

ΑΣΚΗΣΗ 7η

Οξεοβασικές ογκομετρήσεις 2: Τιτλοδοτήσεις ασθενών οξέων ή βάσεων¹

Στόχος της άσκησης

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

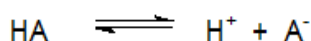
Σημ: Να μην συγχέεται το ασθενές οξύ ή βάση με το *ασθενώς όξινο* ή *ασθενώς αλκαλικό* διάλυμα.

Μονοπρωτικά ασθενή οξέα

Μονοπρωτικά οξέα:

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

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



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

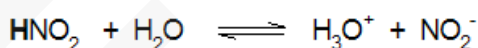


Επειδή πρόκειται για *αμφίδρομη* χημική αντίδραση, οδεύει προς *χημική ισορροπία* και συνεπώς περιγράφονται από τη σταθερά χημικής ισορροπίας (K_a), η οποία για κάθε αντίδραση και σε μια δεδομένη θερμοκρασία έχει σταθερή τιμή η οποία υπολογίζεται και μπορεί να ανευρεθεί σε ειδικούς πίνακες.

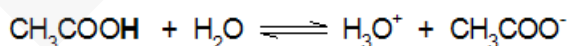
Σταθερά διάστασης:

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

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



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



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

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

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

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

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

¹ Υπεύθυνος για την Άσκηση: Στ. Μπογιατζής

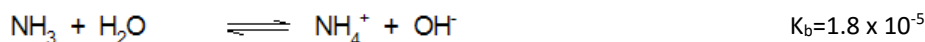
Οι τιμές των pK_a στα δυο παραπάνω παραδείγματα υπολογίζονται ως εξής:

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

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

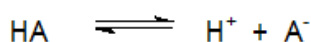
Παρατηρούμε ότι, όσο μικρότερη η τιμή της σταθεράς ιονισμού (και ασθενέστερο το οξύ), τόσο μεγαλύτερη η τιμή του pK_a^2 .

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



Ο βαθμός διάστασης (α) οξέων και βάσεων

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



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

Βαθμός διάστασης:

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

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

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

Σταθερά διάστασης:

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

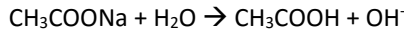
Αντίστοιχη έκφραση για τη σταθερά K_b μπορούμε να καταστρώσουμε για μια ασθενή βάση.

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

Σημείωση 2: Σαν συνέπεια της παραπάνω σημείωσης, ένα ασθενές οξύ, σε *χαμηλή συγκέντρωση* μπορεί να δίσταται πιο αποτελεσματικά, και η ποσότητα των mol (ή greq) στην εν διαστάσει μορφή του να μην είναι αμελητέα ως προς την αρχική ποσότητα. Δηλαδή, αν εκφραζόμαστε σε συγκεντρώσεις, δεν είναι πάντα βέβαιο ότι $x \ll C$. Οπότε

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

Δηλαδή, μετά το τέλος της ογκομέτρησης, στο τελικό διάλυμα, όλο το αρχικό οξύ (CH_3COOH) έχει δεσμευτεί από, την βάση (NaOH) και συνεπώς, στο διάλυμα υπάρχει μόνο το προϊόν τους: το **άλας CH_3COONa** , το οποίο στο νερό **υδρολύεται** και σχηματίζει με το νερό ιόντα υδροξειδίου (OH^-) και αδιάστατο οξικό οξύ.



Συνεπώς, το διάλυμα είναι (ασθενώς) αλκαλικό (ή βασικό).

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

$$K_a K_b = K_w$$

ή
$$K_b = K_w / K_a$$

Σταθερές ιονισμού ασθενών οξέων		
Οξύ	Χημ. Τύπος	K_a
Οξικό οξύ	CH_3COOH	1.7×10^{-5}
Βενζοϊκό οξύ	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.3×10^{-5}
Ανθρακικό οξύ	H_2CO_3	4.3×10^{-7}
	HCO_3^-	4.8×10^{-11}
Μυρμηκικό οξύ	HCHO_2	1.7×10^{-4}
Υδροκυανικό οξύ	HCN	4.9×10^{-10}
Υδροφθορικό οξύ	HF	6.8×10^{-4}
Θειικό οξύ	H_2SO_4	-
	HSO_4^-	1.1×10^{-2}
Υδρόθειο	H_2S	8.9×10^{-8}
	HS^-	1.2×10^{-13}
Υποχλωριώδες οξύ	HClO	3.5×10^{-8}
Νιτρώδες οξύ	HNO_2	4.5×10^{-4}
Οξαλικό οξύ	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.6×10^{-2}
	HC_2O_4^-	5.1×10^{-5}
Φωσφορικό οξύ	H_3PO_4	6.9×10^{-3}
	H_2PO_4^-	6.2×10^{-8}
	HPO_4^{2-}	4.8×10^{-13}
Σταθερές ιονισμού ασθενών βάσεων		
Βάση	Χημ. Τύπος	K_b
Αμμωνία	NH_3	1.8×10^{-5}
Ανιλίνη	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4.2×10^{-10}
Διμεθυλαμίνη	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.1×10^{-4}
Αιθυλαμίνη	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	4.7×10^{-4}
Υδραζίνη	N_2H_4	1.7×10^{-6}
Υδροξυλαμίνη	NH_2OH	1.1×10^{-8}
Μεθυλαμίνη	CH_3NH_2	4.4×10^{-4}