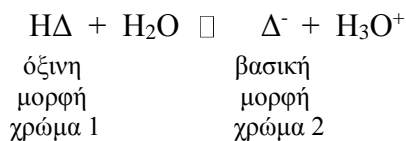


Χημεία Γ' Λυκείου Δείκτες

Οι **δείκτες** (ή πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ασθενή οξέα ή βάσεις (συνήθως οργανικές ενώσεις), των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα ιόντα τους, με αποτέλεσμα το χρώμα τους να αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

Έστω ΗΔ ένας δείκτης (ασθενές οξύ). Σε ένα υδατικό διάλυμα ο δείκτης θα ιοντίζεται ως εξής:



Η σταθερά ιοντισμού $K_{\text{ΗΔ}}$ του δείκτη είναι:

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

Κατά κανόνα, το ανθρώπινο μάτι μπορεί να διακρίνει καθαρά το χρώμα της μιας μορφής του δείκτη από το χρώμα της άλλης μορφής, αν η συγκέντρωση της είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της άλλης μορφής. Με σταδιακή προσθήκη οξέος η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά, οπότε επικρατεί το χρώμα 1. Με προσθήκη βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, οπότε επικρατεί το χρώμα 2.

Έστω ότι σε ένα υδατικό διάλυμα επικρατεί το χρώμα 1, δηλαδή:

$$\begin{array}{l} [\text{ΗΔ}] > 10[\Delta^-] \Rightarrow \frac{[\text{ΗΔ}]}{[\Delta^-]} > 10 \\ (1) \Rightarrow \frac{[\text{ΗΔ}]}{[\Delta^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{ΗΔ}}} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} [\text{ΗΔ}] > 10[\Delta^-] \\ (1) \Rightarrow \frac{[\text{ΗΔ}]}{[\Delta^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{ΗΔ}}} \end{array}} \right\} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{\text{ΗΔ}}} > 10 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] > 10 K_{\text{ΗΔ}} \Rightarrow$$

$$\log[\text{H}_3\text{O}^+] > \log 10 + \log K_{\text{ΗΔ}} \stackrel{\times (-1)}{\Rightarrow} -\log[\text{H}_3\text{O}^+] < -\log 10 - \log K_{\text{ΗΔ}} \Rightarrow \boxed{\text{pH} < \text{p}K_{\text{ΗΔ}} - 1}$$

δηλαδή **το χρώμα 1 της όξινης μορφής του δείκτη επικρατεί όταν $\text{pH} < \text{p}K_{\text{ΗΔ}} - 1$** . Ομοίως αποδεικνύεται ότι **το χρώμα 2 της βασικής μορφής του δείκτη επικρατεί όταν $\text{pH} > \text{p}K_{\text{ΗΔ}} + 1$** .

Άρα οι δείκτες γενικά αλλάζουν χρώμα ± 1 μονάδα pH απ' την τιμή του $\text{p}K_{\text{ΗΔ}}$ του εκάστοτε δείκτη (περιοχή pH αλλαγής χρώματος δείκτη). Αν η τιμή του pH βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές $\text{p}K_{\text{ΗΔ}} - 1$ και $\text{p}K_{\text{ΗΔ}} + 1$ το διάλυμα αποκτά ένα ενδιάμεσο χρώμα. Σε κάθε περίπτωση, το χρώμα που αποκτά τελικά ένα διάλυμα αν προστεθεί δείκτης εξαρτάται από το pH και τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη $K_{\text{ΗΔ}}$.

Για παράδειγμα, ο δείκτης ερυθρό της φαινόλης (phenol red) έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος 6,6 - 8,2. Σε $\text{pH} < 6,6$ επικρατεί το χρώμα της όξινης μορφής που είναι κίτρινο, ενώ σε $\text{pH} > 8,2$ επικρατεί το χρώμα της βασικής μορφής που είναι

Χημεία Γ' Λυκείου

κόκκινο. Αν η τιμή του pH βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές 6,6 και 8,2 το διάλυμα αποκτά πορτοκαλί (ενδιάμεσο) χρώμα.

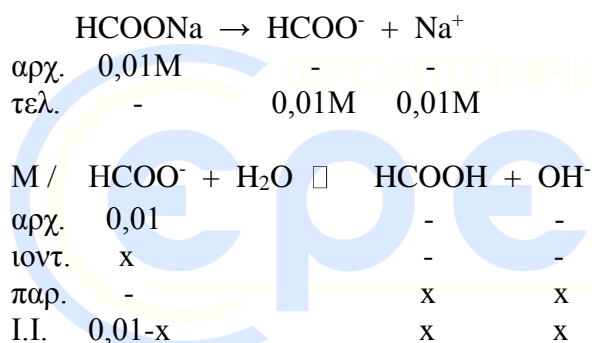
Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως:

1. Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της τιμής του pH ενός διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος). Συνήθως για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί, δηλαδή ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών.
2. Για τον καθορισμό του τελικού σημείου μιας ογκομέτρησης.

Παράδειγμα:

Έστω ο δείκτης ΗΔ με $K_{H\Delta} = 10^{-5}$. Τα μόρια ΗΔ του δείκτη έχουν χρώμα κόκκινο ενώ τα ιόντα Δ^- έχουν χρώμα μπλε. Προσθέτουμε λίγες σταγόνες του δείκτη σε υδατικό διάλυμα $HCOONa$ 0,01M. Τι χρώμα θα αποκτήσει το διάλυμα;
 Δίνονται: $K_a(HCOOH) = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

Απάντηση:



$$K_{b(HCOO^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ \acute{a}\rho\alpha } 10^{-10} = \frac{x^2}{0,01-x} \Rightarrow x^2 = 10^{-12} \Rightarrow x = 10^{-6}$$

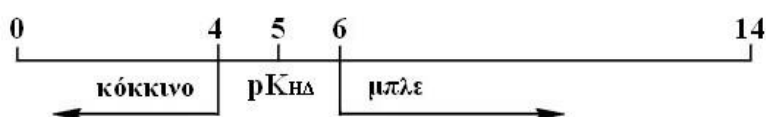
(0,01-x \approx 0,01)

Άρα $pOH = 6 \Rightarrow pH = 8 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-8}M$ (1)

$$K_{H\Delta} = \frac{[\Delta^-][H_3O^+]}{[H\Delta]} \stackrel{(1)}{\Rightarrow} 10^{-5} = \frac{[\Delta^-] \cdot 10^{-8}}{[H\Delta]} \Rightarrow [\Delta^-] = 10^3[H\Delta]$$

δηλ. επικρατεί η βασική μορφή Δ^- του δείκτη, άρα το διάλυμα αποκτά χρώμα μπλε.

Σχηματικά:



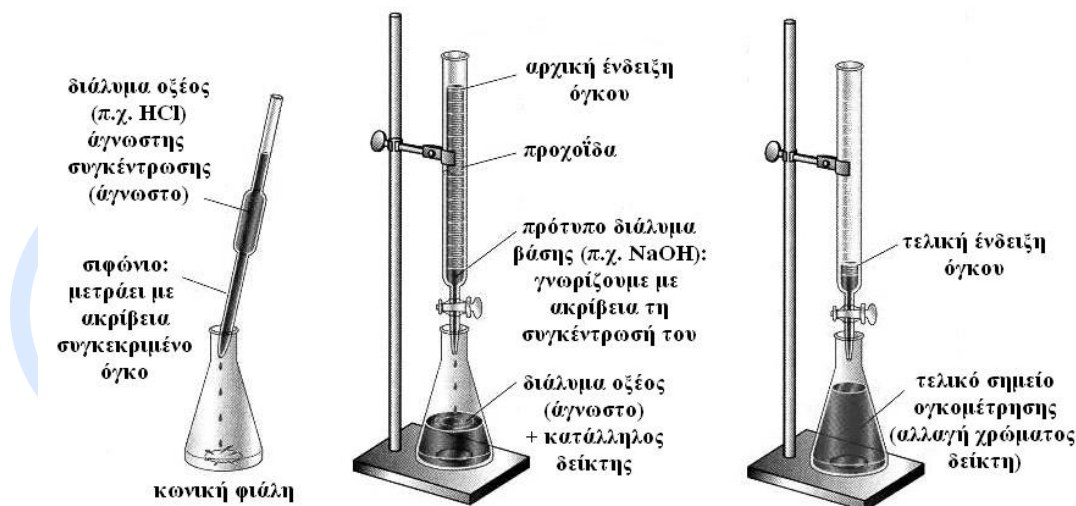
Επομένως το διάλυμα του $HCOONa$ με $pH = 8$ αποκτά χρώμα μπλε.

Χημεία Γ' Λυκείου

Ογκομέτρηση (οξύμετρία - αλκαλιμετρία)

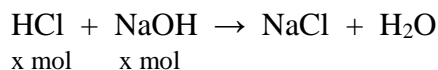
Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

Το διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ονομάζεται **πρότυπο διάλυμα** και ο όγκος του μετριέται με προχοϊδα. Το διάλυμα που περιέχει την ουσία που προσδιορίζεται ποσοτικά ονομάζεται **ογκομετρούμενο διάλυμα (άγνωστο διάλυμα)** και τοποθετείται στην κωνική φιάλη. Παρακάτω παρουσιάζεται ως παράδειγμα η διαδικασία ογκομέτρησης διαλύματος οξέος (π.χ. HCl, άγνωστο διάλυμα) με πρότυπο διάλυμα βάσης (π.χ. NaOH).



Εισάγεται με το σιφόνιο στην κωνική φιάλη ορισμένος όγκος διαλύματος οξέος (άγνωστο) μαζί με τον κατάλληλο δείκτη. Ακολουθεί προσθήκη σιγά - σιγά του πρότυπου διαλύματος βάσης με τη βοήθεια της προχοϊδας. Το τέλος της ογκομέτρησης, δηλαδή η στιγμή που κλείνουμε τη στρόφιγγα της προχοϊδας, καθορίζεται από την αλλαγή χρώματος του δείκτη.

Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης που πραγματοποιείται μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος. Έστω ότι το άγνωστο διάλυμα περιέχει x mol HCl.



δηλαδή x mol HCl απαιτούν για πλήρη εξουδετέρωση x mol NaOH. Επομένως:

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

Χημεία Γ' Λυκείου

όπου V_{HCl} : έχει μετρηθεί αρχικά με το σιφώνιο

C_{NaOH} : γνωστή, αφού το διάλυμα NaOH είναι πρότυπο

V_{NaOH} : είναι η διαφορά αρχικής - τελικής ένδειξης όγκου της προχοΐδας.

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

Τελικό σημείο (ή πέρας ογκομέτρησης) είναι το σημείο της ογκομέτρησης όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος.

► Το ισοδύναμο σημείο είναι το *θεωρητικό*, αφού βασίζεται στη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ενώ το τελικό σημείο είναι το *πρακτικό* (ή *πειραματικό*), αφού προσδιορίζεται από την αλλαγή χρώματος του δείκτη. Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο μικρότερο είναι το *σφάλμα της ογκομέτρησης*, δηλαδή τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση. Στις ασκήσεις θεωρούμε ότι το σφάλμα της ογκομέτρησης είναι ασήμαντο, οπότε το ισοδύναμο σημείο και το τελικό σημείο ταυτίζονται, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά.

Οξύμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων διαλυμάτων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. Δηλαδή η κωνική φιάλη περιέχει διάλυμα βάσης και η προχοΐδα πρότυπο διάλυμα οξέος.

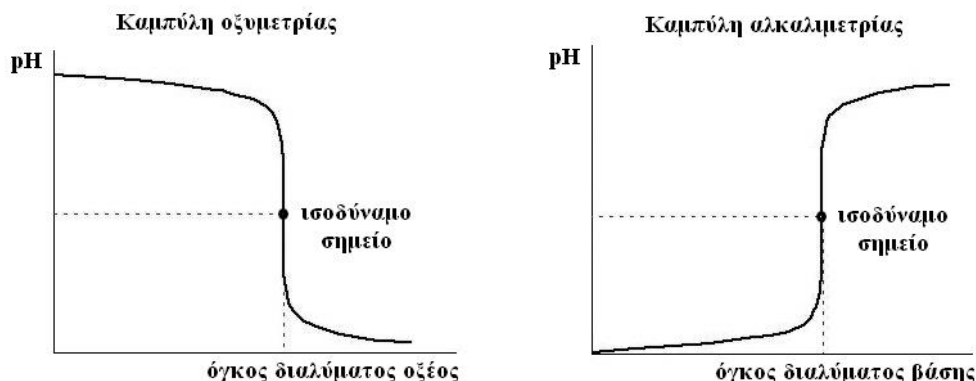
Αλκαλιμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων διαλυμάτων οξέων με πρότυπο διάλυμα βάσης. Δηλαδή η κωνική φιάλη περιέχει διάλυμα οξέος και η προχοΐδα πρότυπο διάλυμα βάσης.

Επομένως η οξύμετρία και η αλκαλιμετρία είναι ογκομετρήσεις που στηρίζονται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Καμπύλη ογκομέτρησης ονομάζεται η γραφική παράσταση της τιμής του pH του άγνωστου (ογκομετρούμενου) διαλύματος, όπως διαβάζει ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος.

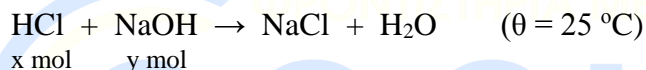
Με τη βοήθεια της καμπύλης ογκομέτρησης μπορεί να γίνει η επιλογή του **κατάλληλου δείκτη** για μια συγκεκριμένη ογκομέτρηση. Θα πρέπει οπωσδήποτε η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (ή τουλάχιστον να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, όπως φαίνεται στα σχήματα που ακολουθούν). Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

Χημεία Γ' Λυκείου



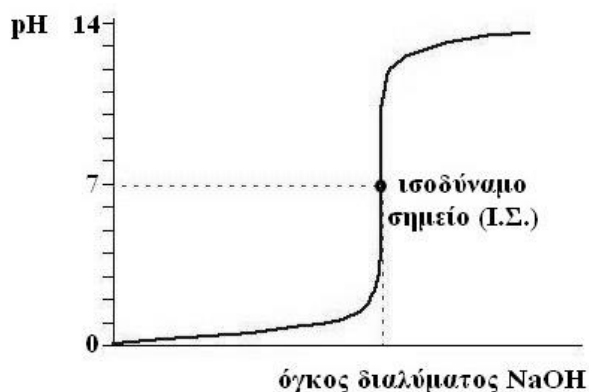
Περιπτώσεις ογκομέτρησης εξουδετέρωσης

1. Ογκομέτρηση **ισχυρού οξέος**, π.χ. HCl (στην κωνική φιάλη), με **ισχυρή βάση**, π.χ. NaOH (στην προχοϊδα).

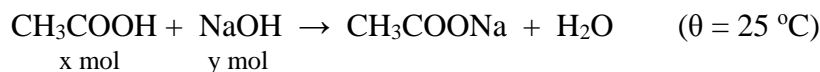


- πριν το Ι.Σ. ($x > y$): το διάλυμα περιέχει HCl και NaCl, άρα $\text{pH} < 7$
- στο Ι.Σ. ($x = y$): το διάλυμα περιέχει μόνο NaCl, άρα $\text{pH} = 7$
- μετά το Ι.Σ. ($y > x$): το διάλυμα περιέχει NaOH και NaCl, άρα $\text{pH} > 7$

**ΚΑΜΠΥΛΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ
 ΙΣΧΥΡΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΙΣΧΥΡΗ ΒΑΣΗ**

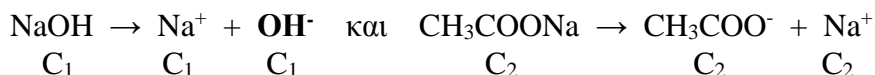


2. Ογκομέτρηση **ασθενούς οξέος**, π.χ. CH₃COOH (στην κωνική φιάλη), με **ισχυρή βάση**, π.χ. NaOH (στην προχοϊδα).



Χημεία Γ' Λυκείου

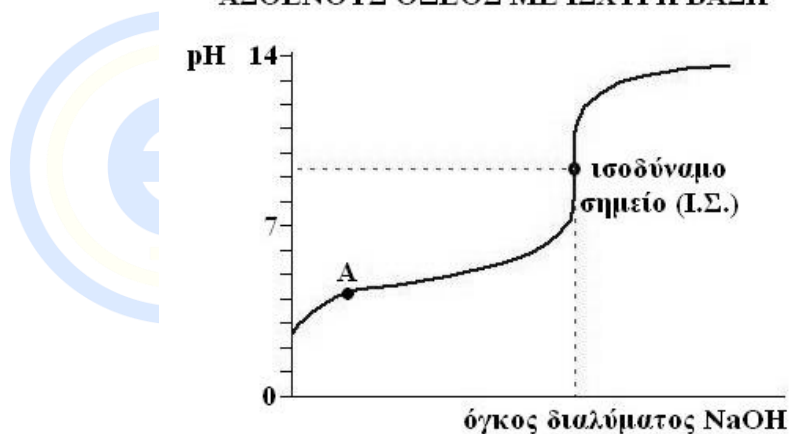
- πριν το Ι.Σ. ($x > y$): το διάλυμα περιέχει CH_3COOH και CH_3COONa , δηλαδή σχηματίζεται **ρυθμιστικό διάλυμα**.
- στο Ι.Σ. ($x = y$): το διάλυμα περιέχει μόνο CH_3COONa , άρα $\text{pH} > 7$ αφού το ιόν CH_3COO^- , που προκύπτει από τη διάσπαση του CH_3COONa , δρα ως βάση.
- μετά το Ι.Σ. ($y > x$): το διάλυμα περιέχει NaOH και CH_3COONa με $\text{pH} > 7$ που καθορίζεται από τη συγκέντρωση της ισχυρής βάσης NaOH λόγω **επίδρασης κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.)**:



	CH_3COO^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	OH^-
αρχ.	C_2				-		C_1
ιοντ./παρ.	x				x		x
Ι.Ι.	$C_2 - x$				x		$C_1 + x$

$$[\text{OH}^-] = C_1 + x \approx C_1 \quad \text{αφού} \quad x \ll C_1$$

**ΚΑΜΠΥΛΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ
 ΑΣΘΕΝΟΥΣ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΙΣΧΥΡΗ ΒΑΣΗ**



Μετά το σημείο A και μέχρι το Ι.Σ.
 η μεταβολή του pH είναι μικρή γιατί
 σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα.

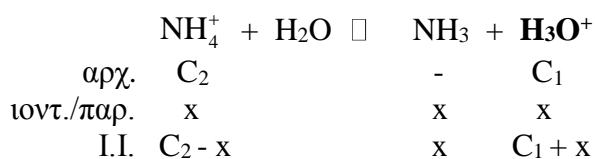
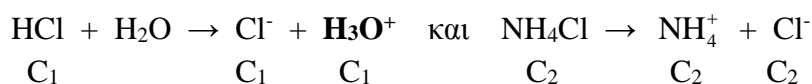
3. Ογκομέτρηση **ασθενούς βάσης**, π.χ. NH_3 (στην κωνική φιάλη), με **ισχυρό οξύ**, π.χ. HCl (στην προχοϊδα).



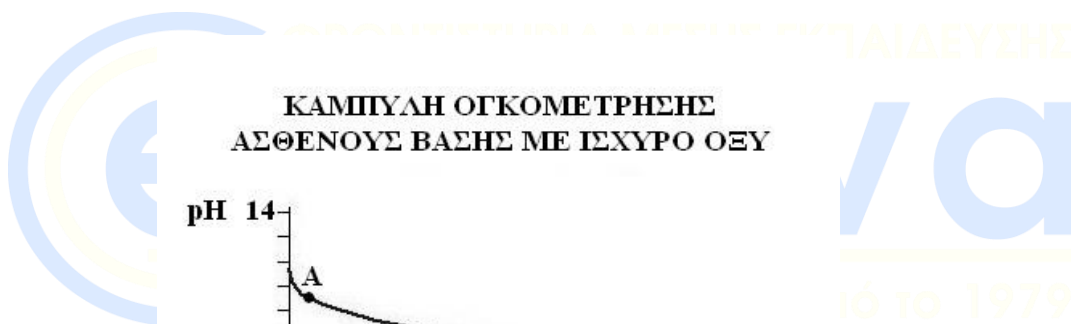
- πριν το Ι.Σ. ($x > y$): το διάλυμα περιέχει NH_3 και NH_4Cl , δηλαδή σχηματίζεται **ρυθμιστικό διάλυμα**.

Χημεία Γ' Λυκείου

- στο Ι.Σ. ($x = y$): το διάλυμα περιέχει μόνο NH_4Cl , άρα $\text{pH} < 7$ αφού το ιόν NH_4^+ , που προκύπτει από τη διάσπαση του NH_4Cl , δρα ως οξύ.
- μετά το Ι.Σ. ($y > x$): το διάλυμα περιέχει HCl και NH_4Cl με $\text{pH} < 7$ που καθορίζεται από τη συγκέντρωση της ισχυρού οξέος HCl λόγω **επίδρασης κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.)**:



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_1 + x \approx C_1 \quad \text{αφού} \quad x \ll C_1$$

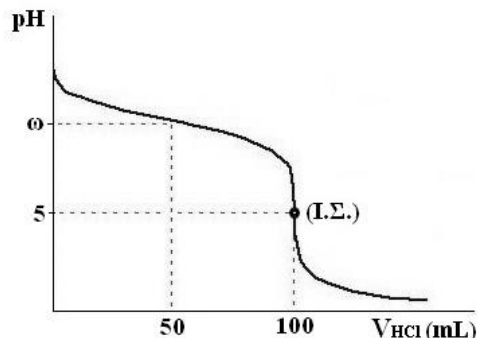


Μετά το σημείο Α και μέχρι το Ι.Σ.
 η μεταβολή του pH είναι μικρή γιατί
 σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα.

Χημεία Γ' Λυκείου

Παράδειγμα:

100 mL διαλύματος βάσης Β, άγνωστη συγκέντρωσης, ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1M. Η καμπύλη ογκομέτρησης φαίνεται στο διπλανό σχήμα.



- α. Πρόκειται για οξυμετρία ή αλκαλιμετρία;
- β. Η βάση Β είναι ισχυρή ή ασθενής;
- γ. Ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,2 - 10 είναι κατάλληλος για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης;
- δ. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλύματος της βάσης Β.
- ε. Αν η βάση Β είναι ασθενής, να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της βάσης Β.
- στ. Να υπολογιστεί η τιμή ω του pH του διαλύματος που θα έχει προκύψει όταν θα έχουν προστεθεί 50 mL πρότυπου διαλύματος HCl, δηλαδή το pH στο μέσο της ογκομέτρησης.

Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας στα ερωτήματα α, β και γ.

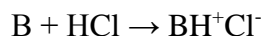
Δίνονται: $K_w = 10^{-14}$, $\log 2 = 0,3$

Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

Απαντήσεις:

α. Η ογκομέτρηση γίνεται με πρότυπο διάλυμα οξέος, άρα οξυμετρία.

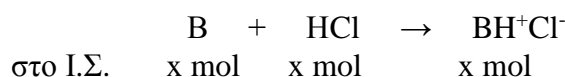
β. Κατά την ογκομέτρηση πραγματοποιείται η αντίδραση:



Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας BH^+Cl^- αφού η βάση Β και το HCl έχουν αντιδράσει πλήρως. Όπως προκύπτει από την καμπύλη ογκομέτρησης, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα είναι όξινο ($pH = 5$). Άρα το ιόν BH^+ αντιδρά με το νερό, επομένως η συζυγής του βάση Β είναι ασθενής.

γ. Στο ισοδύναμο σημείο $pH = 5$, άρα η φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,2 - 10 είναι ακατάλληλη.

δ. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:



Χημεία Γ' Λυκείου

Επομένως $n_B = n_{HCl} \Rightarrow c_B \cdot 0,1L = 0,1M \cdot 0,1L \Rightarrow c_B = 0,1M$

ε. Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας BH^+Cl^- με συγκέντρωση:

$$c_{BH^+Cl^-} = \frac{x}{V_{I.S.}} = \frac{0,1M \cdot 0,1L}{0,2L} = 0,05M$$

Επίσης $pH = 5$, άρα $[H_3O^+] = 10^{-5} M$. Το ιόν BH^+ αντιδρά με το H_2O :

	BH^+	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	B	$+$	H_3O^+
αρχ.	0,05				-		-
ιοντ.	10^{-5}				-		-
παρ.	-				10^{-5}		10^{-5}
Ι.Ι.	$0,05-10^{-5}$				10^{-5}		10^{-5}

$$K_a(BH^+) = \frac{(10^{-5})^2}{0,05-10^{-5}} = \frac{10^{-10}}{0,05} = 2 \cdot 10^{-9}$$

(προσέγγιση: $0,05-10^{-5} \approx 0,05$)

$$K_b(B) = \frac{K_w}{K_a(BH^+)} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{-6}$$

στ. $n_B = 0,1M \cdot 0,1L = 0,01mol$ και $n_{HCl} = 0,1M \cdot 0,05L = 0,005mol$

	B	$+$	HCl	\rightarrow	BH^+Cl^-
αρχ.	0,01		0,005		-
αντ.	0,005		0,005		-
παρ.	-		-		0,005
απομένουν:	0,005		-		0,005

Δηλαδή προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα B/BH^+ .

Οπότε, με εφαρμογή της εξίσωσης Henderson-Hasselbalch, έχουμε:

$$pH = pK_a(BH^+) + \log \frac{C_B}{C_{BH^+}} = pK_a(BH^+) + \log \frac{\frac{0,005mol}{0,15L}}{\frac{0,005mol}{0,15L}} \Rightarrow pH = pK_a(BH^+)$$

$$\text{Άρα } pH = -\log(2 \cdot 10^{-9}) = -\log 2 - \log 10^{-9} = -0,3 + 9 = 8,7$$

Επιμέλεια: Παναγιώτης Θεοδώρου
Χημικός