

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ¹

Θεωρητικό Μέρος

Ορισμένα ζεύγη οξέων και των αντιστοιχών βάσεων ή βάσεων και των αντιστοιχών οξέων έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH του διαλύματος σταθερό όταν σε αυτό προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα οξέος ή βάσης. Τα διαλύματα αυτά λέγονται ρυθμιστικά. Η ιδιότητα αυτή είναι συνέπεια της αρχής Le Chatelier και της επίδρασης κοινού ιόντος στην ισορροπία διάστασης ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι συστήματα

1. Ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης (HA/A⁻ π.χ. CH₃COOH/CH₃COO⁻)

$$\text{με } \text{pH} = \text{pK}_a + \log\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ (εξίσωση Henderson-Hasselbalch)} \quad (1)$$

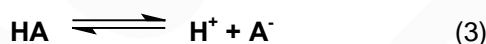
2. Ασθενούς βάσης και του συζυγούς οξέος (BOH/B⁺ π.χ. NH₃/NH₄⁺)

$$\text{με } \text{pOH} = \text{pK}_b + \log\frac{[\text{B}^+]}{[\text{BOH}]} \quad (2)$$

Ρύθμιση του pH ενός διαλύματος

Έστω ένα ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από το ασθενές οξύ HA και το άλας BA.

Η διάσταση του οξέος:



Το ανιόν A⁻ αντιδρά με το νερό:



Αν στο διάλυμα αυτό προστεθεί:

1. Οξύ, (δηλαδή ιόντα H⁺). Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία της αντίδρασης (3) θα μετατοπιστεί προς τα *αριστερά* με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητας A⁻ και ταυτόχρονη **αύξηση της ποσότητας του HA**. Η αύξηση όμως της ποσότητας HA θα έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της αντίδρασης (4) προς τα *αριστερά* με αποτέλεσμα την **αύξηση της ποσότητας A⁻**. Δηλαδή, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του HA αυξάνεται και η συγκέντρωση του A⁻ και ο λόγος [A⁻]/[HA] παραμένει πρακτικά σταθερός. Από την σχέση (1) προκύπτει ότι και το pH του διαλύματος παραμένει σταθερό.
2. Βάση, (δηλαδή ιόντα OH⁻). Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία της αντίδρασης (4) θα μετατοπιστεί προς τα *αριστερά* με αποτέλεσμα την μείωση της ποσότητας HA και **αύξηση της ποσότητας A⁻**. Η αύξηση του A⁻ θα έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση της αντίδρασης (3) προς τα *αριστερά* και κατά συνέπεια **η ποσότητα HA θα αυξηθεί**. Δηλαδή, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση του A⁻ αυξάνεται και η συγκέντρωση του HA και ο λόγος [A⁻]/[HA] παραμένει πρακτικά σταθερός. Από την σχέση (1) προκύπτει ότι και το pH του διαλύματος παραμένει σταθερό.

¹ Η αρχική μορφή της άσκησης συντάχτηκε από την Δρα Ραχήλ Αργυροπούλου

Ρυθμιστική ικανότητα

Ως ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος ορίζεται ο αριθμός των *moles* ενός ισχυρού οξέος ή μιας ισχυρής βάσης που όταν προστεθούν σε 1L ρυθμιστικού διαλύματος θα επιφέρουν αλλαγή στην τιμή του pH κατά 1 μονάδα. Η ρυθμιστική ικανότητα εξαρτάται όχι μόνο από την συνολική συγκέντρωση των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος αλλά και από τον **λόγο των συγκεντρώσεων του οξέος προς το συζυγές ανιόν**. Για να έχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα ο λόγος αυτός πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές 10/1 και 1/10. Το αντίστοιχο διάστημα των τιμών του pH είναι $pK_a - 1$ έως $pK_a + 1$. Σχηματικά:

1/10	1/1	10/1
$pH = pK_a - 1$	$pH = pK_a$	$pH = pK_a + 1$

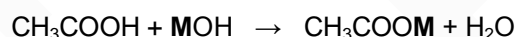
Για να είναι λειτουργικό ένα ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει οι σχέσεις των συγκεντρώσεων των συστατικών του να βρίσκονται εντός των παραπάνω ορίων.

Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων

Για την παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων με συγκεκριμένο pH, γίνεται ανάμειξη ζυγισμένων ποσοτήτων των συστατικών του διαλύματος και στην συνέχεια διαλύονται σε κατάλληλη ποσότητα νερού. Συνήθως οι τιμές pH που προκύπτουν δεν είναι οι ακριβώς αναμενόμενες και η διόρθωση των τιμών γίνεται με προσθήκη οξέος ή βάσης.

Παράδειγμα: Έστω ότι θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH/CH_3COOM (όπου M είναι ιόν μετάλλου Na^+ , K^+ , ιόν αμμωνίου NH_4^+ , κλπ). Το διάλυμα θα σχηματιστεί, παρασκευάζοντας το άλας μέσω της αντίδρασης του ασθενούς οξέος CH_3COOH με την ισχυρή βάση **MOH**. Εφόσον επιθυμούμε η βάση να αντιδράσει πλήρως για την παρασκευή του άλατος, θα πρέπει το CH_3COOH να βρίσκεται σε περίσσεια. Έστω ότι προσθέτουμε A mol CH_3COOH και B mol **MOH**.

Έχουμε:



Πριν την αντίδραση:	A mol	B mol	-	-
Μετά την αντίδραση :	(A-B) mol	-	B	B

Με τον τρόπο αυτό προκύπτει το ρυθμιστικό σύστημα CH_3COOH/CH_3COOM . Η ανάμειξη των συστατικών στις κατάλληλες αναλογίες θα δώσει την επιδιωκόμενη τιμή pH.

Κατά την παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων πρέπει να προσέχουμε τα εξής:

- Οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού πρέπει να είναι σχετικά υψηλές για να είναι μεγάλη η ρυθμιστική ικανότητα. (Συνήθως χρησιμοποιούμε συγκεντρώσεις 0,1M – 1M)
- Η επιλογή του οξέος γίνεται με το κριτήριο η K_a του οξέος ή K_b της βάσης να έχουν τιμή κοντά στο επιδιωκόμενο pH για να είναι μεγάλη η ρυθμιστική ικανότητα.
- Τα συστατικά του ρυθμιστικού δεν πρέπει να αντιδρούν με ενώσεις ή ιόντα του προς ρύθμιση διαλύματος. Αν π.χ. θέλουμε να ρυθμίσουμε το pH ενός διαλύματος που περιέχει ιόντα Ba δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα SO_4^{2-}/HSO_4^- , διότι θα προκύψει ίζημα $BaSO_4$, με συνέπεια την κατανάλωση ιόντων SO_4^{2-} και απενεργοποίηση του ρυθμιστικού διαλύματος.

Πειραματικό μέρος.

Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος και μέτρηση της ρυθμιστικής του ικανότητας.

Στο πείραμα θα παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ με $\text{pH} = 4.75$. Στην συνέχεια θα μελετηθεί η αλλαγή του pH του διαλύματος με προσθήκη οξέος, βάσης και νερού.

Σκεύη –Αντιδραστήρια

Ποτήρια ζέσεως των 100, 250 mL	π. CH_3COOH (~100%w/w, $d = 1.049 \text{ g/ml}$)
Ογκομετρικός κύλινδρος 100 mL	στερεό NaOH
Ογκομετρική φιάλη 100 mL	δ/μα HCl 2M
Πεχάμετρο.	δ/μα NaOH 1M

Σιφώνια

Δίνονται: $\text{pK}_a^{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4.75$, Ατομικά βάρη C:12, H:1, O:16, Na:23

Πορεία εργασίας

Αρχικά, βαθμονομείται το πεχάμετρο με τη βοήθεια standard διαλυμάτων σε τιμές pH 0 και 7.

1. Σε ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται 4g στερεού **NaOH**, τα οποία διαλύονται με 100 mL νερό. Το διάλυμα καυστικού νατρίου που προκύπτει (1M, διάλυμα **Δ1**) αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.
2. Στην ογκομετρική φιάλη 100 mL προστίθενται 30-40 mL νερό και 12 g (ή με σιφώνιο ισοδύναμος όγκος: 11.44 mL) από το π. **CH_3COOH** . Στη συνέχεια προστίθεται νερό μέχρι τη χαραγή. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζεται διάλυμα οξικού οξέος 2M (διάλυμα **Δ2**).
- 3 Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL αναμιγνύονται 40 mL από τα δυο διαλύματα και το μίγμα φέρεται σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα που προκύπτει (**Δ3**) είναι το ρυθμιστικό διάλυμα.
4. Μετράται το pH του Δ3 με τη βοήθεια του πεχαμέτρου.
5. Σε 3 ποτήρια ζέσεως μεταγγίζονται από 20 mL του Δ3.
6. Στο 1^ο ποτήρι προστίθενται 2 mL NaOH 1M και μετράται το pH του διαλύματος (**Δ4**) που προκύπτει
7. Στο 2^ο ποτήρι προστίθενται 1 mL HCl 2M και μετράται το pH του διαλύματος (**Δ5**) που προκύπτει
8. Στο 3^ο ποτήρι προστίθενται 2 mL νερό και μετράται το pH του διαλύματος (**Δ6**) που προκύπτει.

Ζητείται: (α) Να υπολογιστεί με τη βοήθεια της εξίσωσης (1) το *θεωρητικά αναμενόμενο* pH του **Δ3**, και να συγκριθεί η τιμή του με εκείνη που προέκυψε *πειραματικά*.

(β) εκτιμήστε την μεταβολή της πειραματικής του pH στα διαλύματα Δ4, Δ5, και Δ6 σε σχέση με εκείνη του Δ3.

Ερωτήσεις:

1. Ποιο θα ήταν το αναμενόμενο pH ρυθμιστικού διαλύματος που προκύπτει από ανάμιξη 40 mL διαλύματος CH_3COOH 2M και 40 mL διαλύματος NaOH 0.5M.
2. Να υπολογιστεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που προκύπτει από ανάμιξη διαλ. NH_3 0.1M και διαλ. NH_4Cl 0.15 M
3. Το pH του αίματος διατηρείται σταθερό με τη χρήση ρυθμιστικού διαλύματος που προέρχεται από το μεταφερόμενο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το οποίο σε υδατικό περιβάλλον απαντάται με τη μορφή του ανθρακικού οξέος (H_2CO_3) του συζυγούς του ανιόντος HCO_3^- . Στο αίμα, οι συγκεντρώσεις του H_2CO_3 και του HCO_3^- είναι 0.0025 M και 0.025 M αντίστοιχα. Να υπολογιστεί το αναμενόμενο pH του αίματος.

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}