



μ μ μ μ μ
μ μ.
μ
4
μ

■



μ

- 1912
- 1950
- μ

- μ , :

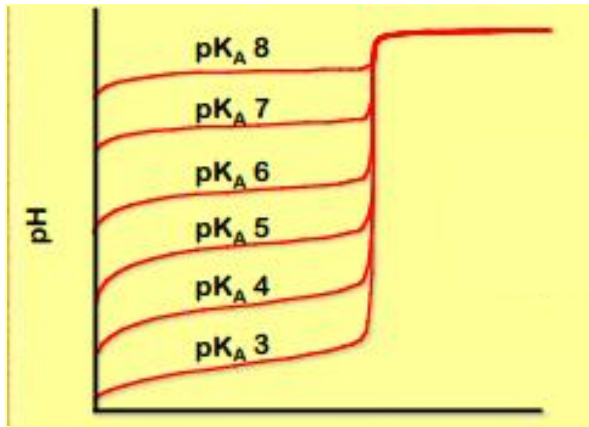
μ

- μ
- μ
- μ

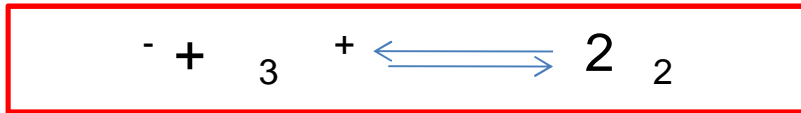


μ

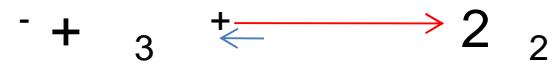
μ



μ p_a ,
 μ μ



μ μ , μ ,



3.

μ (. . ,)
μ . , μ

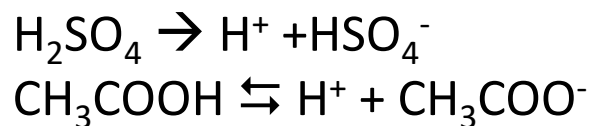


Λύση: αντικατάσταση του H₂O με κατάλληλο διαλύτη

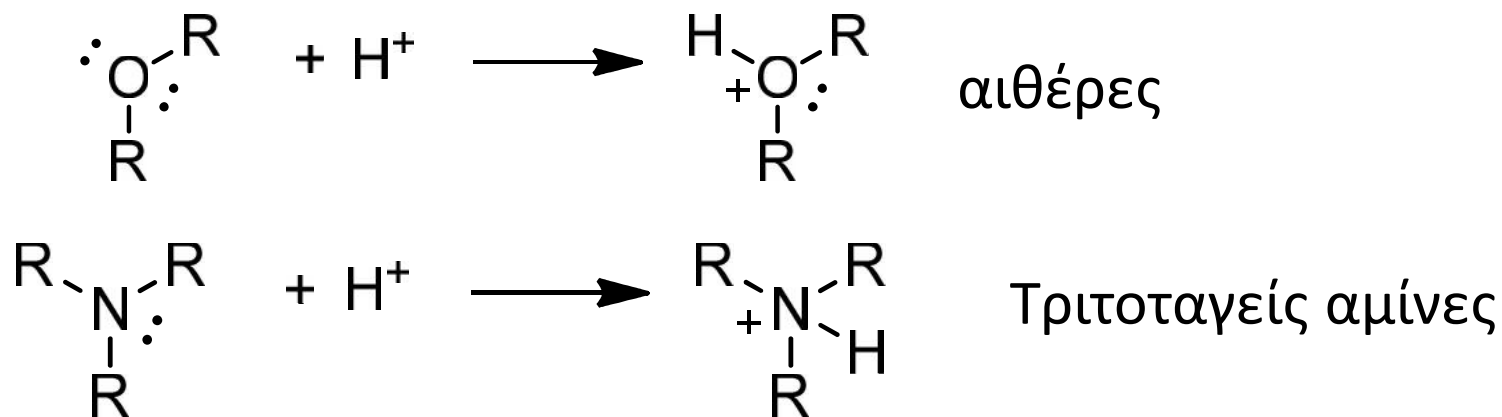


μ μ

() : +



(() e⁻ : Lewis) +



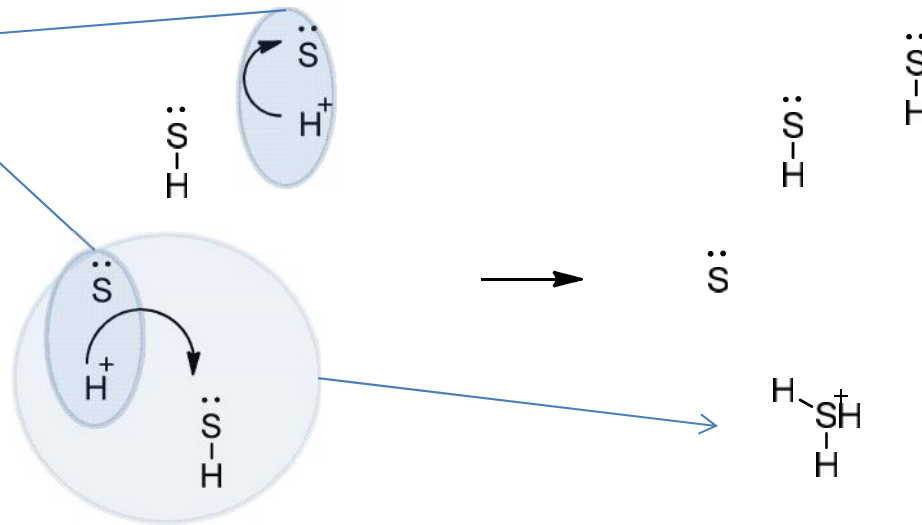
μ

μ

Αμφιπρωτικοί (αμφολυτικοί) διαλύτες: και παρέχουν και αποδέχονται H^+
το H^+ που σχηματίζεται προσλαμβάνεται από άλλο μόριο του διαλύτη



μόρια διαλύτη
που διίστανται



συνδυάζονται για να
δημιουργήσουν
πρωτονιωμένο διαλύτη

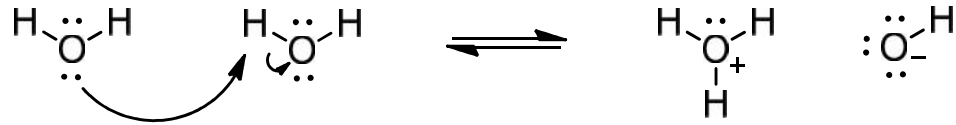
μ

μ

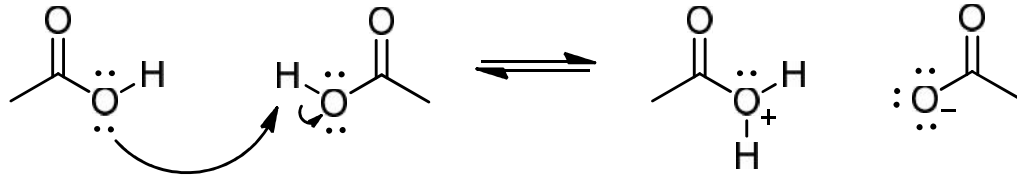
μ

(μ)

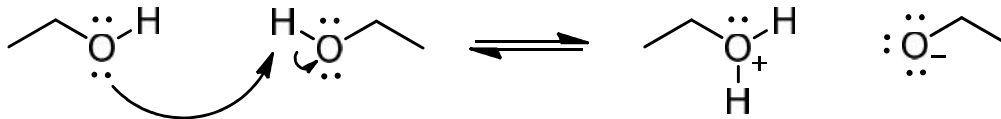
H₂O



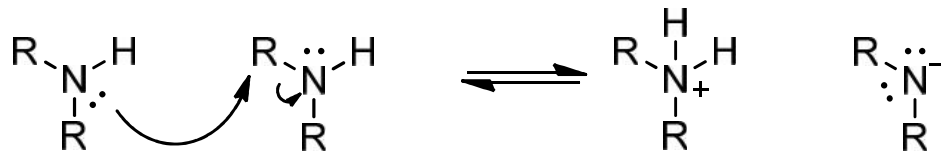
Οξικό οξύ



Αιθανόλη



Αμίνες

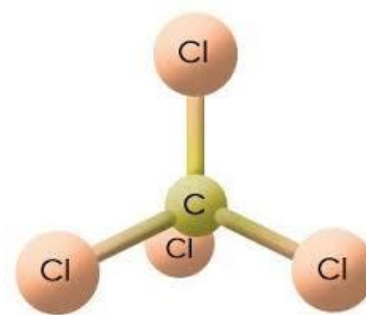
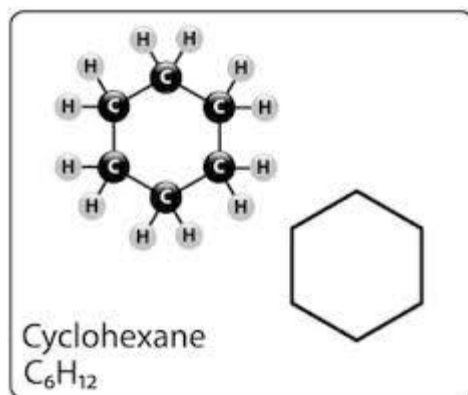
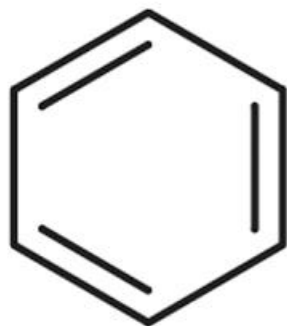
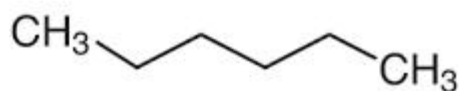


μ μ

Απρωτικοί διαλύτες

Συμπεριφέρονται ως ουδέτερα σώματα → ούτε προσλαμβάνουν ούτε αποδεσμεύουν H^+

Κυρίως υδρογονάνθρακες π.χ. εξάνιο, κυκλοεξάνιο, βενζόλιο, τετραχλωράνθρακας κ.α. Έχουν μικρή διηλεκτρική σταθερά



μ

μ

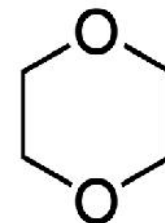
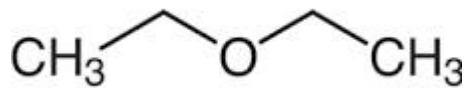
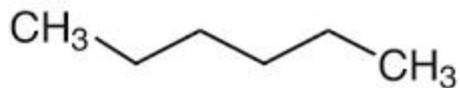
Άλλες ταξινομήσεις

διϊστάμενοι - H_2O , MeOH , H_2SO_4

δεν είναι απαραίτητος ο σχηματισμός πρωτονιωμένης μορφής



μη διϊστάμενοι - εξάνιο, αιθέρας, διοξάνιο

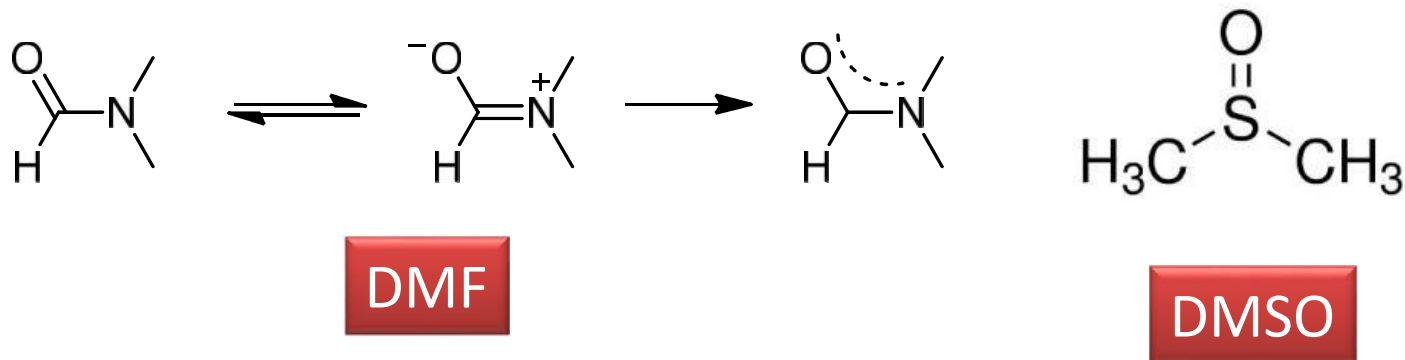


μ μ

Άλλες ταξινομήσεις

πολικοί – αν η διπολική ροπή είναι μεγάλη – DMF, DMSO, CHCl_3

μη πολικοί – αν η διπολική ροπή είναι μικρή – βενζόλιο, εξάνιο, τετραχλωράνθρακας





- (,)
-) μ μ μ (
- ,
- μ μ μ (,) μ
- : μ 0,05 mL μ 1

μ

μ

Γενικά



Αμφιπρωτικός διαλύτης



H₂O

οξέα όσες ενώσεις αυξάνουν την συγκέντρωση των υδρονίων **H₃O⁺**

βάσεις όσες ενώσεις αυξάνουν την συγκέντρωση των υδροξυλίων **HO⁻**

↑[H₃O⁺] → ↑ ισχύς του οξέος

↑[HO⁻] → ↑ ισχύς της βάσεως

μ

μ

μη υδατικοί αμφιπρωτικοί διαλύτες **HS**

οξέα όσες ενώσεις αυξάνουν την συγκέντρωση των πρωτονιωμένων μορίων του διαλύτη **H₂S⁺**

βάσεις όσες ενώσεις αυξάνουν την συγκέντρωση των αποπρωτονιωμένων μορίων του διαλύτη **S⁻**

↑[H₂S⁺] → ↑ ισχύς του οξέος

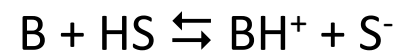
↑[S⁻] → ↑ ισχύς της βάσεως

σταθερά
διάστασης
οξέος



$$K_a = \frac{[\text{H}_2\text{S}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

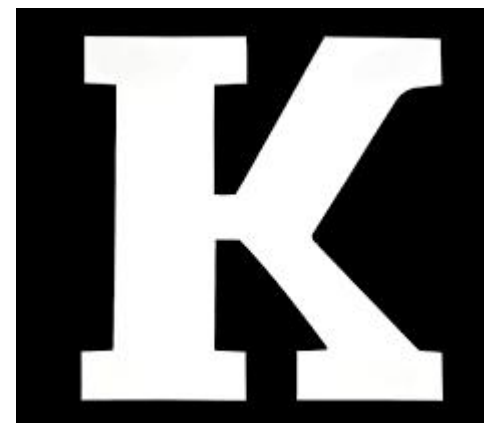
$$\text{pH} = -\log([\text{H}_2\text{S}^+])$$



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{S}^-]}{[\text{B}]}$$

σταθερά
διάστασης
βάσεως

Σταθερές αυτοϊοντισμού οξέων



$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_s = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$	$\text{p}K_s = 14$	25 °C
$2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{OH}^-$	$K_s = [\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{OH}^-]$	$\text{p}K_s = 3,6$	25 °C
$2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{OH}^-$	$K_s = [\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{OH}^-]$	$\text{p}K_s = 16,7$	25 °C
$2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ + \text{OH}^-$	$K_s = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+][\text{OH}^-]$	$\text{p}K_s = 19,1$	25 °C
$2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$	$K_s = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]$	$\text{p}K_s = 33$	-50 °C

Επίδραση του (όξινου/βασικού) χαρακτήρα του διαλύτη στην ισχύ οξέων και βάσεων

Βασικές ενώσεις → προσλαμβάνουν H^+

Όξινο διαλύτης → παρέχει H^+

Η K_b βασικών ενώσεων αυξάνεται σε όξινους διαλύτες

π.χ. βασικές ενώσεις → ↑ οξύτητα σε οξικό οξύ

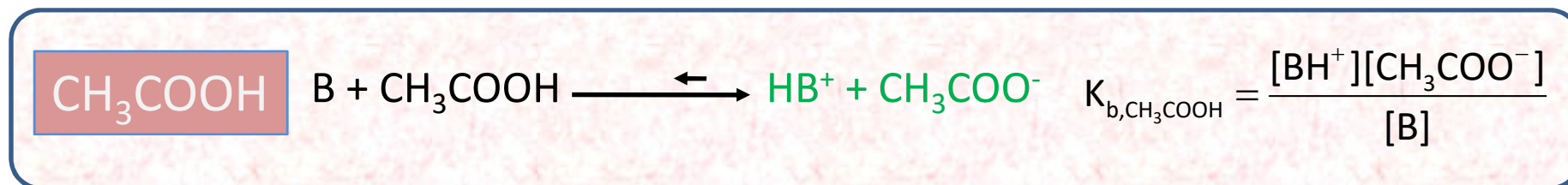
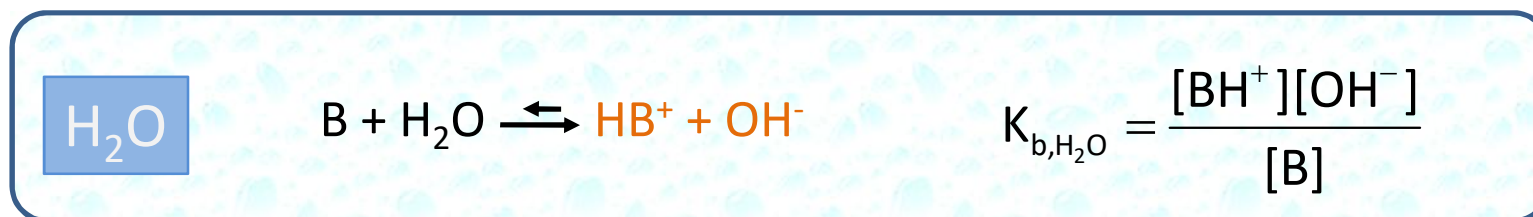
Όξινες ενώσεις → αποδίδουν H^+

Βασικός διαλύτης → αποδέχεται H^+

Η K_a όξινων ενώσεων αυξάνεται σε βασικούς διαλύτες

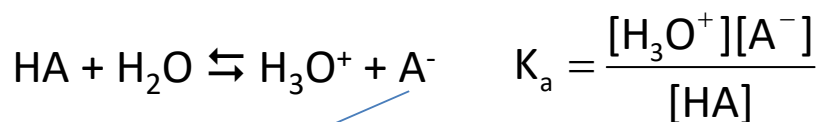
π.χ. όξινες ενώσεις → ↑ βασικότητα σε πυριδίνη

Η ασθενής βάση **B** ιονίζεται σε μεγαλύτερο βαθμό σε όξινες συνθήκες απ' ότι στο H₂O



Το CH₃COOH παρουσιάζει μεγαλύτερη τάση να δίνει H⁺ στη βάση από το H₂O → η αντίδραση είναι μετατοπισμένη στα δεξιά περισσότερο για το CH₃COOH → η B ιονίζεται περισσότερο εντός CH₃COOH συγκριτικά με το H₂O

Επίδραση σταθεράς αυτοϊοντισμού

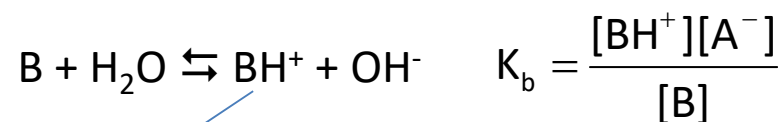


το ανιόν υδρολύεται

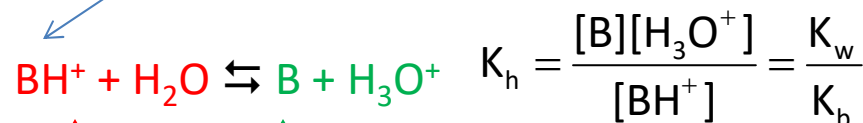


Ανταγωνισμός του H_2O έναντι του οξέος HA

- το αποπρωτονιωμένο οξύ A^- τείνει να αποσπάσει H^+ από το H_2O
- το ιόν υδροξυλίου OH^- τείνει να αποσπάσει H^+ από το οξύ



το κατιόν υδρολύεται



Ανταγωνισμός του H_2O έναντι της βάσης B

- η πρωτονιωμένη βάση BH^+ τείνει να δώσει H^+ στο H_2O
- το ιόν οξωνίου H_3O^+ τείνει να δώσει H^+ στη βάση B

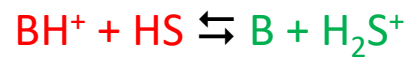
Επίδραση σταθεράς αυτοϊοντισμού



$$K_s = [H_2S^+][S^-] \quad \text{σταθερά αυτοϊοντισμού}$$



$$K_{sl} = \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} = \frac{K_s}{K_a}$$



$$K_h = \frac{[B][H_2S^+]}{[BH^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

Ανταγωνισμός του HS έναντι του οξέος HA

- το αποπρωτονιωμένο οξύ A^- τείνει να αποσπάσει H^+ από το HS
- το ιόν S^- τείνει να αποσπάσει H^+ από το οξύ

Ανταγωνισμός του H_2O έναντι της βάσης B

- η πρωτονιωμένη βάση BH^+ τείνει να δώσει H^+ στο H_2O
- το ιόν υδρωνίου H_2S^+ τείνει να δώσει H^+ στη βάση B

Όσο μικρότερη είναι η σταθερά αυτοϊοντισμού τόσο μικρότερος είναι ο ανταγωνισμός από το διαλύτη της αντίδρασης εξουδετέρωσης

Επιλέγονται διαλύτες με όσο το δυνατόν μικρότερη σταθερά K_s

Επίδραση διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη

Ιοντισμός → σχηματίζεται ζεύγος ιόντων (δεν αποχωρίζονται)



$$K_i = \frac{[A^-, B^+]}{[AB]}$$

Διάσταση → διαχωρίζεται το ζεύγος ιόντων



$$K_i = \frac{[A^-][B^+]}{[A^-, B^+]}$$

Ιοντισμός → φύση της ουσίας AB (σχετική τοποθέτηση των τροχιακών μεταξύ τους)

Διάσταση → περιβάλλον της ουσίας AB (διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη)

$$E_{\text{διαστ}} = n e^2 / D r \quad E_{\text{διαστ}} \quad \text{ενέργεια που απαιτείται για τον διαχωρισμό των ιόντων}$$

D διηλεκτρική σταθερά του μέσου

$$\uparrow D \rightarrow \downarrow E_{\text{διαστ}}$$

Επίδραση διηλεκτρικής σταθεράς του διαλύτη

Διαλύτης	D
Διοξάνιο	2,21
Βενζόλιο	2,27
Διαιθυλαιθέρας	4,34
Χλωροφόρμιο	4,81
Οξικό οξύ	6,15
Ακετόνη	20,7
Αιθανόλη	24,3
Μεθανόλη	32,6
Ακετονιτρίλιο	37,5
Διμεθυλοφορμαμίδιο	37,7
Διμεθυλοσουλφοξείδιο	46,7
Νερό	78,5
Θειϊκό οξύ	100,0

Υδατικά διαλύματα → ευχερής διαχωρισμός
λόγω της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς

Διαλύτες μικρής D → δυσχερής διαχωρισμός
→ ελάττωση διαστάσεως οξέων και βάσεων

Διαλύτες εξισωτές διαστάσεως και διαφορίζοντες διαλύτες

Διαλύτης S

Οξύ 1: HA	$HA + S \rightleftharpoons HS^+ + A^-$
Οξύ 2: HB	$HB + S \rightleftharpoons HS^+ + B^-$

Διαλύτης εξισωτής διάστασης
Αν οι σταθερές διαστάσεως των δύο οξέων **εξισώνονται** εντός του διαλύτη S
Ο διαλύτης S είναι τόσο βασικός ώστε η ισοροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και για τα δύο οξέα HA και HB → 100% διάσταση και για τα δύο οξέα

Διαφορίζων διαλύτης
Αν οι σταθερές διαστάσεως των δύο οξέων είναι **διαφορετικές** εντός του διαλύτη S

- Επιλογή πολύ βασικού διαλύτη → 100% διάσταση → **αδύνατη** η διαφορική ογκομέτρηση
- Επιλογή μικρής βασικότητας διαλύτη → διαφορετικός βαθμός διάστασης → **δυνατή** η διαφορική ογκομέτρηση

μ

μ

μ

Γενικά

οξέα → ογκομετρούνται με βάσεις σε βασικούς ή απρωτικούς διαλύτες

βάσεις → ογκομετρούνται με οξέα σε όξινους ή απρωτικούς διαλύτες

Τ.Σ.

είτε ποτενσιομετρικά είτε με αλλαγή χρώματος δείκτη

εντόπιση του τελικού σημείου με ογκομέτρηση προτύπου
διαλύματος ποτενσιομετρικά

Στις ογκομετρήσεις σε μη υδατικούς διαλύτες δεν πρέπει να υπάρχει νερό!
Προσδιορισμός της υγρασίας ογκομετρικών διαλυμάτων με τη μέθοδο Karl-Fisher



