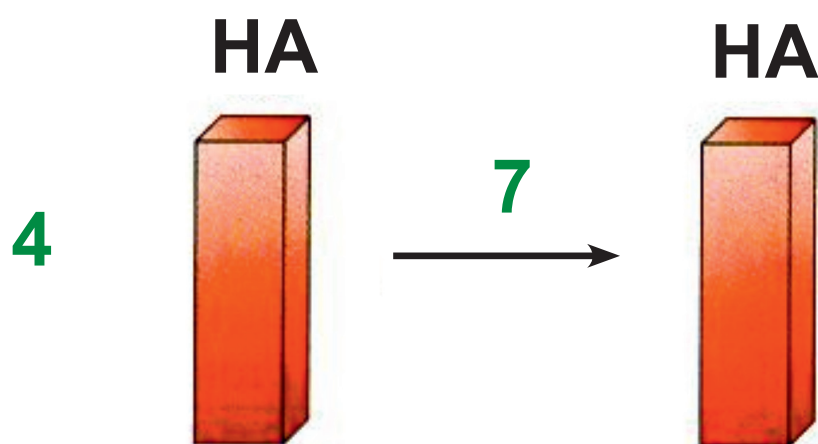
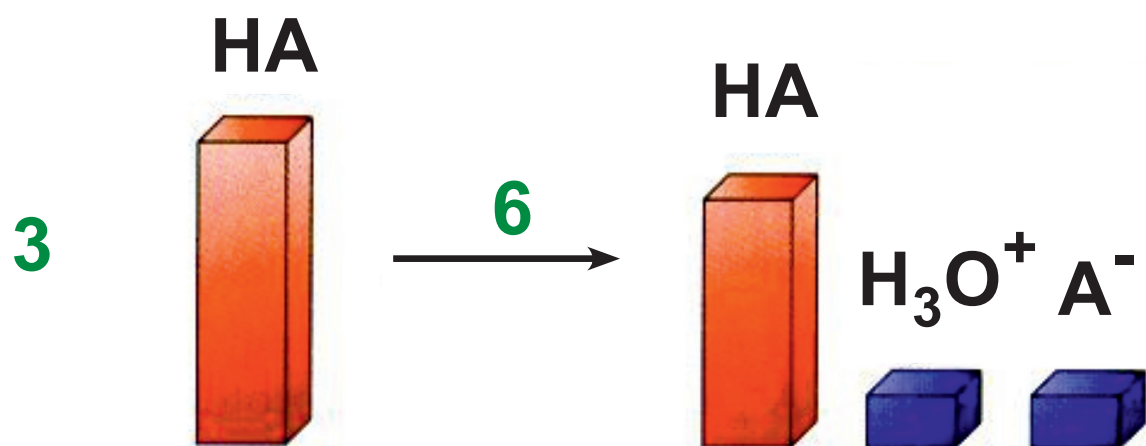
**Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενή. Ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος, π.χ. του HF, στο νερό συμβολίζεται ως εξής:**



**Άλλα συνήθη ασθενή οξέα είναι: HCN, HClO, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH.**





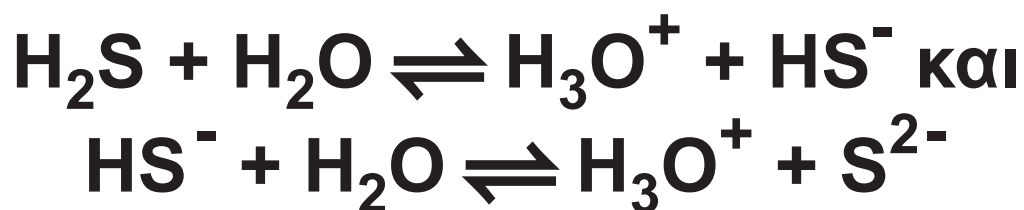


1. αρχική συγκέντρωση 2. ισχυρό

οξύ **3.** ασθενές οξύ **4.** πολύ ασθενές οξύ **5.** πλήρης ιοντισμός **6.** μερικός ιοντισμός **7.** μηδενικός ιοντισμός **8.** συγκεντρώσεις ισορροπίας

## ΣΧΗΜΑ 5.5 Διαγραμματική απεικόνιση του ιοντισμού ισχυρού και ασθενούς οξέος.

Διπρωτικά ονομάζονται τα οξέα που ιοντίζονται σε δύο βήματα, π.χ. το  $\text{H}_2\text{S}$  ιοντίζεται σύμφωνα με το σχήμα:



Με ανάλογο σκεπτικό τα τριπρωτικά οξέα, όπως είναι το  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ιοντίζονται σε τρία στάδια.

Οι βάσεις που δεν ιοντίζονται πλήρως στο  $\text{H}_2\text{O}$  ονομάζονται ασθενείς. Για παράδειγμα φέρνουμε την αμμωνία  $\text{NH}_3$ .



Όπως αναφέραμε, βάση μπορεί να είναι και ένα ιόν, π.χ. το  $\text{F}^-$ , του οποίου ο ιοντισμός στο νερό είναι:

$$\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HF} + \text{OH}^-$$

## Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου που συγκρατεί το υδρογόνο, και ιδιαίτερα από την ηλεκτραρνητικότητα και το μέγεθος αυτού. Έτσι:

• Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου  $X$  που ενώνεται με το  $H$ .

Γι' αυτό η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά:



Δηλαδή, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο  $X$ , τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού  $H-X$ , διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του  $H^+$ . Επίσης:

• Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων

αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω,  
κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται  
η ατομική ακτίνα στοιχείου X που  
ενώνεται με το H.

Για παράδειγμα η ισχύς των υδρα-  
λογόνων ακολουθεί την σειρά:



Αυτό δικαιολογείται με το σκεπτικό  
ότι, καθώς μεγαλώνει η ατομική  
ακτίνα του X, ο δεσμός H-X εξασθε-  
νίζει, με αποτέλεσμα ευκολότερα να  
αποσπάται το H<sup>+</sup>.

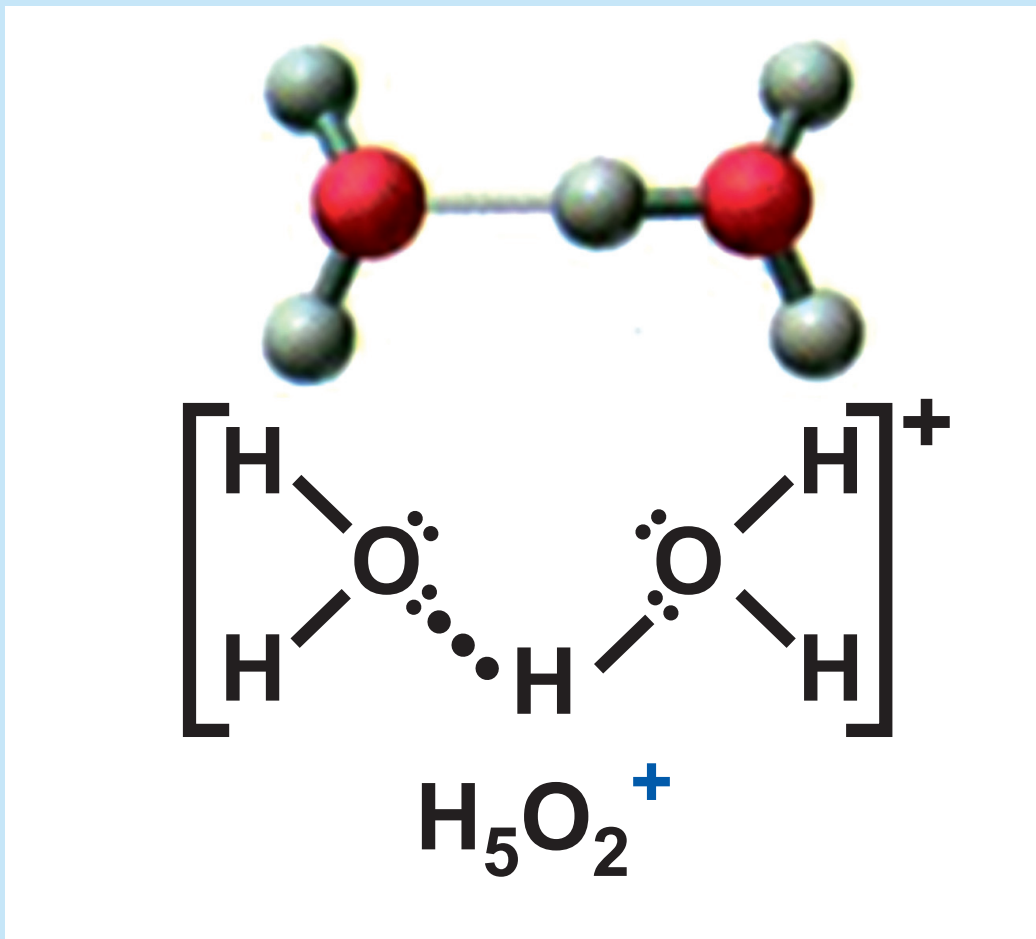
## • Ισχυροί ηλεκτρολύτες κατά Arrhenius

**Οξέα:** HCl, HBr, HI, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

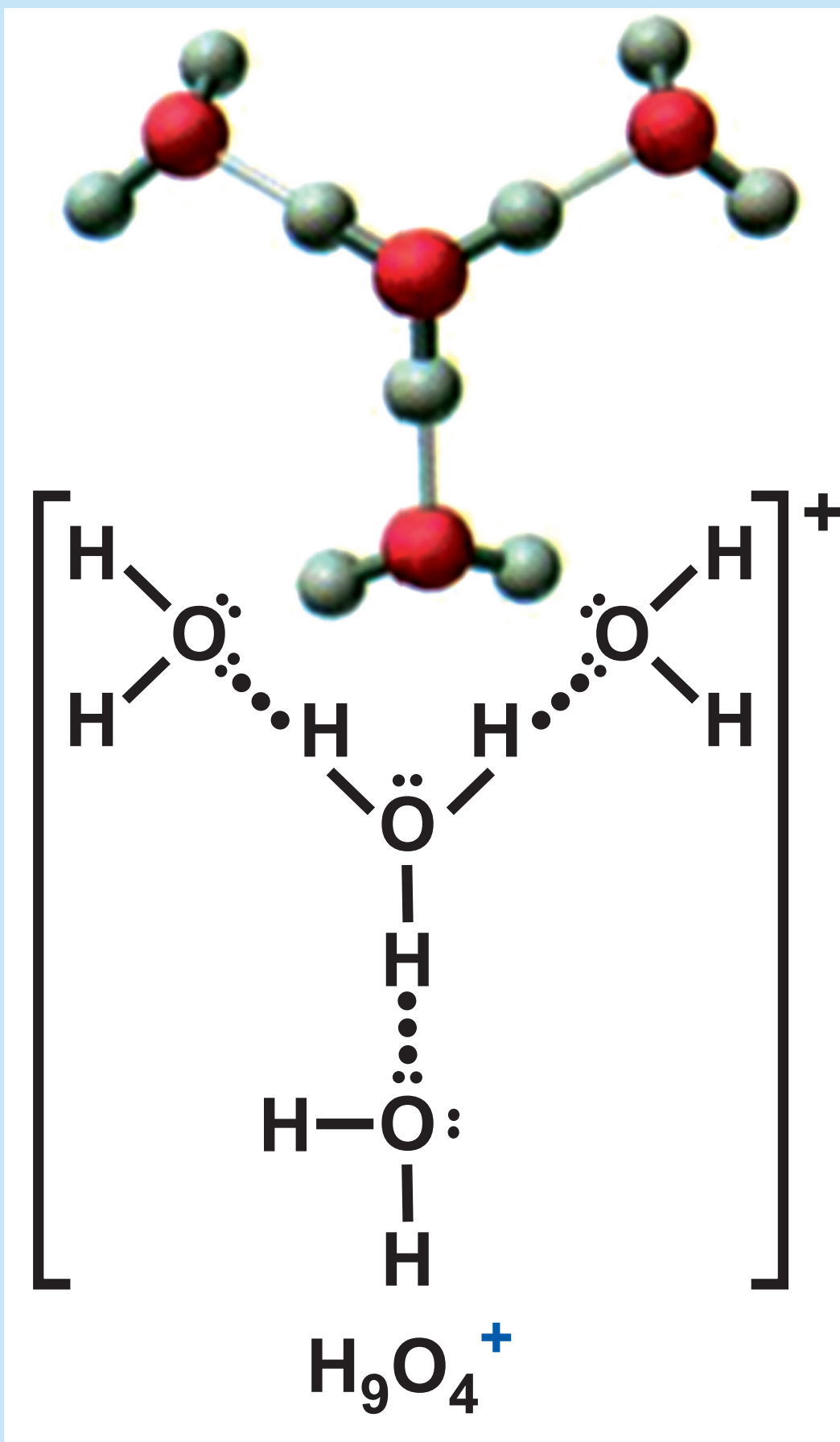
**Βάσεις:** Τα υδροξείδια των μετάλλων της IA και IIA ομάδας του περιοδικού πίνακα, που είναι διαλυτά στο νερό.

**Άλατα:** όλα τα διαλυτά στο νερό άλατα.

• Το ιόν του οξωνίου H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού, σχηματίζοντας διάφορους τύπους ιόντων, π.χ. H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> ή H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.







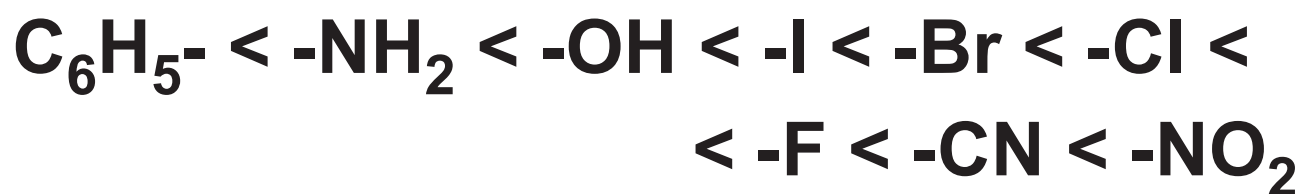
• Γενικά όξινος χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου  $X$  αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από πάνω προς τα κάτω στον περιοδικό πίνακα. Σε γενικές γραμμές η ισχύς των βάσεων ακολουθεί τον αντίθετο δρόμο αυτού της ισχύος των οξέων, δηλαδή ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου  $\psi$  αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω.

**Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο. Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού,**

**54 / 143 - 144**

**λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.**

**Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα, προκαλούν το -I επαγωγικό φαινόμενο. Η σειρά αύξησης του -I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:**



- Το -I επαγωγικό φαινόμενο πολώνει εντονότερα το δεσμό H-X, με αποτέλεσμα να αποσπάται ευκολότερα το H<sup>+</sup>, δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.

Με ανάλογους κανόνες καθορίζεται ο βασικός χαρακτήρας των ηλεκτρολυτών. Έτσι,

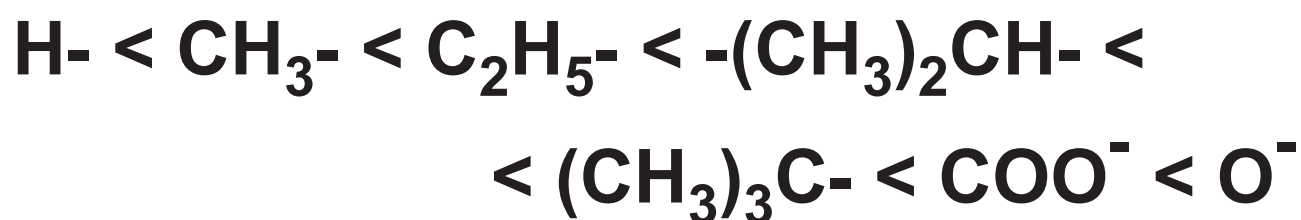
- Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά:

$\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$ , καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με το H.

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια, π.χ. μέταλλα, προκαλούν το +I επαγωγικό φαινόμενο.

Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:



- Η παρουσία ενός υποκαταστάτη, π.χ.  $\text{CH}_3^-$ , που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει  $\text{H}^+$ , οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.

Γι' αυτό η  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  είναι ισχυρότερη βάση της  $\text{NH}_3$ .

### Παράδειγμα 5.1

Με βάση τη μοριακή δομή ποιο προβλέπεται να είναι ισχυρότερο οξύ, το  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ή το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και γιατί;

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η παρουσία ενός επιπλέον ατόμου Ο στο μόριο του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  αυξάνει, λόγω του -I επαγωγικού φαινομένου, την ισχύ του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  έναντι του  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

### Παράδειγμα 5.2

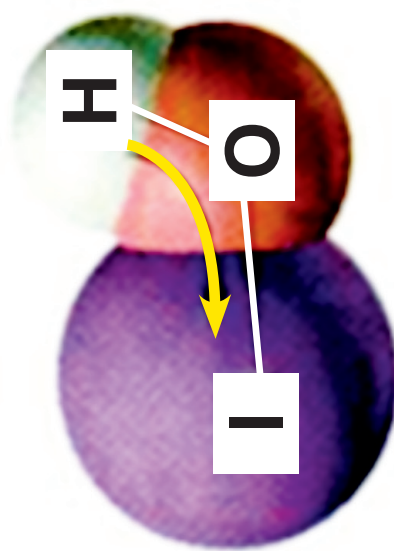
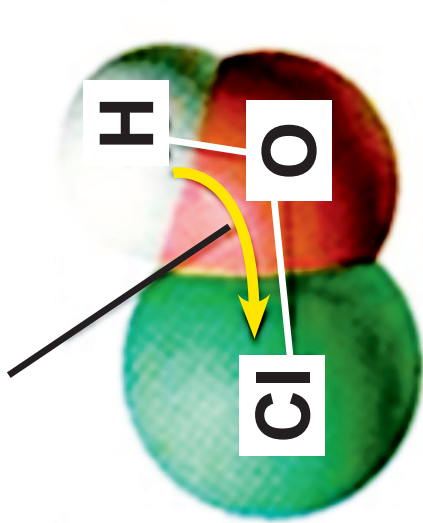
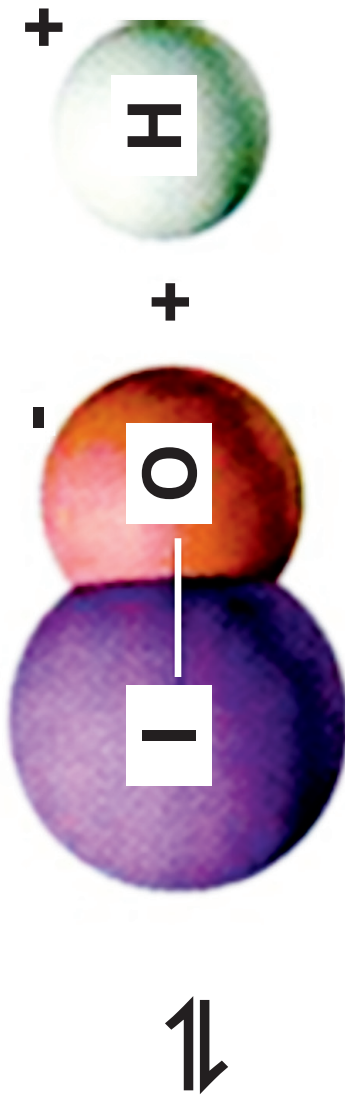
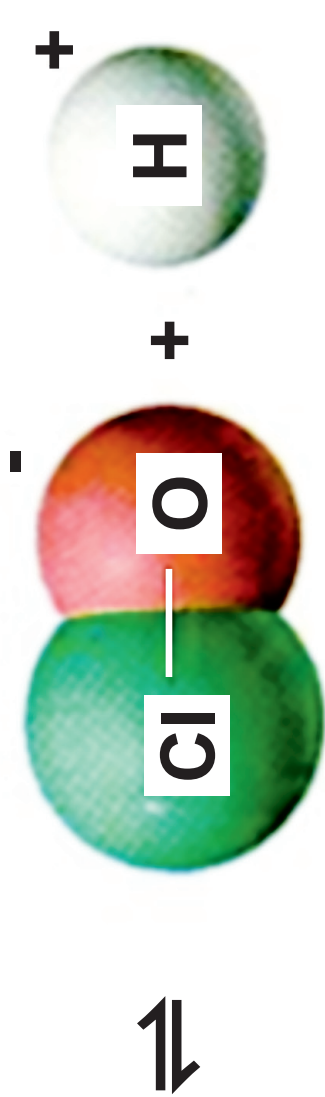
Πώς με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη σχετική σειρά ισχύος των οξέων σε υδατικά διαλύματα  $\text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CHCl}_2\text{COOH} > > \text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$ ;

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ερμηνεία δίνεται με βάση το -I επαγωγικό φαινόμενο, που προκαλούν τα άτομα Cl, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6.



# μετατόπιση ηλεκτρονίων





**ΣΧΗΜΑ 5.6 Το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το χλώριο, «τραβά» εντονότερα το ζευγάρι ηλεκτρονίων του δεσμού O-H απ' ό,τι το ιώδιο. Το χλώριο, δηλαδή, προκαλεί εντονότερο -I επαγωγικό φαινόμενο σε σύγκριση με το ιώδιο. Έτσι, ο δεσμός O-H γίνεται ασθενέστερος στην περίπτωση του HClO και η απόσπαση του H<sup>+</sup> γίνεται ευκολότερα. Γι' αυτό και το HClO είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO.**

# [5.3]

## Ιοντισμός οξέων, βάσεων και νερού - pH

### Ιοντισμός του νερού - pH

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται αποκλειστικά και μόνο από μόρια νερού. Μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας της αγωγιμότητας του νερού έδειξαν ότι στο καθαρό νερό υπάρχουν ιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+$  (οξωνίου) και  $\text{OH}^-$  (υδροξειδίου). Τα ιόντα αυτά προκύπτουν λόγω του ιοντισμού του νερού, σύμφωνα με το σχήμα:

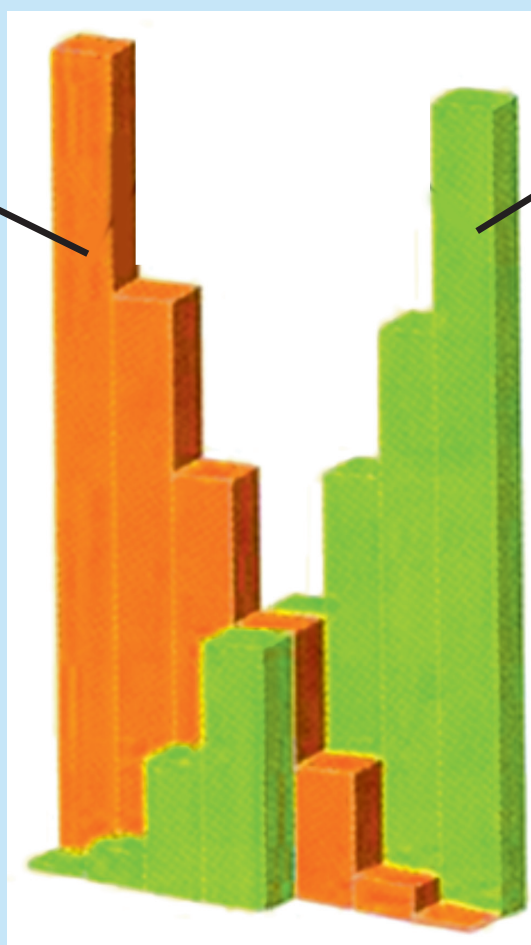
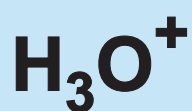


Η αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού του νερού:



έχει μια σταθερά χημικής ισορροπίας, η οποία ονομάζεται σταθερά ιοντισμού ή γινόμενο ιόντων του νερού, συμβολίζεται με  $K_w$  και δίνεται από τη σχέση:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$



Το γινόμενο των συγκεντρώσεων ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$  παραμένει σταθερό. Δηλαδή, όσο μεγαλώνει η τιμή του ενός, τόσο πέφτει η τιμή του άλλου.

Στη σχέση αυτή δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του νερού, όπως γενικώς συμβαίνει σε όλους τους νόμους χημικής ισορροπίας αραιών υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{g}}{\text{L}} \quad \text{ή} \quad \frac{1000}{18} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 55,5 \text{ M},$$

κάνοντας την παραδοχή ότι σε 1 L νερού περιέχονται 1000 g νερού, δηλαδή ότι το διάλυμα είναι πολύ αραιό και ότι η πυκνότητα του νερού είναι  $\rho = 1 \text{ g mL}^{-1}$  (25 °C).

Η  $K_w$ , όπως γενικώς συμβαίνει στις σταθερές ισορροπίας αραιών υδατικών διαλυμάτων, μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Μάλιστα

αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι ενδόθερμες. Στους 25 °C ισχύει:

$$K_w = 10^{-14} \text{ (25 °C)}$$

Επίσης οι μονάδες του  $K_w$  ( $\text{mol}^2/\text{L}^2$ ) χάριν ευκολίας παραλείπονται, όπως συνήθως γίνεται και στις άλλες σταθερές ισορροπίας.

Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η ισορροπία ιοντισμού του νερού γίνεται σε όλα τα υδατικά διαλύματα, ως εκ τούτου σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση:  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$  (στους 25 °C). Στο καθαρό νερό: αν θέσουμε  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ M}$ , τότε  $x^2 = 10^{-14}$  ή  $x = 10^{-7} \text{ M}$ . Δηλαδή:

- Στο καθαρό νερό στους 25 °C έχουμε:  
 $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$
- Σε ένα υδατικό διάλυμα στους 25 °C που περιέχει οξύ έχουμε:  
 $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ M}$   
 και  $[OH^-] < 10^{-7} \text{ M}$

Π.χ. αν  $[H_3O^+] = 10^{-5} \text{ M}$ , τότε από τη σχέση  $[H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$  προκύπτει ότι  $[OH^-] = 10^{-9} \text{ M}$ . Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι στα όξινα υδατικά διαλύματα υπάρχουν και ιόντα  $OH^-$  που προκύπτουν από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Αντίστοιχα:



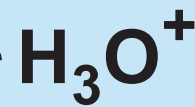
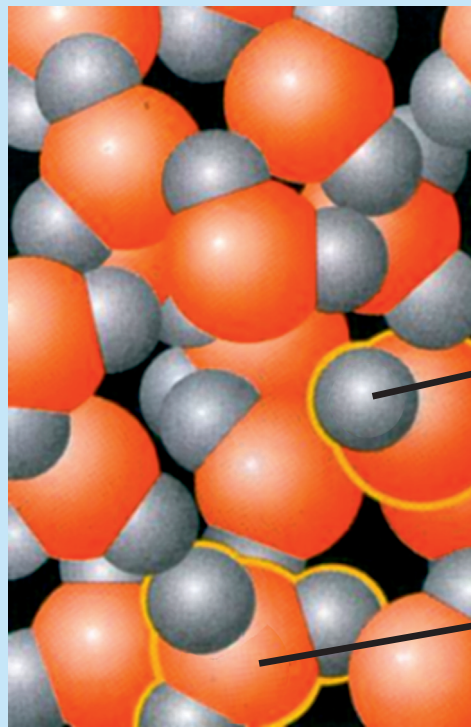
- Σε ένα βασικό υδατικό διάλυμα στους 25 °C έχουμε:

$$[\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{και } [\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$$

**Συνοπτικά καταλήγουμε στον ακόλουθο πίνακα:**

<p>Σε όλα τα υδα- τικά διαλύμα- τα / 25 °C:</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] =$ $= K_w = 10^{-14}$
<p>Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+] =$ $= 10^{-7} \text{ M} = [\text{OH}^-]$
<p>Σε όξινα δια- λύματα / 25 °C</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M} >$ $> [\text{OH}^-]$
<p>Σε βασικά (αλ- καλικά) διαλύ- ματα / 25 °C</p>	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M} <$ $< [\text{OH}^-]$



Ο ιοντισμός του νερού γίνεται σε πάρα πολύ μικρό ποσοστό. Δηλαδή, σε διακόσια περίπου εκατομμύρια μόρια νερού, ένα μόνο μόριο έχει ιοντιστεί. Στο καθαρό νερό, στους 25 °C ισχύει:





## **S.P.L. Sørensen (1868-1939).** Δανός χημικός.

Διετέλεσε διευθυντής στα εργαστήρια της ζυθοποιίας Carlsberg. Το 1909 εισήγαγε την κλίμακα pH (πε-χα) για το χαρακτηρισμό της οξύτητας ενός διαλύματος. Το επιστημονικό του έργο συμπεριλαμβάνει επίσης την ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών, τη σύνθεση αμινοξέων και τη μελέτη της ζύμωσης.

- Επεκτείνοντας την έννοια του pH ορίζουμε:

$$pK_w = -\log K_w$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Πολλά φυσικοχημικά φαινόμενα εξαρτώνται από την οξύτητα, δηλαδή τη συγκέντρωση των  $\text{H}_3\text{O}^+$  του διαλύματος. Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών της συγκέντρωσης  $\text{H}_3\text{O}^+$  ο Sørensen εισήγαγε το 1909 την έννοια του pH:

- Το pH (πε-χά) ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής τιμής της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  σε ένα υδατικό διάλυμα.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

δηλαδή, αν  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ , τότε

$$\text{pH} = -\log 10^{-3} = 3.$$

Ομοίως ορίστηκε το pOH (πε-οχά):

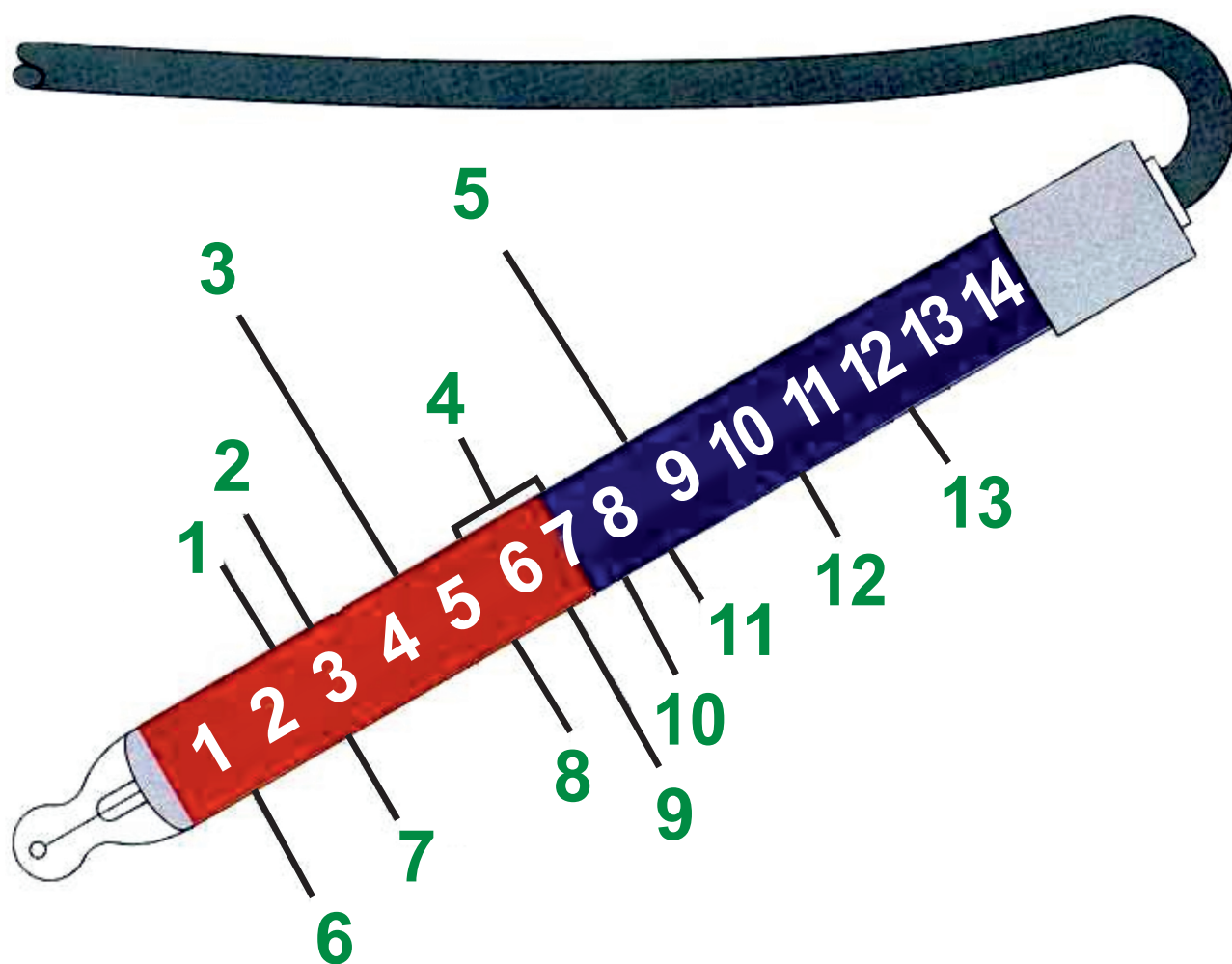
$$pOH = -\log[OH^-]$$

και γενικά  $pX = -\log X$ .

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στον πίνακα:

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 °C:	$pH + pOH = 14$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 °C	$pH = 7 = pOH$
Σε όξινα διαλύματα / 25 °C	$pH < 7 < pOH$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 °C	$pH > 7 > pOH$

Δηλαδή, σε όλα τα υδατικά διαλύματα υπάρχουν  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{OH}^-$ . Αν σε μια άσκηση μας ζητάνε να υπολογίσουμε τις τιμές των:  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $\text{pH}$  και  $\text{pOH}$ , είναι προφανές ότι, αν βρούμε την τιμή ενός εξ αυτών, εύκολα μπορούμε να βρούμε τις τιμές των υπολοίπων. Π.χ., αν γνωρίζουμε ότι  $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$ , εύκολα υπολογίζουμε την τιμή  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11} \text{ M}$  και στη συνέχεια των  $\text{pH} = 11$  και  $\text{pOH} = 3$ .



- 1.** Χυμός λεμονιού **2.** Μήλο **3.** Χυμός ντομάτας **4.** Σάλιο **5,7-7,1**  
**5.** Μαγειρική σόδα **6.** Υγρά μπαταρίας **7.** Ξύδι **8.** Βροχή **9.** Γάλα  
**10.** Αίμα **11.** Θαλασσινό νερό  
**12.** Γάλα μαγνησίας **13.** Αμμωνία

**ΣΧΗΜΑ 5.8 Τιμές pH ορισμένων γνωστών διαλυμάτων.**



Η γνώση της τιμής του pH είναι πρωταρχικής σημασίας στη βιομηχανία, αναλυτική χημεία, βιοχημεία, ιατρική κ.λπ. Για παράδειγμα τα διάφορα υγρά στον οργανισμό μας, όπως το αίμα, το γαστρικό υγρό κ.λπ., θα πρέπει να έχουν περίπου σταθερό pH ή να μεταβάλλονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια pH. Επίσης στη βιομηχανία πολλές χημικές - βιοχημικές διεργασίες γίνονται σε καθορισμένο pH και τα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ελέγχονται με βάση την τιμή του pH. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται σε πρώτη προσέγγιση με τη βοήθεια των δεικτών, που θα εξετάσουμε παρακάτω, ή ακριβέστερα με τη βοήθεια ενός οργάνου που λέγεται πεχάμετρο. Το πεχάμετρο

**είναι από τα πλέον δημοφιλή και  
απαραίτητα όργανα σε κάθε χημικό  
εργαστήριο.**



**10.52**



**2.38**

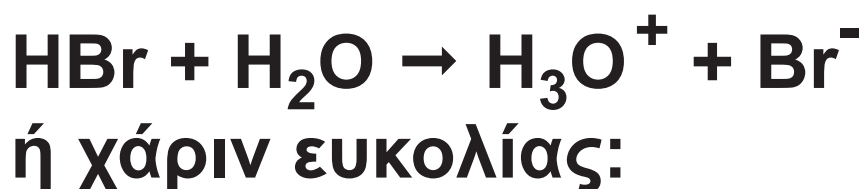
**ΣΧΗΜΑ 5.9 Προσδιορισμός της τιμής pH με πεχάμετρο σε: α. γάλα της μαγνησίας - διάλυμα  $Mg(OH)_2$  β. ξύδι - διάλυμα  $CH_3COOH$ .**

## Διαλύματα ισχυρών οξέων - ισχυρών βάσεων

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε διαλύματα ουσιών, οι οποίες ιοντίζονται πλήρως στο νερό, όπως είναι τα διαλύματα ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ισχυρών οξέων είναι, όπως ήδη έχουμε αναφέρει:

- $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  και το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

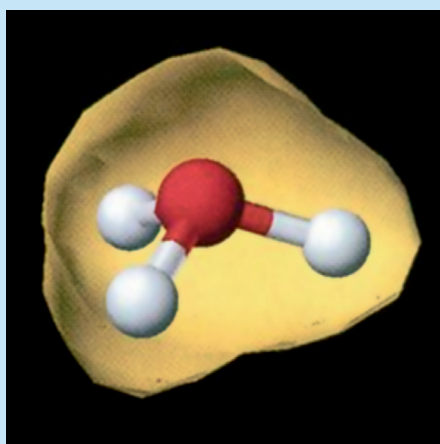
Στην πραγματικότητα όλα αυτά τα οξέα δεν ιοντίζονται κατά 100%, αλλά ιονίζονται σε τέτοιο μεγάλο βαθμό, ώστε να μπορούμε να δεχθούμε ότι στα αραιά υδατικά τους διαλύματα έχουμε πλήρη ιοντισμό. Ο πλήρης ιοντισμός των οξέων αυτών γράφεται για παράδειγμα:



Ισχυρές βάσεις κατά Brønsted - Lowry είναι π.χ. το ιόν  $\text{NH}_2^-$ , το ιόν  $\text{O}^{2-}$ , το ιόν  $\text{CH}_3\text{O}^-$ , οι οποίες δεν είναι τόσο οικείες στους περισσότερους από μας. Με τον όρο ισχυρές βάσεις εννοούμε συνήθως τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων που διίστανται πλήρως και δίνουν ιόντα  $\text{OH}^-$  (βάσεις κατά Arrhenius), όπως π.χ. διαλύματα  $\text{NaOH}$  ή  $\text{KOH}$  ή  $\text{Ca(OH)}_2$  κ.λπ.

Και γράφουμε π.χ.:





Στα διαλύματα ισχυρών οξέων έχουμε μεγάλη συγκέντρωση ιόντων οξωνίου ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Η δομή ενός οξωνίου με την κατανομή ηλεκτρονίων στην επιφάνειά του εικονίζεται στο παραπάνω προσομοίωμα (μοντέλο).

## Παράδειγμα 5.3

Να βρεθεί το pH διαλύματος που έχει όγκο 10 L και περιέχει 0,1 mol HCl.

### ΛΥΣΗ

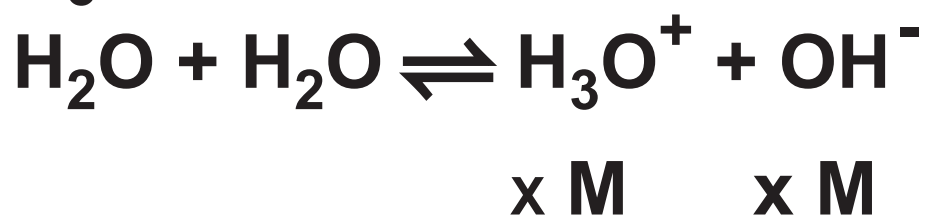
Κατ' αρχάς βρίσκουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε mol/L

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 0,001 \text{ M}$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

<b>ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ</b>	<b><math>\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow</math> <math>\rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-</math></b>
<b>αρχικά / mol L<sup>-1</sup> ιοντίζονται - παράγονται</b>	<b>0,01 0,01    0,01    0,01</b>

**Βέβαια το διάλυμα εκτός από το HCl (διαλυμένη ουσία) περιέχει και το διαλύτη, δηλαδή το H<sub>2</sub>O. Το H<sub>2</sub>O ιοντίζεται μερικώς και έστω ότι δίνει x M H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> και x M OH<sup>-</sup>**



**Στο διάλυμα δηλαδή, συνεπώς:**

$$\text{[H}_3\text{O}^+] = (10^{-2} + x) \text{ M και [OH}^-] = x \text{ M.}$$



Το διάλυμα είναι όξινο και

$$[\text{OH}^-] = x < 10^{-7} \text{ M.}$$

Άρα μπορούμε να δεχθούμε ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} + x \approx 10^{-2} \text{ M και}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.$$

Για την καλύτερη κατανόηση του θέματος τονίζουμε ότι:

Τα  $\text{H}_3\text{O}^+$  προκύπτουν τόσο από τον ιοντισμό του  $\text{HCl}$  όσο και από τον ιοντισμό του  $\text{H}_2\text{O}$ . Επειδή όμως η ποσότητα των  $\text{H}_3\text{O}^+$  που προέρχονται από το  $\text{H}_2\text{O}$  είναι πολύ μικρότερη αυτής του  $\text{HCl}$ , υπολογίζουμε τη συγκέντρωση  $\text{H}_3\text{O}^+$  βασιζόμενοι αποκλειστικά και μόνο στον ιοντισμό του  $\text{HCl}$ .

## Εφαρμογή

Ποιο είναι το pH διαλύματος HBr περιεκτικότητας 8,1 g/L;

(pH = 1)

## Παράδειγμα 5.4

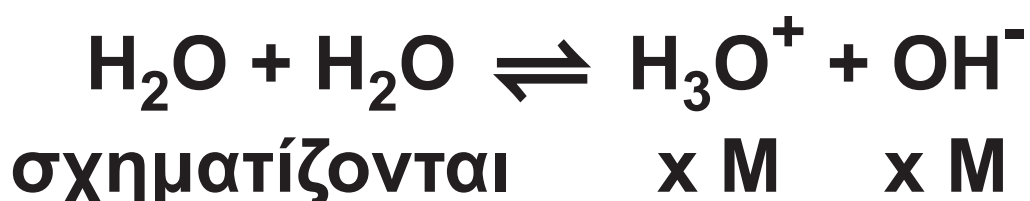
Ποια είναι η συγκέντρωση  $\text{H}_3\text{O}^+$  σε διάλυμα HCl  $10^{-7}$  M;

## ΛΥΣΗ

Γράφουμε τις εξισώσεις ιοντισμού του HCl και  $\text{H}_2\text{O}$ .



τα  $10^{-7}$  M δίνουν  $10^{-7}$  M  $10^{-7}$  M



Στο διάλυμα έχουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} + x \text{ M και } [\text{OH}^-] = x \text{ M.}$$

Αφού το διάλυμα είναι όξινο το  $x < 10^{-7} \text{ M}$ . Δεν μπορούμε όμως να θεωρήσουμε ότι  $10^{-7} + x \approx 10^{-7} \text{ M}$ , καθώς το  $x$  δεν είναι πολύ μικρότερο του  $10^{-7}$ . Για τον υπολογισμό του  $x$  χρησιμοποιούμε τη σταθερά  $K_w$ :

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{ή}$$

$$x(10^{-7} + x) = 10^{-14}$$

$$\text{ή } x = 0,62 \cdot 10^{-7} \quad \text{και}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-7} + 0,62 \cdot 10^{-7} = \\ &= 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ M.} \end{aligned}$$

## Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση  $\text{OH}^-$  σε διαλύματα:

α.  $\text{KOH } 10^{-3} \text{ M}$  και β.  $\text{KOH } 10^{-7} \text{ M}$ ;

(α.  $10^{-3} \text{ M}$  β.  $0,62 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ )

- Κατά τη μελέτη ιοντικών διαλυμάτων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού, μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  από το οξύ μικρότερη από  $10^{-6} \text{ M}$ . Σε διαλύματα βάσεων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού, μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε  $[\text{OH}^-]$  από τη βάση μικρότερη από  $10^{-6} \text{ M}$ .

## Παράδειγμα 5.5

Σε 2 L διαλύματος  $\text{HNO}_3$  που έχει  $\text{pH} = 1$  προσθέτουμε 198 L  $\text{H}_2\text{O}$ . Ποιο είναι το  $\text{pH}$  του αραιωμένου διαλύματος;

### ΛΥΣΗ

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 200 L και περιέχει τόσο  $\text{HNO}_3$ , όσο περιέχεται στα 2 L του αρχικού διαλύματος.

Στο αρχικό διάλυμα:

$\text{pH} = 1$ , άρα  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M}$  και

επειδή το  $\text{HNO}_3$  είναι ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος είναι 0,1 M.

Δηλαδή, στα 2 L του αρχικού διαλύματος περιέχονται 0,2 mol  $\text{HNO}_3$  τα οποία περιέχονται και στα 200 L του αραιωμένου διαλύματος.

$$\text{Άρα: } c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,2 \text{ mol}}{200 \text{ L}} = 10^{-3} \text{ M,}$$

συνεπώς  $\text{pH} = 3$ .

## Εφαρμογή

Σε 10 L διαλύματος NaOH με  $\text{pH} = 13$  προσθέτουμε 90 L  $\text{H}_2\text{O}$ . Ποιο είναι το  $\text{pH}$  του αραιωμένου διαλύματος;  
( $\text{pH} = 12$ )

- Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέσουμε  $\text{H}_2\text{O}$ , τότε προκύπτει διάλυμα με  $\text{pH}$  μεγαλύτερο του αρχικού.

## Παράδειγμα 5.6

Σε 1 L διαλύματος  $\text{HNO}_3$  με  $\text{pH} = 2$  προσθέτουμε 0,09 mol  $\text{HNO}_3$ . Ποιο είναι το  $\text{pH}$  του τελικού διαλύματος;

### ΛΥΣΗ

Από το  $\text{pH}$  του αρχικού διαλύματος προκύπτει ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι  $10^{-2} \text{ mol/L}$ . Το 1 L του αρχικού διαλύματος περιέχει 0,01 mol  $\text{HNO}_3$ . Άρα το τελικό διάλυμα θα περιέχει:

$(0,01 + 0,09) \text{ mol} = 0,1 \text{ mol HNO}_3$  και

$$c_A = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1\text{L}} = 0,1\text{M}, \text{ συνεπώς}$$

$\text{pH} = 1.$

## Εφαρμογή

Σε 4 L διαλύματος ΚΟΗ με  $\text{pH} = 12$  προσθέτουμε 0,36 mol ΚΟΗ και παίρνουμε 4 L διαλύματος Α. Ποιο είναι το  $\text{pH}$  του Α;

( $\text{pH} = 13$ )

- Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέτουμε καθαρό οξύ και ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, τότε η συγκέντρωση του  $\text{H}_3\text{O}^+$  αυξάνεται, άρα το  $\text{pH}$  ελαττώνεται.

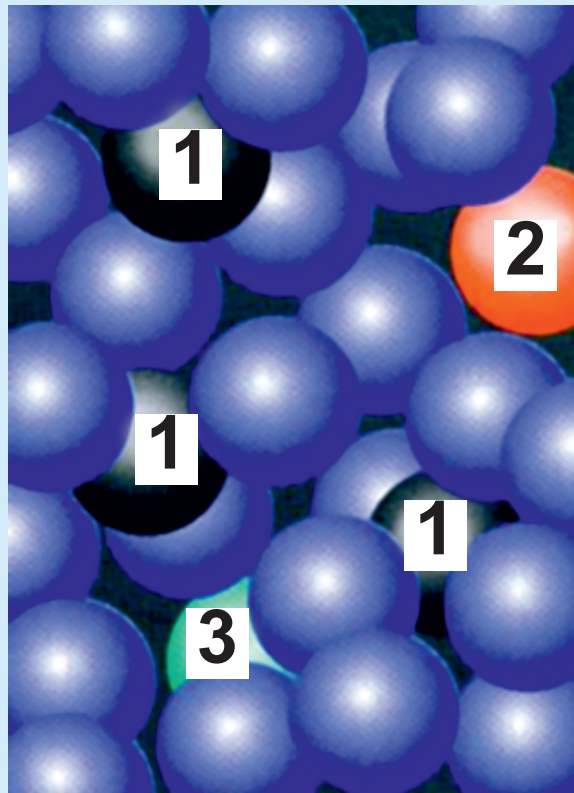
## Διαλύματα ασθενών οξέων - ασθενών βάσεων

Τα οξέα ως γνωστό διαφέρουν ως προς την ικανότητά τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα



αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λιγότερο. Η ισχύς ενός οξέος σε υδατικό διάλυμα περιγράφεται από τη σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του οξέος. Σε ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA, έχουμε την ισορροπία:





1. HA 2.  $\text{H}_3\text{O}^+$  3.  $\text{A}^-$

Στα ασθενή οξέα ένα μικρό μόνο ποσοστό των οξέων ιοντίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα.

- Η σταθερά ιοντισμού οξέος συμβολίζεται  $K_a$  από το αρχικό της αγγλικής λέξης acid που σημαίνει οξύ.

**Ονομάζουμε σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:**

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

**Στην παραπάνω σχέση δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του H<sub>2</sub>O, καθώς όπως συμβαίνει σ' όλα τα αραιά υδατικά διαλύματα, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με 55,5 M. Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος (K<sub>a</sub>) στην περίπτωση αραιών υδατικών διαλυμάτων εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Επειδή μάλιστα η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη, η τιμή της K<sub>a</sub> αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.**

- Η τιμή της  $K_a$  είναι ένα μέτρο της ισχύος του οξέος, για μια ορισμένη θερμοκρασία, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.

Με την ίδια λογική, σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης  $B$  έχουμε:

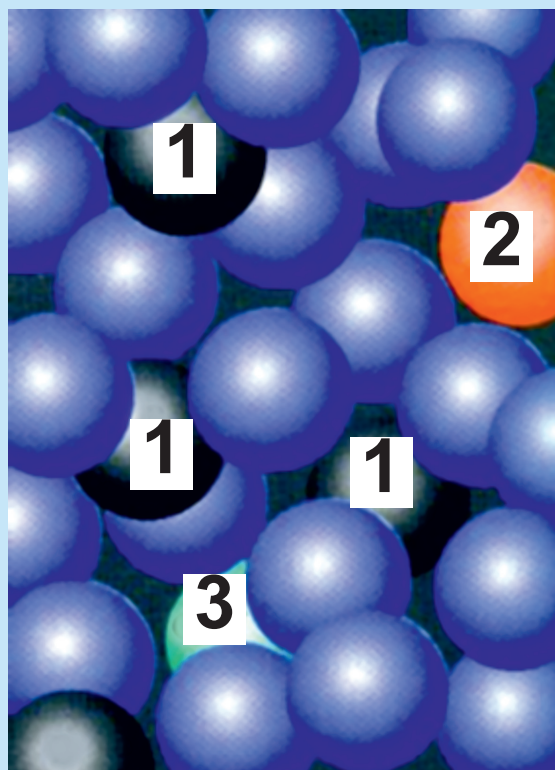


Ονομάζουμε σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης  $B$  την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

- Η τιμή της  $K_b$  αποτελεί το μέτρο ισχύος μιας βάσης για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της  $K_b$  τόσο ισχυρότερη είναι η βάση.

Συνοψίζοντας, στα ισχυρά οξέα και τις ισχυρές βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα δεξιά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν υψηλές τιμές (π.χ.  $10^2 - 10^9$ ). Αντίθετα, στα ασθενή οξέα και βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν χαμηλές τιμές (π.χ.  $10^{-4} - 10^{-15}$ ). Πίνακας με τις τιμές των  $K_a$  διαφόρων χαρακτηριστικών οξέων στους 25 °C και των  $K_b$  των συζυγών τους βάσεων δίνεται μετά τα παραδείγματα.



1. B 2. HB<sup>+</sup> 3. OH<sup>-</sup>

Στις ασθενείς βάσεις ένα μικρό ποσοστό των μορίων τους δέχονται H<sup>+</sup> από τα μόρια νερού.

- Η σταθερά ιοντισμού βάσης συμβολίζεται K<sub>b</sub> από το αρχικό της αγγλικής λέξης base που σημαίνει βάση.

- Οι  $K_a$  και  $K_b$  έχουν μονάδες (mol/L), οι οποίες συνήθως παραλείπονται χάριν ευκολίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων θα πρέπει να εκφράζονται σε mol/L.

## Παράδειγμα 5.7

Διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης 0,01 M έχει βαθμό ιοντισμού  $\alpha = 0,01$ . Να βρεθεί η  $K_a$  του οξέος και το pH του διαλύματος.

### ΛΥΣΗ

Ως γνωστό βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος ορίζεται το κλάσμα:

$$\alpha = \frac{\text{μόρια ή mol ή g οξέως που ιονίζονται}}{\text{συνολικά μόρια ή mol ή g οξέως}}$$

Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι αν έχουμε αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη  $c$  M, τότε ιονίζονται  $\alpha c$  M. Έτσι, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
αρχικά / M	0,01
ιονίζονται - παράγονται / M	$0,01 \cdot 0,01 \quad 10^{-4} \quad 10^{-4}$
ισορροπία / M	$0,01(1 - 0,01) \quad 10^{-4} \quad 10^{-4}$

**100 / 151 - 152**



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,01 \cdot 0,99}$$

Θεωρούμε ότι  $0,99 \approx 1$ , οπότε προκύπτει  $K_a = 10^{-6}$ .

Επίσης,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$  M. Συνεπώς,  $\text{pH} = 4$ .

## Εφαρμογή

Διάλυμα  $\text{NH}_3$ , 0,1 M έχει  $K_b = 10^{-5}$ .

Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  στο διάλυμα αυτό και το  $\text{pH}$  του διαλύματος.

( $\alpha = 10^{-2}$ ,  $\text{pH} = 11$ )

## Παράδειγμα 5.8

Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης c M έχει βαθμό ιοντισμού  $\alpha$ . Να βρεθεί η τιμή της  $K_a$  σε

## συνάρτηση με τα c και α. ΛΥΣΗ

ιοντισμός	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$
αρχικά / M ιοντίζονται - παράγονται / M	$c$ $\alpha c \qquad \qquad \alpha c \qquad \alpha c$
ισορροπία / M	$c(1 - \alpha) \qquad \qquad \alpha c \qquad \alpha c$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Αν το α είναι πολύ μικρότερο από το 1, μπορούμε με ανεκτό σφάλμα να θεωρήσουμε  $1 - \alpha \approx 1$  και έχουμε:

$$K_a = \alpha^2 c \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (1)$$

## Εφαρμογή

Δίνεται διάλυμα βάσης B συγκέντρωσης  $c$  M και βαθμού ιοντισμού  $\alpha$ . Να βρεθεί η  $K_b$  της βάσης.

## Νόμος αραιώσεως του Ostwald

Οι σχέσεις

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

$$K_b = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του νόμου αραιώσεως του Ostwald. Ο νόμος αυτός συσχετίζει το βαθμό ιοντισμού, τη σταθερά ιοντισμού και τη συγκέντρωση ενός ασθενούς μονοβασικού οξέος ή μιας ασθενούς μονόξινης βάσης.

Από την απλοποιημένη μορφή του

νόμου  $K_a = \alpha^2 c$   $K_b = \alpha^2 c$

βγάζουμε το συμπέρασμα ότι για σταθερή τιμή θερμοκρασίας (Κ σταθερό) όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη τόσο η τιμή του  $\alpha$  αυξάνει.



## **W. Ostwald (1853-1932).**

Γερμανός χημικός. Σε συνεργασία με τον Arrhenius και van't Hoff έθεσε τα θεμέλια της φυσικοχημείας. Το 1902 ανέπτυξε μέθοδο για την παραγωγή του  $\text{HNO}_3$ , η οποία εξακολουθεί και σήμερα να έχει τεράστιο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η συμβολή του στη μελέτη της κατάλυσης και χημικής ισορροπίας του απέδωσε το βραβείο Νόμπελ χημείας το 1909. Αξίζει να σημειώσουμε ότι ο Ostwald είναι πιθανόν ο τελευταίος μεγάλος χημικός που αρνήθηκε την αντίληψη περί ατόμων. Πίστευε πως όλα μπορούν να ερμηνευθούν με τη βοήθεια των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις φυσικοχημικές μεταβολές.

## Απλοποιήσεις

Για την απλούστευση των υπολογισμών μπορούμε να κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις:

- Αν  $a \leq 0,1$ , τότε  $1 - a \approx 1$   
και  $c - x \approx c$

(όπου η  $x$  συγκέντρωση του οξέος ή βάσης που ιοντίζεται).

Αν πάλι δίνεται η τιμή των  $K_a$  και  $c$  και ζητείται ο βαθμός ιοντισμού  $\alpha$ , μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

- Αν  $K_a / c \leq 0,01$ , τότε  $1 - \alpha \approx 1$   
και  $c - x \approx c$

• Η αντίστροφη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην ισχύ του οξέος και της συζυγούς της βάσης μπορεί να γίνει κατανοητή αν σκεφτούμε ότι το ισχυρό οξύ αποβάλλει εύκολα το πρωτόνιό του, πράγμα που σημαίνει ότι η συζυγής του βάση έχει μικρή «συμπάθεια» προς το πρωτόνιο και συνεπώς είναι μια ασθενής βάση.

## Σχέση που συνδέει την $K_a$ οξέος και την $K_b$ της συζυγούς βάσης

Σε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA έχουμε:



Το ιόν  $A^-$ , όπως έχουμε αναφέρει, είναι η συζυγής βάση του οξέος HA.

Το  $A^-$  αντιδρά με το νερό



Η σταθερά ισορροπίας της (1) είναι η  $K_a$  του HA.

Η σταθερά ισορροπίας της (2) είναι η  $K_b$  της βάσης  $A^-$ .

Αν γράψουμε αυτές τις δύο  $K$  και πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη προκύπτει:

$$\left. \begin{aligned} K_{a \text{ HA}} &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\ K_{b \text{ A}^-} &= \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_{a \text{ HA}} K_{b \text{ A}^-} =$$
$$= [H_3O^+][OH^-] = K_w$$



δηλαδή:

$$K_{a \text{ HA}} \cdot K_{b \text{ A}^-} = K_w$$

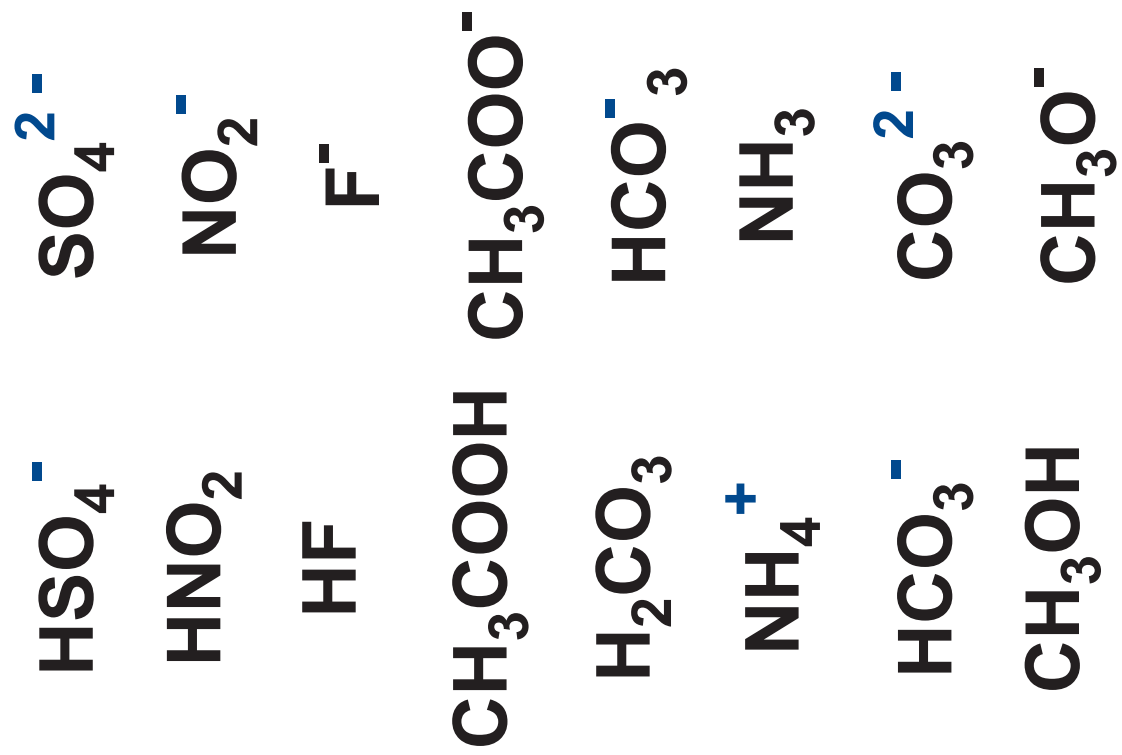
Η σχέση αυτή επαληθεύεται στον παρακάτω πίνακα:

**ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 Σχετική ισχύς οξέων / βάσεων κατά Brönsted - Lowry με βάση τις σταθερές ιοντισμού  $K_a / K_b$  αυτών στους 25 °C.**

$K_a$	Οξύ	Συζυγής βάση	$K_b$
$10^9$	HI	$I^-$	$10^{-23}$
$10^8$	HBr	$Br^-$	$10^{-22}$
$1,3 \cdot 10^6$	HCl	$Cl^-$	$7,7 \cdot 10^{-21}$
$10^3$	$H_2SO_4$	$HSO_4^-$	$1 \cdot 10^{-17}$
$3 \cdot 10^1$	$HNO_3$	$NO_3^-$	$3 \cdot 10^{-16}$

**H**  
**ΙΣΧΥΣ**  
**ΑΥΞΗ-**  
**ΝΕΤΑΙ**

9,1 10<sup>-13</sup>  
1,4 10<sup>-11</sup>  
1,5 10<sup>-11</sup>  
5,6 10<sup>-10</sup>  
2,3 10<sup>-8</sup>  
1,8 10<sup>-5</sup>  
2,1 10<sup>-4</sup>  
3,1 10<sup>1</sup>



1,1 10<sup>-2</sup>  
7,2 10<sup>-4</sup>  
6,6 10<sup>-4</sup>  
1,8 10<sup>-5</sup>  
4,4 10<sup>-7</sup>  
5,6 10<sup>-10</sup>  
4,7 10<sup>-11</sup>  
3,2 10<sup>-16</sup>

**H**  
**ΙΣΧΥΣ**  
**ΑΥΞΗ-**  
**ΝΕΤΑΙ**

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, που δίνει τις σχετικές δραστηριότητες των οξέων - βάσεων, μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση που έχει μια αντίδραση ενός οξέος- βάσης κατά Brønsted - Lowry. Οι αντιδράσεις αυτές, ως γνωστό, έχουν τη γενική μορφή:



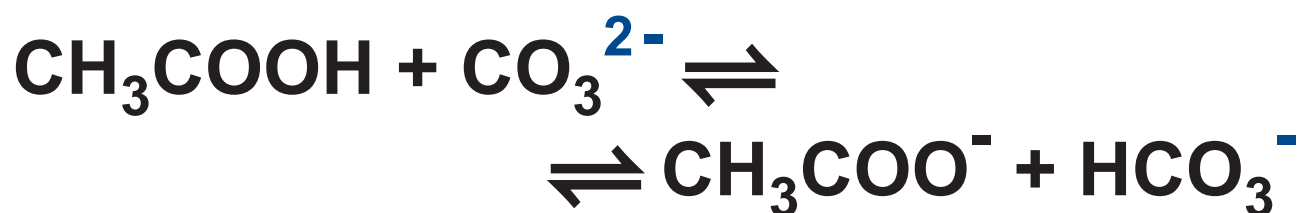
Στις ισορροπίες αυτές ευνοείται η κατεύθυνση εκείνη που οδηγεί σε μεταφορά πρωτονίων από το ισχυρότερο οξύ προς την ισχυρότερη βάση.

- Συμπερασματικά, στις αντιδράσεις οξέος - βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Με

άλλα λόγια, τα προϊόντα θα πρέπει να είναι πιο σταθερά (λιγότερο δραστικά ή πιο ασθενή ) από τα αντιδρώντα.

### Παράδειγμα 5.9

Με βάση τον πίνακα 5.2 να προβλέψετε προς πια κατεύθυνση γίνεται η παρακάτω αντίδραση.



### ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς μ' αυτό τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός του ασθενέστερου οξέος (το  $\text{HCO}_3^-$  είναι ασθενέστερο του  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) και της ασθενέστερης βάσης (το  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

είναι ασθενέστερο του  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

## Εφαρμογή

Να απαντήσετε με βάση τα δεδομένα του πίνακα 5.2 προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισοροπία:



## Παρατήρηση

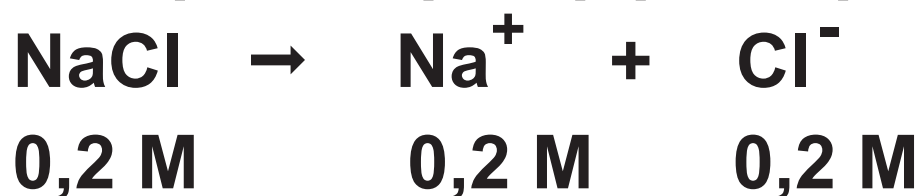
Με το παραπάνω σκεπτικό ουσίες όπως η  $\text{CH}_3\text{OH}$  (μεθυλική αλκοόλη), με τιμή  $K_a$  μικρότερη από  $10^{-14}$  δεν αντιδρούν με το  $\text{H}_2\text{O}$ . Επίσης ιόντα όπως το  $\text{I}^-$ , το  $\text{Cl}^-$  και το  $\text{NO}_3^-$ , με τιμή  $K_b$  μικρότερη από το  $10^{-14}$  δεν αντιδρούν με το  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Παράδειγμα 5.10

Να βρεθεί το pH διαλύματος NaCl  
0,2 M.

### ΛΥΣΗ

Κατά τη διάλυσή του στο H<sub>2</sub>O το NaCl άλας διίσταται πλήρως, ως ιοντική ένωση, σύμφωνα με το σχήμα:



Το Na<sup>+</sup>, το οποίο στο διάλυμα βρίσκεται υπό τη μορφή του εφυδατωμένου ιόντος Na<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, είναι συζυγές οξύ της ισχυρής βάσης NaOH και δεν αντιδρά με το H<sub>2</sub>O. Επίσης το Cl<sup>-</sup> όπως εξηγήσαμε, επειδή είναι συζυγής βάση του HCl, που είναι ισχυρότατο οξύ, δεν αντιδρά με το H<sub>2</sub>O. Δηλαδή τα δύο αυτά ιόντα

$\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο  $\text{H}_2\text{O}$ , χωρίς να αντιδρούν μαζί του. Οπότε, το διάλυμα του  $\text{NaCl}$  όπως και το καθαρό  $\text{H}_2\text{O}$  έχει:  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$  και  $\text{pH} = 7$ .

## Εφαρμογή

Να βρεθεί το  $\text{pH}$  διαλύματος  $\text{KBr}$   $0,2 \text{ M}$ .  
( $\text{pH} = 7$ )

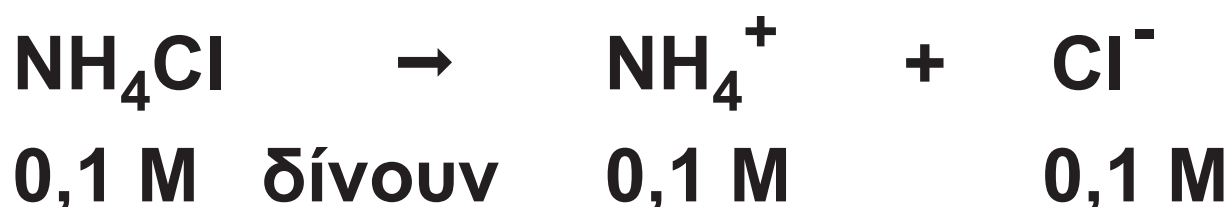
## Παράδειγμα 5.11

Να βρεθεί το  $\text{pH}$  διαλύματος  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,1 \text{ M}$  αν  $K_b \text{ NH}_3 = 10^{-5}$  και  $K_w = 10^{-14}$ .



## ΛΥΣΗ

Το  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως



Στο διάλυμα εμφανίζονται δύο ιόντα, εκ των οποίων το ιόν  $\text{Cl}^-$ , όπως εξηγήσαμε, δεν αντιδρά με το  $\text{H}_2\text{O}$ . Το άλλο ιόν, δηλαδή το  $\text{NH}_4^+$ , είναι συζυγές οξύ της  $\text{NH}_3$  και αντιδρά με το  $\text{H}_2\text{O}$ .

Η  $K_a$  του  $\text{NH}_4^+$  βρίσκεται εύκολα από τη σχέση:

$$K_{\text{NH}_3} \cdot K_{\text{NH}_4^+} = K_w \quad \text{ή} \quad K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9}$$

Συμπληρώνουμε το σχετικό πίνακα:

αντίδραση	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
αρχικά / M ιοντίζονται - παράγονται / M	0,1 x	x	x
ισορροπία / M	(0,1 - x)	x	x

$$K_{\text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{\text{NH}_3}} = 10^{-9} \quad \text{ή}$$

$$10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Θεωρούμε ότι  $0,1 - x \approx 0,1$  και βρίσκουμε

$$x = 10^{-5} = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ και } \text{pH} = 5.$$

## Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος KF 1 M  
αν  $K_{a \text{ HF}} = 10^{-4}$  και  $K_w = 10^{-14}$ .

(pH = 9)

• Το διάλυμα  $\text{NH}_4\text{F}$  c M περιέχει το οξύ  $\text{NH}_4^+$  c M και τη βάση  $\text{F}^-$  c M σε ίσες συγκεντρώσεις. Και τα δύο αυτά ιόντα αντιδρούν με το νερό. Γι' αυτό και ο υπολογισμός του pH ενός τέτοιου διαλύματος είναι αρκετά πολύπλοκος. Εύκολα όμως, μπορούμε να προβλέψουμε αν το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, συγκρίνοντας τις τιμές των  $K_a$  και  $K_b$ . Δηλαδή, το διάλυμα του  $\text{NH}_4\text{F}$  είναι όξινο, γιατί

$$K_a \text{NH}_4^+ > K_b \text{F}^-$$

(βλέπε πίνακα 5.2).

# [5.4]

## Επίδραση κοινού ιόντος

- Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

Δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς οξέος HA:



μετατοπίζεται προς τα αριστερά, αν

στο διάλυμα του οξέος HA προσθέ-  
σουμε  $\text{H}_3\text{O}^+$  (προσθήκη ισχυρού  
οξέος) ή  $\text{A}^-$  (προσθήκη άλατος που  
περιέχει ιόντα  $\text{A}^-$ ). Για παράδειγμα  
ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς  
οξέος HF ελαττώνεται με προσθήκη  
ισχυρού οξέος, π.χ. HCl (με κοινό  
ión  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), ή φθοριούχου άλατος,  
π.χ. NaF (κοινό ίόν το  $\text{F}^-$ ), αλλά όχι  
με προσθήκη NaCl που δεν έχει  
κοινό ίόν με το HF. Η μελέτη των  
ιοντικών υδατικών διαλυμάτων στις  
περιπτώσεις αυτές στηρίζεται στην  
παρακάτω παρατήρηση:

- Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν ένα κοινό ίόν, π.χ. το  $\text{A}^-$ , τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του  $\text{A}^-$ , που

ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες, είναι μία και μόνο. Η συγκέντρωση αυτή του  $A^-$  προκύπτει, αν προσθέσουμε όλες τις συγκεντρώσεις των  $A^-$  στο διάλυμα, από όπου και αν αυτές προέρχονται.

### Παράδειγμα 5.11

Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του HF:

- α) Σε διάλυμα HF 1 M;
- β) Σε διάλυμα που περιέχει HF 1 M και NaF 1 M;
- γ) Να βρεθεί το pH των δύο προηγούμενων διαλυμάτων.

Δίνεται:  $K_{a \text{ HF}} = 10^{-4}$ .

### ΛΥΣΗ

α) Για το πρώτο διάλυμα έχουμε:

$$\alpha_1 = 10^{-2} \text{ και } [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ M}$$

β) Στο δεύτερο διάλυμα, το NaF ως ιοντική ένωση δίσταται πλήρως:



1 M δίνουν 1 M 1 M

Στη συνέχεια γράφουμε τον ιοντισμό του HF παρουσία του κοινού ιόντος  $\text{F}^-$ .

ιοντισμός	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$		
αρχικά / M	1		1
ιοντίζονται - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	1 - x	x	1 + x



$$K_{a\text{HF}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{x(1+x)}{(1-x)} = 10^{-4}$$

Θεωρούμε  $1 - x \approx 1$  και  $1 + x \approx 1$

και από την  $\frac{x \cdot 1}{1} = 10^{-4}$  ή  $x = 10^{-4}$

άρα  $\alpha_2 = \frac{x}{1} = 10^{-4}$  και

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M.}$$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση  $\text{F}^-$  που αναγράφεται στην κατάσταση ισορροπίας είναι η συνολική συγκέντρωση, που προκύπτει από τη διάσταση ή ιοντισμό όλων των ηλεκτρολυτών. Επίσης παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού του HF ελαττώθηκε από  $10^{-2}$  σε  $10^{-4}$ , λόγω του κοινού ιόντος  $\text{F}^-$ .

γ. Το pH του πρώτου διαλύματος είναι 2 και του δευτέρου 4.

## Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση  $\text{OH}^-$  διαλύματος  $\text{NH}_3$  0,1 M και  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,02 M, αν δίνεται  $K_b \text{NH}_3 = 2 \cdot 10^{-5}$ ; (pH = 10)

## Παράδειγμα 5.12

Να δείξετε ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA με συγκέντρωση  $c_{\text{οξ}}$  M και τη συζυγή βάση αυτού  $\text{A}^-$  με συγκέντρωση  $c_{\text{βασ}}$  M η συγκέντρωση των  $\text{H}_3\text{O}^+$  δίνεται από τον τύπο:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}}$$

**126 / 156 - 157**

με την προϋπόθεση ότι έχουμε  $[H_3O^+] \ll c_{Ox}$  και  $[H_3O^+] \ll c_{βασ^-}$

## ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα

ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
αρχικά / M	$c_{Ox}$ $c_{βασ}$
ΙΟΝΤΙΖΟΝΤΑΙ - ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΙ / M	x x
Ισορροπία / M	$c_{Ox} - x$ x $c_{βασ} + x$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x(c_{\beta\alpha\sigma} + x)}{c_{\text{o}\xi} - x}$$

Θεωρούμε  $c_{\text{o}\xi} - x \approx c_{\text{o}\xi}$  και

$c_{\beta\alpha\sigma} + x \approx c_{\beta\alpha\sigma}$  και καταλήγουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{o}\xi}}{c_{\beta\alpha\sigma}}$$

## Εφαρμογή

Να αποδειχθεί ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενή βάση Β συγκέντρωσης  $c_{\beta\alpha\sigma}$  Μ και το συζυγές του οξύ  $\text{BH}^+$   $c_{\text{o}\xi}$  Μ, η συγκέντρωση των  $\text{OH}^-$  δίνεται από τη σχέση:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\beta\alpha\sigma}}{c_{\text{o}\xi}}$$

με την προϋπόθεση ότι ισχύει

$$[\text{OH}^-] \ll c_{\beta\alpha\sigma} \text{ και } [\text{OH}^-] \ll c_{\text{οξ}}$$

- Θυμηθείτε τις προσεγγίσεις:  
αν  $\alpha \leq 0,1 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$  και  $c - x \approx c$   
επίσης αν  $K_a / c \leq 0,01 \Rightarrow 1 - \alpha \approx 1$   
και  $c - x \approx c$

## Παράδειγμα 5.13

Σε 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,3 M και παίρνουμε 5 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

### ΛΥΣΗ

Κατά την ανάμιξη γίνεται η μονόδρομη αντίδραση:



Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών. Τα 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M περιέχουν 0,8 mol NaOH. Το 1 L διαλύματος HCl 0,3 M περιέχει 0,3 mol HCl. Οπότε, έχουμε:

αντίδραση	NaOH + HCl → NaCl + H <sub>2</sub> O	
αρχικά / mol	0,8	0,3
αντιδρούν - παράγονται / mol	0,3	0,3
τελικά / mol	0,5	0,3

Το NaCl που σχηματίζεται, όπως όλα τα άλατα που προκύπτουν από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, δεν επηρεάζει τις  $[H_3O^+]$ .

Στο τελικό διάλυμα έχουμε:

$$C_{NaOH} = \frac{n}{V} = \frac{0,5 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M} \text{ και}$$

Το NaOH διίσταται πλήρως:



Συνεπώς,  $[OH^-] = 0,1 \text{ M}$  ή

$[H_3O^+] = 10^{-13} \text{ M}$  και  $pH = 13$ .

## Εφαρμογή

Σε 1 L διαλύματος  $HNO_3$  0,1 M (διάλυμα A) προσθέτουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,1 M (διάλυμα B) και

παίρνουμε 1,5 L διαλύματος. Να υπολογιστούν:

α. Το pH του διαλύματος Α.

β. Το pH του διαλύματος Β.

γ. Η συγκέντρωση των  $\text{H}_3\text{O}^+$  στο τελικό διάλυμα.

Δίνεται  $K_w = 10^{-14}$ .

(α. pH = 1

β. pH = 13

γ.  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,033 \text{ M}$ )

**Μεθοδολογία για την επίλυση ασκήσεων με ανάμιξη διαλυμάτων ή προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα, όταν μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση:**

Όταν αναμιγνύονται δύο ή περισσότερα διαλύματα ή καθαρή ουσία με

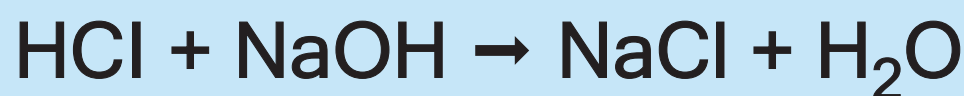


διάλυμα και μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση τότε για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό ιοντικό διάλυμα εργαζόμαστε ως εξής:

**a.** Γράφουμε τις μονόδρομες αντιδράσεις (προσοχή! όχι τις διαστάσεις ή ιοντισμούς).

Ως μονόδρομες μεταθετικές αντιδράσεις θεωρούμε τις:

**I. εξουδετερώσεις κατά Arrhenius, π.χ.**



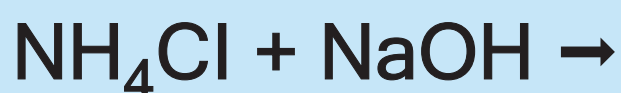
**II.** αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

**άλας ασθενούς οξέος + ισχυρό οξύ, π.χ.**



**III.** αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:

**άλας ασθενούς βάσης + ισχυρή βάση,** π.χ.



**β.** Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών στα αρχικά διαλύματα.

**γ.** Υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τις ποσότητες των ουσιών που βρίσκονται στο τελικό διάλυμα.

**δ.** Βρίσκουμε τη μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση (Molarity) των συστατικών του τελικού διαλύματος και με βάση τα δεδομένα αυτά επιλύουμε το πρόβλημα.

# [5.5]

## Ρυθμιστικά διαλύματα

### Ορισμός - Υπολογισμός pH ρυθμιστικού διαλύματος

- Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση ( $\text{HA} / \text{A}^-$ ) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ ( $\text{B} / \text{BH}^+$ ).

Αναλογικά ισχύει:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέως}}}$$

$$\text{και } \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_{\text{οξέως}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι: διάλυμα HF και NaF (HF / F<sup>-</sup>) ή διάλυμα NH<sub>4</sub>Cl και NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub> / NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ένα συζυγιακό σύστημα οξέος - βάσης, όπως έχουμε δει, ισχύει η σχέση:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

Η εξίσωση αυτή με λογαρίθμηση οδηγεί:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση των **Henderson και Hasselbalch**, και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος.

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις, π.χ. για ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής  $\text{HA} / \text{A}^-$  θα πρέπει:

α. η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή

$$C_{\text{οξ}} = [\text{HA}]_{\text{αρχικό}}$$

β. η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή

$$C_{\text{βάσης}} = [A^-]_{\text{αρχικό}}$$

### Παράδειγμα 5.14

Να βρεθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει  $\text{HCOOH}$  0,2 M και  $\text{HCOONa}$  0,4 M, αν είναι γνωστό ότι  $K_{\text{a HCOOH}} = 2 \cdot 10^{-4}$ .

### ΛΥΣΗ

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το συζυγές ζεύγος  $\text{HCOOH}$  0,2 M /  $\text{HCOO}^-$  0,4 M και

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} = \\ &= -\log (2 \cdot 10^{-4}) + \log \frac{0,4}{0,2} = 4 \end{aligned}$$

Συνεπώς,  $\text{pH} = 4$ .

## Εφαρμογή

Να βρεθεί το  $\text{pH}$  διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,5 M και  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,9 M, αν δίνεται  $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

( $\text{pH} = 5$ )

## Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων

Μπορούμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής  $\text{HA} / \text{A}^-$ , π.χ.  $\text{HF} / \text{NaF}$ , με τους εξής τρόπους:

**1. Με ανάμιξη ασθενούς οξέος με τη συζυγή του βάση**

Π.χ. προσθήκη διαλύματος  $\text{HF}$  σε διάλυμα  $\text{NaF}$ .

**2. Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση**

Π.χ. προσθήκη  $x \text{ mol}$   $\text{NaOH}$  σε διάλυμα που περιέχει  $y \text{ mol}$   $\text{HF}$ , όπου  $x < y$ . Στην περίπτωση αυτή  $x \text{ mol}$   $\text{NaOH}$  αντιδρούν με  $x \text{ mol}$   $\text{HF}$  και σχηματίζουν  $x \text{ mol}$   $\text{NaF}$ . Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και περιέχει  $(y-x) \text{ mol}$   $\text{HF}$  και  $x \text{ mol}$   $\text{NaF}$ .



Αντίστοιχα, μπορούμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής  $B / BH^+$ , π.χ.

$NH_3 / NH_4Cl$ , με τους εξής τρόπους:

**1. Με ανάμιξη ασθενούς βάσης με το συζυγές της οξύ**

Π.χ. προσθήκη διαλύματος  $NH_3$  με διάλυμα  $NH_4Cl$ .

**2. Με ανάμιξη περίσσειας ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ**

Π.χ. προσθήκη  $x$  mol  $NH_3$  σε διάλυμα  $y$  mol  $HCl$ , όπου  $y < x$ .

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλές, ώστε το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα. Μεγάλη δηλαδή αντοχή στις μεταβολές του pH που προκαλούνται λόγω

προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού.

### Παράδειγμα 5.15

Πόσα λίτρα διαλύματος NaOH 0,4 M πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος HF 0,2 M για να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό με  $\text{pH} = 4$ ; Κατά την ανάμιξη θεωρούμε ότι δε μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος. Δίνεται  $K_{\text{a HF}} = 10^{-4}$ .

### ΛΥΣΗ

Προφανώς το τελικό διάλυμα, αφού είναι ρυθμιστικό, θα περιέχει NaF και HF που περισσεύει. Άρα το NaOH αντιδρά όλο. Αν είναι  $x$  L ο όγκος του διαλύματος NaOH 0,4 M, τότε αρχικά έχουμε:  $0,4x \text{ mol NaOH}$  και  $2 \cdot 0,2 \text{ mol} = 0,4 \text{ mol HF}$ .

αντίδραση	HF	+	NaOH	→	NaF	+ H <sub>2</sub> O
αρχικά / mol	0,4		0,4x			
αντιδρούν - παράγονται	0,4x		0,4x		0,4x	
τελικά / mol	(0,4 - 0,4x)		0		0,4x	

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο (2 + x) L, συνεπώς:

$$C_{HF} = \frac{0,4 - 0,4x}{2 + x} \text{ M} \quad C_{NaF} = \frac{0,4x}{2 + x} \text{ M} \quad \text{δηλαδή } C_{F^-} = \frac{0,4x}{2 + x} \text{ M και}$$

$$\text{από τον τύπο } [H_3O^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέως}}}{C_{\text{βάσης}}} \quad \text{έχουμε } 10^{-4} = 10^{-4} \frac{\frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}}{\frac{0,4x}{2 + x}}$$

οπότε  $x = 5$ , άρα πρέπει να προσθέσουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,4 M.

## Εφαρμογή

Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,2 M πρέπει να αναμιχθεί με 500 mL διαλύματος  $\text{NH}_3$  0,6 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με  $\text{pH} = 9$ ;  
Δίνονται  $K_b \text{ NH}_3 = 10^{-5}$  και  $K_w = 10^{-14}$ .  
(1 L)

## Πώς δρουν τα ρυθμιστικά διαλύματα

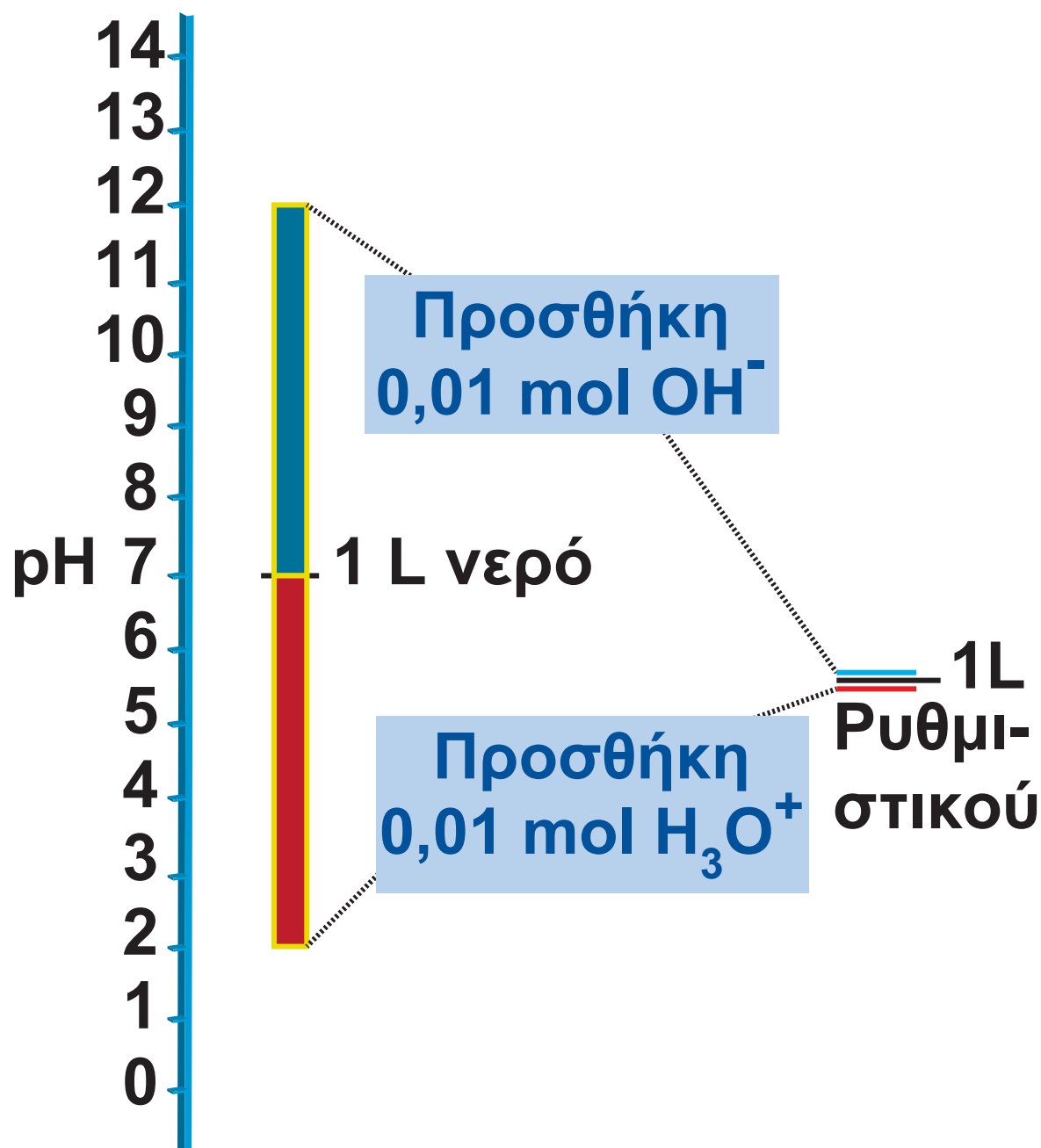
Τα ρυθμιστικά διαλύματα, όπως έχουμε αναφέρει:

1. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό όταν προστίθενται σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες

**ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων.**

**2. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, κατά την αραίωσή τους σε ορισμένα όρια. Αν υπερβούμε αυτά τα όρια τότε η τιμή του pH αλλάζει σημαντικά.**

**Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνεται η ρυθμιστική ικανότητα, η αντίσταση δηλαδή στη μεταβολή του pH, ενός ρυθμιστικού διαλύματος 1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  / 1M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  και του καθαρού νερού.**



**ΣΧΗΜΑ 5.9 Μεταβολή pH κατά την προσθήκη 0,01 mol H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ή 0,01 mol OH<sup>-</sup>**

**α. σε 1 L καθαρού νερού και**

**β. σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος  
1 M CH<sub>3</sub>COOH / 1M CH<sub>3</sub>COONa**

**146 / 161**

## Προσθήκη ισχυρού οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό διάλυμα

- Ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ένα συζυγές ζεύγος οξύ-βάση. Η όξινη μορφή αυτού του ζεύγους εξουδετερώνει τις προστιθέμενες βάσεις, ενώ η βασική μορφή τα οξέα.

Για να καταλάβουμε καλύτερα τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων παίρνουμε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα:

### 1) Ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH}$ και $\text{CH}_3\text{COONa}$

Στο διάλυμα περιέχεται το ασθενές οξύ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και η συζυγής βάση  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , που προκύπτει από την πλήρη διάσπαση του  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

**α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ποσότητα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl, τότε τα  $\text{H}_3\text{O}^+$  που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , σύμφωνα με την εξίσωση:**

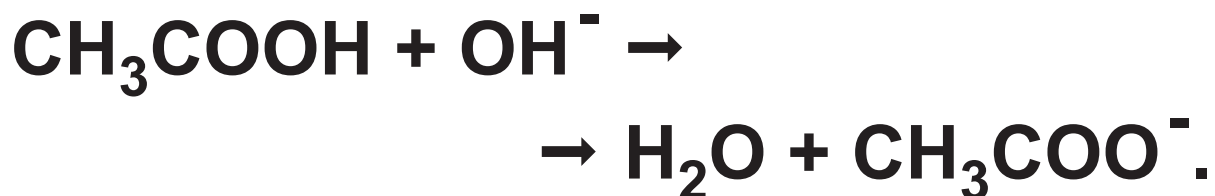
$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$$

**Με άλλα λόγια τα ιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+$  που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.**

**β. Ανάλογα αν προσθέτουμε μια ισχυρή βάση, π.χ. NaOH, τα  $\text{OH}^-$  που προκύπτουν από την πλήρη διάσπαση του NaOH δεσμεύονται πρακτικά πλήρως από το**



**CH<sub>3</sub>COOH, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:**



**Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος. Ωστόσο, η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες CH<sub>3</sub>COONa ή CH<sub>3</sub>COOH, ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.**

## 2) Ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3$ και $\text{NH}_4\text{Cl}$

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ένα ισχυρό οξύ, π.χ.  $\text{HCl}$ , τότε τα  $\text{H}_3\text{O}^+$  που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του  $\text{HCl}$  αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση  $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ .

β. Αναλογικά, αν προσθέσουμε μια ισχυρή βάση, π.χ.  $\text{NaOH}$ , τα  $\text{OH}^-$  που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του  $\text{NaOH}$  αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το  $\text{NH}_4^+$ :  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Διαγραμματικά μπορούμε να δείξουμε την ικανότητα που έχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί

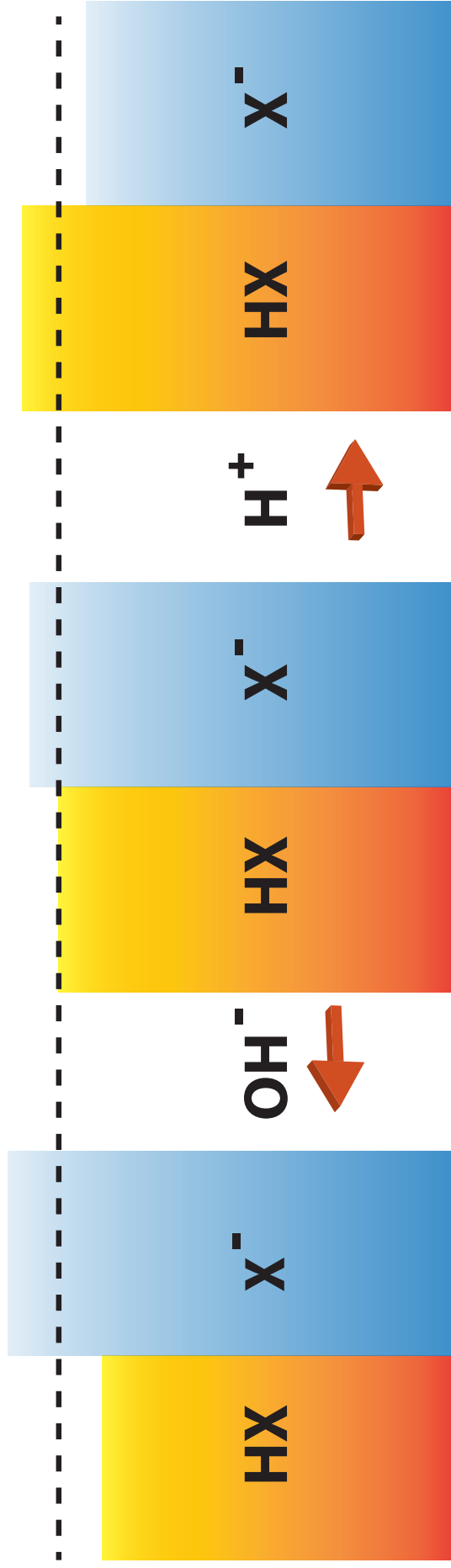
σταθερό το pH του με το παρακάτω σχήμα:

ρυθμιστικό  
διάλυμα

ρυθμιστικό  
διάλυμα  
μετά την  
προσθήκη  $\text{OH}^-$

με ίσες  
συγκεντρώσεις  
οξέος-συζυγούς  
βάσης

ρυθμιστικό  
διάλυμα  
μετά την  
προσθήκη  $\text{H}^+$



# ΣΧΗΜΑ 5.10 Διαγραμματική απεικόνιση της ρυθμιστικής ικανότητας ενός ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής $\text{HX} / \text{X}^-$ .

153 / 162

## Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος

Αν έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα:

HA  $c_1$  M και NaA  $c_2$  M, τότε ισχύει

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_1}{c_2} .$$

Αν αραιώσουμε το διάλυμα 10 φορές με νερό, τότε το διάλυμα που θα προκύψει θα περιέχει: HA  $0,1c_1$  M και NaA  $0,1c_2$ M, οπότε

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(0,1c_1)}{(0,1c_2)} = K_a \frac{c_1}{c_2} .$$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι κατά την αρραίωση το pH του ρυθμιστικού διαλύματος παραμένει σταθερό. Αυτό βέβαια με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή της σχέσης:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

Όταν, με συνεχή αραίωση, φτάσουμε στο σημείο να μην ισχύουν οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της παραπάνω σχέσης, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

### Παράδειγμα 5.16

1. Σε 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  προσθέτουμε 0,001 mol  $\text{HCl}$ . Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των  $\text{H}_3\text{O}^+$  στο  $\text{H}_2\text{O}$  και στο διάλυμα και να γίνει η σύγκριση μεταξύ τους.
2. Σε 100 ml διαλύματος A που περιέχει  $\text{HF}$  1 M και  $\text{NaF}$  0,5 M προσθέτουμε 0,001 mol  $\text{HCl}$  και

παίρνουμε διάλυμα Β. Να βρεθεί η συγκέντρωση  $\text{H}_3\text{O}^+$  στο Α και στο Β και να συγκριθούν μεταξύ τους. Δίνεται  $K_{\text{a HF}} = 10^{-4}$ .

## ΛΥΣΗ

1. Στο καθαρό  $\text{H}_2\text{O}$  και στους  $25^\circ\text{C}$  γνωρίζουμε ότι  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ . Το διάλυμα  $\text{HCl}$  έχει

$$C_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} = \frac{0,001 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 10^{-2}$$

Το  $\text{HCl}$  ιοντίζεται πλήρως, άρα  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ . Δηλαδή, αυξήθηκε η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  κατά την προσθήκη του  $\text{HCl}$  στο  $\text{H}_2\text{O}$  κατά 100.000 φορές.

2. Το διάλυμα Α είναι ρυθμιστικό. Συνεπώς έχουμε:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1}{0,5} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

κατά την προσθήκη του HCl γίνεται η αντίδραση:

157 / 163

	HCl	+	NaF	→	NaCl	+	HF
αρχικά / mol	0,001		0,05		–		0,1
αντ. - πλά- ράγ.	0,001		0,001		0,001		0,001
τελικά / mol	–		0,049		0,001		0,101

Το διάλυμα Β περιέχει NaCl, που δεν επηρεάζει το pH

του διαλύματος, και HF 0,101 mol και NaF 0,049 mol. Συνεπώς έχουμε:

$$C_{\text{HF}} = \frac{0,101}{0,1} \text{ M} = 1,01 \text{ M και}$$

$$C_{\text{NaF}} = \frac{0,049}{0,1} \text{ M} = 0,49 \text{ M}$$

Το διάλυμα B είναι ρυθμιστικό, οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1,01}{0,49} = \\ &= 2,06 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Παρατηρούμε ότι η ίδια ποσότητα HCl όταν προστίθεται σε 100 ml H<sub>2</sub>O αυξάνει τη [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] κατά 100.000 φορές, ενώ όταν προστίθεται σε 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος αυξάνει τη [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] μόνο κατά περίπου 3%.

**158 / 163 - 164**

## Εφαρμογή

Σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος Γ που περιέχει  $\text{NH}_3$  0,2 M και  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,4 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος  $\text{HCl}$  0,05 M και παίρνουμε 2 L διαλύματος Δ. Να βρεθεί η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  στο Γ και στο Δ.

Δίνονται:  $K_b \text{NH}_3 = 2 \cdot 10^{-5}$  και

$$K_w = 10^{-14}.$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ M}, [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

## Χρησιμότητα ρυθμιστικών

Τα ρυθμιστικά διαλύματα βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως:

1. Στην αναλυτική χημεία για τη βαθμονόμηση πεχαμέτρων, ποσοτική ανάλυση κ.λπ.

**2. Στη βιομηχανία. Πολλές χημικές και βιοχημικές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε καθορισμένη τιμή pH (βιολογικοί καθαρισμοί, επεξεργασία δερμάτων, παραγωγή χρωμάτων, λιπασμάτων κ.λπ.). Αυτό διασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση ρυθμιστικών διαλυμάτων.**

**3. Στην ιατρική, βιολογία, φαρμακευτική. Στον ενόργανο κόσμο τα περισσότερα υγρά των ζώων και φυτών είναι ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία ρυθμίζουν τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα το αίμα είναι ρυθμιστικό διάλυμα, γι' αυτό και οι ενδοφλέβιες ενέσεις περιέχουν ρυθμιστικό διάλυμα (βλέπε «γνωρίζεις ότι...» στο τέλος του κεφαλαίου).**



## Φάσμα λευκού φωτός.

- Τα μόρια του δείκτη (H<sub>2</sub>O) καθώς και τα ιόντα του (Δ<sup>-</sup>) απορροφούν ένα μέρος από την ακτινοβολία του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να βλέπουμε το συμπληρωματικό χρώμα της απορροφούμενης ακτινοβολίας.



Συμπληρωματικά είναι τα χρώματα που βρίσκονται διαμετρικά αντίθετα στο παραπάνω σχήμα.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 5ου ΤΟΜΟΥ

## 5 ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

5.1 Οξέα - Βάσεις.....	15
5.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων ....	38
5.3 Ιοντισμός οξέων - βάσεων και νερού - pH .....	60
5.4 Επίδραση κοινού ιόντος.....	119
5.5 Ρυθμιστικά διαλύματα .....	133









**Βάσει του ν. 3966/2011 τα διδακτικά βιβλία του Δημοτικού, του Γυμνασίου, του Λυκείου, των ΕΠΑ.Λ. και των ΕΠΑ.Σ. τυπώνονται από το ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ και διανέμονται δωρεάν στα Δημόσια Σχολεία. Τα βιβλία μπορεί να διατίθενται προς πώληση, όταν φέρουν στη δεξιά κάτω γωνία του εμπροσθόφυλλου ένδειξη «ΔΙΑΤΙΘΕΤΑΙ ΜΕ ΤΙΜΗ ΠΩΛΗΣΗΣ». Κάθε αντίτυπο που διατίθεται προς πώληση και δεν φέρει την παραπάνω ένδειξη θεωρείται κλεψίτυπο και ο παραβάτης διώκεται σύμφωνα με τις διατάξεις του άρθρου 7 του νόμου 1129 της 15/21 Μαρτίου 1946 (ΦΕΚ 1946,108, Α').**

**Απαγορεύεται η αναπαραγωγή οποιουδήποτε τμήματος αυτού του βιβλίου, που καλύπτεται από δικαιώματα (copyright), ή η χρήση του σε οποιαδήποτε μορφή, χωρίς τη γραπτή άδεια του Υπουργείου Παιδείας, Έρευνας και Θρησκευμάτων / ΙΤΥΕ - ΔΙΟΦΑΝΤΟΣ.**