

Εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημείας

Εργαστηριακή Άσκηση 4: Ρυθμιστικά διαλύματα

Ματιάδης Δημήτρης
Χημικός

Η παρουσίαση που ακολουθεί προορίζεται για συμπληρωματικό ενημερωτικό υλικό των φοιτητών που παρακολούθησαν το εργαστήριο.

Οι εικόνες, η ύλη και το υλικό δεν είναι στο σύνολό τους πρωτότυπα και βασίζονται στις σημειώσεις και σε αρχεία που είναι ανεβασμένα στο eclass του μαθήματος και/ή στο διαδίκτυο.

Στόχοι εργαστηριακής άσκησης

Μετά την ολοκλήρωση του μαθήματος θα είστε σε θέση να γνωρίζετε:

- ✓ Ποια διαλύματα ονομάζονται ρυθμιστικά
- ✓ Πώς παρασκευάζουμε σωστά ένα ρυθμιστικό διάλυμα
- ✓ Ποιες είναι οι ιδιότητές τους
- ✓ Γιατί και πού χρειαζόμαστε τα ρυθμιστικά διαλύματα (εφαρμογές)
- ✓ Πώς να χρησιμοποιείτε το pH-μετρο για την ακριβή μέτρηση του pH



* Η παρουσίαση βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στο αρχείο PowerPoint που μπορείτε να βρείτε στο e-class και σας προτείνω να δείτε και εκείνο για επιπλέον στοιχεία και παραδείγματα

Εισαγωγή - Ιδιότητες

Ρυθμιστικά καλούνται τα διαλύματα (pH-buffer ή buffer solutions), που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, όταν:

- ✓ Προστίθενται σε αυτά μικρές, αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων
- ✓ Αραιώνονται (εντός ορίων)

Εισαγωγή - Εφαρμογές

- Στους περισσότερους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας και στους ζωντανούς οργανισμούς
- **Σωστή λειτουργία ενζύμων** και άλλες αντιδράσεις και διεργασίες μέσα στο κύτταρο: πχ στο πλάσμα του αίματος υπάρχει H_2CO_3 και όξινο ανθρακικό ανιόν HCO_3^- που διατηρεί το pH 7.35-7.45.
- **Βιοχημεία, Ιατρική, Φαρμακευτική:** Πολλά φάρμακα δρουν ρυθμιστικά για την αντιμετώπιση πεπτικών διαταραχών ή λειτουργούν σε συγκεκριμένο εύρος pH.
- **Βιομηχανία:** Πολλές διεργασίες γίνονται σε καθορισμένο pH (κόστος, απόδοση, χρόνος, καθαρότητα)
- **Αναλυτική Χημεία:** Ρυθμιστικά διαλύματα για βαθμονόμηση, ποσοτικές αναλύσεις κλπ

Σύσταση ρυθμιστικού διαλύματος

- Αποτελούνται από ένα **ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση** (από το άλας του) (**HA/A⁻**):



- Ή από μία **ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ** (από το άλας της) (**B/BH⁺**):



- Το ασθενές οξύ (βάση) και η συζυγής του βάση (οξύ) πρέπει να βρίσκονται σε **παραπλήσιες συγκεντρώσεις**
- Η δράση τους σχετίζεται με την **επίδραση του κοινού ιόντος**

Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

- Έστω ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA και το άλας του MA.

Το οξύ διίσταται μερικώς, ενώ το αλάτι πλήρως. Έχουμε:



Σταθερά ιοντισμού: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ \Rightarrow $[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$ \Rightarrow (λογαριθμίζοντας)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\beta\alpha\sigma}}{C_{\text{o}\xi}}$$

(εξίσωση Henderson-Hasselbalch)

Ισχύει όταν

$$C_{\text{o}\xi} \approx [\text{HA}]_{\text{αρχ}}$$
$$C_{\beta\alpha\sigma} \approx [\text{A}^-]_{\text{αρχ}}$$

Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

Οξεία:

$$\text{Σταθερά ιοντισμού: } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H^+] = K_a \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{βασ}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βασ}}}{C_{\text{οξ}}} \quad (\text{εξίσωση Henderson-Hasselbalch})$$

Αντίστοιχα για τις **βάσεις**:

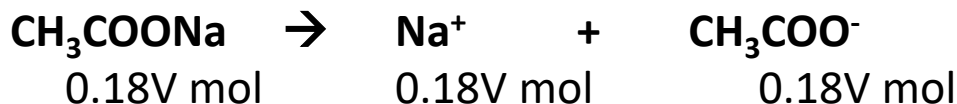
$$[OH^-] = K_b \frac{C_{\text{βασ}}}{C_{\text{οξ}}} \quad \text{και}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{βασ}}} \quad (\text{εξίσωση Henderson-Hasselbalch})$$

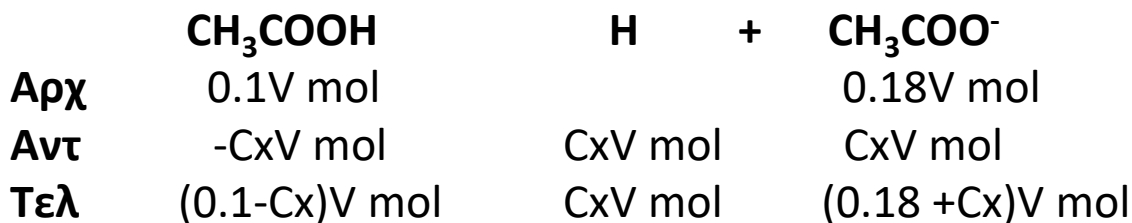
Παράδειγμα κατανόησης

- Να υπολογισθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει CH_3COOH 0.1 M και CH_3COONa 0.18 M. Δίνονται (για το CH_3COOH): $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ και $\text{p}K_a = 4.75$

Πρώτα έχουμε την πλήρη διάσταση του άλατος:



Και τη μερική διάσταση του CH_3COOH



Με εφαρμογή της σταθεράς ιοντισμού:

$$K_a = \frac{Cx(0.18+Cx)}{0.1 - Cx} \Rightarrow$$

$$K_a \approx \frac{0.18Cx}{0.1} \Rightarrow Cx = K_a/1.8 = 10^{-5} \text{ M}$$

Άρα $\text{pH} = 5$

Εναλλακτικά, με εφαρμογή της εξ. HH

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βασ}}}{C_{\text{οξ}}} = 4.75 + \log 1.8 = 4.75 + 0.25 = 5$$

Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος

- Με ανάμιξη ασθενούς οξέος με τη συζυγή του βάση
- Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση (πχ προσθήκη NaOH σε διάλυμα CH₃COOH)
- Προϋπόθεση: $n_{\text{NaOH}} < n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$
- Τα διαλύματα δε θα πρέπει να είναι πολύ αραιά, ώστε το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα (ο αριθμός των mol ισχυρού οξέος ή βάσης που χρειάζεται 1 L του ρυθμιστικού για να μεταβληθεί το pH του κατά μία μονάδα)
- Ισχύουν οι αντίστοιχες προϋποθέσεις και για ρυθμιστικά διαλύματα ασθενών βάσεων με τα συζυγή του οξέα

Ιδιότητες ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Αραίωση

Έστω ότι έχουμε το ρυθμιστικό διάλυμα HA C_1 M και MA C_2 M

Ισχύει από την εξίσωση H-H:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\beta\alpha\sigma}}{C_{\alpha\xi}} \quad (1)$$

Αν αραιώσουμε 10 φορές με νερό, θα έχουμε $C'_{\beta\alpha\sigma} = C_{\beta\alpha\sigma}/10$ και

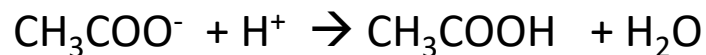
$$C'_{\alpha\xi} = C_{\alpha\xi}/10$$

$$\text{Στη σχέση (1): } \text{pH}' = \text{pK}_a + \log \frac{C'_{\beta\alpha\sigma}}{C'_{\alpha\xi}} = \text{pK}_a + \log \frac{0.1C_{\beta\alpha\sigma}}{0.1C_{\alpha\xi}} = \text{pH}$$

- Άρα παραμένει αμετάβλητο **αν ακολουθηθούν οι προϋποθέσεις** που έχουν αναφερθεί
- Όταν με συνεχή αραίωση φτάσουμε στο σημείο να μην ισχύουν οι προϋποθέσεις, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα

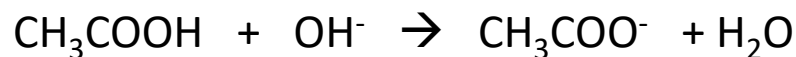
Ιδιότητες ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Προσθήκη μικρής, αλλά υπολογίσιμης ποσότητας ισχυρού οξέος σε ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$
- Αν προσθέσουμε ισχυρό οξύ, τα κατιόντα H^+ του οξέος αντιδρούν αμέσως με τη συζυγή βάση κατά την αντίδραση



Άρα εξουδετερώνονται και το **pH παραμένει πρακτικά σταθερό**

- Αν προσθέσουμε ισχυρή βάση, τα ανιόντα OH^- της βάσης αντιδρούν αμέσως με το οξύ CH_3COOH κατά την αντίδραση



Άρα εξουδετερώνονται και το **pH παραμένει πρακτικά σταθερό**

- Υπό την προϋπόθεση ότι η ποσότητα που θα προστεθεί θα πρέπει να είναι **σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες του οξέος ή της συζυγούς βάσης (ρυθμιστική ικανότητα)**

Ιδιότητες ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Προσθήκη μικρής, αλλά υπολογίσιμης ποσότητας ισχυρού οξέος (Άσκηση από φυλλάδιο – eclass) και σύγκριση με (όχι ρυθμιστικό) διάλυμα οξέος.

Σε 100 ml διαλύματος Α που περιέχει HF 1 M και NaF 0,5 M προσθέτουμε 0,001 mol HCl και παίρνουμε διάλυμα Β. Να βρεθεί η συγκέντρωση H_3O^+ στο Α και στο Β και να συγκριθούν μεταξύ τους. Δίνεται $K_{a_{HF}} = 10^{-4}$.

Βρίσκουμε πρώτα το pH του διαλύματος και τη συγκέντρωση του $[H^+]$.

Από την εξίσωση H-H, έχουμε: $[H^+] = K_a \frac{C_{οξ}}{C_{βασ}} = 10^{-4} * \frac{1}{0.5} = 2 * 10^{-4} M$ και

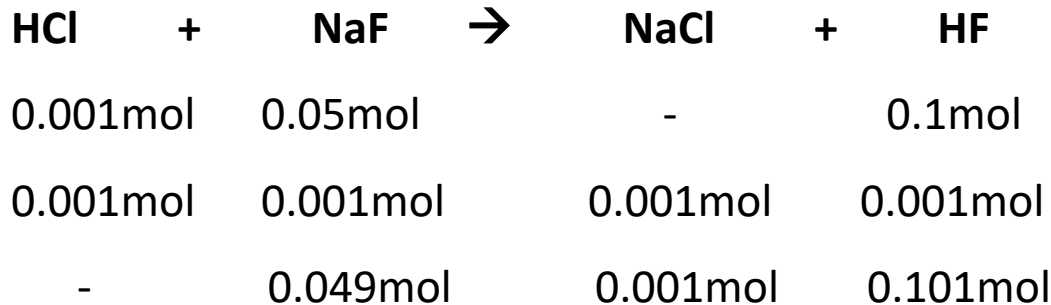
$$pH = pK_a + \log \frac{C_{βασ}}{C_{οξ}} = 3.70$$

Ιδιότητες ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Προσθήκη μικρής, αλλά υπολογίσιμης ποσότητας ισχυρού οξέος (Άσκηση από φυλλάδιο – eclass) και σύγκριση με (όχι ρυθμιστικό) διάλυμα οξέος.

Σε 100 ml διαλύματος Α που περιέχει HF 1 M και NaF 0,5 M προσθέτουμε 0,001 mol HCl και παίρνουμε διάλυμα Β. Να βρεθεί η συγκέντρωση H_3O^+ στο Α και στο Β και να συγκριθούν μεταξύ τους. Δίνεται $K_{a\text{ HF}} = 10^{-4}$.

- Αμέσως πραγματοποιείται η αντίδραση εξουδετέρωσης



$$C_{\text{HF}} = \frac{1.01 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 1.01 \text{ M}$$

$$C_{\text{NaF}} = \frac{0.049 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 0.49 \text{ M}$$

Αντίστοιχα, από την εξίσωση H-H, θα έχουμε: $[H^+] = K_a \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{βασ}}} = 10^{-4} * \frac{1.01}{0.49} = 2.06 * 10^{-4} \text{ M}$ και

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βασ}}}{C_{\text{οξ}}} = 3.69$$

- Άρα το pH μειώθηκε μόνο κατά 0.01 και η συγκέντρωση $[H^+]$ αυξήθηκε κατά μόλις 3%.

Ιδιότητες ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Προσθήκη μικρής, αλλά υπολογίσιμης ποσότητας ισχυρού οξέος (Άσκηση από φυλλάδιο – eclass) και σύγκριση με (όχι ρυθμιστικό) διάλυμα οξέος.

Αν προσθέσουμε ίδια ποσότητα HCl (0.001 mol), ποια είναι η συγκέντρωση του H⁺ στο διάλυμα πριν και μετά την προσθήκη και ποιο το pH. Συγκρίνετε με την περίπτωση του ρυθμιστικού διαλύματος

Αρχικά έχουμε – λόγω του αυτοϊοντισμού του νερού: $[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$ και **pH = 7**

Με την προσθήκη του οξέος, έχουμε **πλήρη ιοντισμό** του HCl:



Άρα, θα ισχύει: $[H^+] = \frac{n}{V} = \frac{10^{-3} \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M}$ και **pH = 2**

- Επομένως, το pH μειώθηκε κατά 5 μονάδες και η συγκέντρωση του [H⁺] αυξήθηκε κατά 100000 φορές!