**Ρυθμιστικά Διαλύματα**

**Ρυθμιστικά λέγονται τα διαλύματα τα οποία έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH τους σχετικά σταθερό αν σε αυτά προστεθεί μικρή αλλά σημαντική ποσότητα ενός οξέος ή μιας βάσης ή όταν αραιώνονται με σημαντική ποσότητα διαλύτη.**

Αυτό είναι δυνατό αν συνυπάρχουν στο διάλυμα δύο συζυγείς **ασθενείς** ηλεκτρολύτες, π.χ. ΗF και F-, NH3 και ΝΗ4+, HCOOH και ΗCOO-, HSO4- και SO­42-. Σε αυτές τις περιπτώσεις αν προσθέσουμε ένα οξύ θα εξουδετερωθεί από την βάση και θα μετατραπεί στο συζυγές οξύ της, ενώ αν προσθέσουμε βάση θα εξουδετερωθεί από το οξύ και θα μετατραπεί στη συζυγή βάση. Επειδή και οι δυο μορφές είναι ασθενείς και συνδέονται μέσω ιοντικής ισορροπίας η μεταβολή στα H3O+ και τα ΟΗ- είναι ελάχιστη και το pH παραμένει πρακτικά σταθερό. Τα διαλύματα στα οποία η αναλογία των δυο συζυγών μορφών είναι 1:1 έχουν τη μέγιστη ρυθμιστική ικανότητα και θεωρουμε ότι διατηρούν την ρυθμιστική τους ιδιότητα μέχρι αναλογία 10:1.

Π.χ. σε ένα Ρυθμιστικό Διάλυμα HCN/NaCN με συγκεντρώσεις Cοξ και Cβ αντίστοιχα συνυπάρχει το HCN (Cοξ) και το CN- (Cβ) και συνδέονται μέσω της ισορροπίας:

HCN + H2O ⇌ CN- + H3O+ (1)

Αν γίνει προσθήκη ΗCl τότε: ΗCl + CN- ⟶ Cl- + HCN

Aν γίνει προσθήκη ΝaOH τότε: ΝaOH + HCN ⟶ Na+ + CN- + H2O

Kαι στις δυο περιπτώσεις δεν παράγονται H3O+ ή ΟΗ- από την αντίδραση, παρά μόνο από τη μετατόπιση της αρχικής ισορροπίας (1). Επειδή όμως τόσο το ΗCN έχει μικρή Ka όσο και το CN- μικρή Kb, η ποσότητα τους είναι πολύ μικρή και το pH παραμένει σχεδόν ίδιο.

Από την παραπάνω εξίσωση επίσης προκύπτει ότι:

ΗCN    +    Η2Ο    ⇌     Η3Ο+    +    CN-

 Ι.Ι.  Cοξ                                 x               Cβ

   Ka= x · Cβ / Cοξ ⟶ x = Ka · Cοξ / Cβ ⟶ **[H3O+] = Ka · Cοξ / C­β (2)**

Παρατηρούμε ότι σε περίπτωση αραίωσης τα Cοξ και Cβ μεταβάλλονται με τον ίδιο τρόπο, οπότε ο λόγος Cοξ / C­β παραμένει σταθερός, άρα και το pH. Αυτό βέβαια ισχύει μέχρι κάποια αραίωση καθώς από ένα σημείο και μετά δεν θα ισχύουν οι προσεγγίσεις που κάναμε.

Με λογαρίθμηση η **(2)** γίνεται:  **pH = pKa + log** $\frac{Cβ}{Cοξ}$ **Εξίσωση Hendelson-Hasselbach**

Όταν σε ένα διάλυμα συνυπάρχουν ένα ασθενές οξύ και η συζυγής του βάση σε σημαντικές συγκεντρώσεις και τα δυο το διάλυμα είναι Ρυθμιστικό και το pH υπολογίζεται από τον παραπάνω τύπο. Στα ρυθμιστικά διαλύματα μέγιστης ρυθμιστικής ικανότητας που ισχύει Cοξ = Cβ ο λόγος log $\frac{Cβ}{Cοξ}$ = 0 και ισχύει pH = pKa.

Αν μελετήσουμε ένα ρυθμιστικό σύστημα από την πλευρά της βάσης θα καταλήξουμε στην αντίστοιχη μορφή της εξισωσης: **pΟH = pKb + log** $\frac{Coξ}{Cβ}$ **.**

**Παράδειγμα**

Να υπολογιστεί το pH διαλύματος ΝΗ3/ΝΗ4Br 0,1M. Δίνεται η KbNH3 ­­=10-5 και η Kw=10-14

To NH4Br είναι ιοντική ένωση και διήσταται: ΝΗ4Br ⟶ ΝΗ4+ + Br-

 Αρχ. 0,1Μ - -

 Τελ. - 0,1Μ 0,1Μ

Το Br- δεν αντιδρά με το νερό ως συζυγής βάση του ισχυρού οξέος ΗBr.

Στο διάλυμα υπάρχουν επίσης τα ΝΗ3 και ΝΗ4+ σε συγκέντρωση 0,1Μ και τα δυο. Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό και ισχύει η εξίσωση H.H. Η Ka του ΝΗ4+ (το οξύ του ζεύγους) βρίσκεται από την Kb της συζυγούς βάσης ΝΗ3 μέσω της Kw και είναι 10-9.

pH = pKaΝΗ4+ + ~~log~~ $\frac{Cβ}{Cοξ}$ ⟶ pH = -log KaΝΗ4+ = -log10-9 = 9

**Παρασκευή Ρυθμιστικού Διαλύματος**

Σχεδόν πάντα φροντίζουμε σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οι δυο συζυγείς μορφές να είναι σε αναλογία 1:1 ώστε το pH να είναι ρυθμισμένο στην τιμή pH=pKa, και το διάλυμα να έχει τη βέλτιστη ρυθμιστική ικανότητα (εξίσου προστετευμένο από προσθήκη οξέος και βάσης). Κάτι τέτοιο δεν είναι κανόνας βέβαια, αλλά προτιμάται ως η ιδανική περίπτωση. Με δεδομένο ότι στο διάλυμα πρέπει να υπάρχουν οι δυο μορφές ενός συζυγούς ζεύγους ασθενών ηλεκτρολυτών, υπάρχουν τρεις τρόποι για την παρασκευή του:

**Α. Με ανάμιξη ουσιών που είναι ή περιέχουν τις δυο αυτές μορφές (ιδανικά σε αναλογία 1:1)**

Π.χ. ανάμιξη CH3COOH και CH3COONa (που διήσταται προς CH3COO-)

 ανάμιξη ΝΗ3 και ΝΗ4Br (που διήσταται προς NH4+)

 ανάμιξη ΝaH2PO­4 (που διήσταται προς H2PO­4-) και Νa2HPO­4 (που διήσταται προς HPO­4-2)

 ανάμιξη ΝaΗCO­3 (που διήσταται προς HCO­3-) και Νa2CO­3 (που διήσταται προς CO­3-2)

**B. Με ανάμιξη της όξινης μορφής με ισχυρή βάση (ιδανικά σε αναλογία 2:1)**

Π.χ. ανάμιξη CH3COOH και NaΟΗ (που αντιδρά μετατρέποντας το μισό οξύ σε CH3COO-)

 ανάμιξη NH4Cl και NaΟΗ (που αντιδρά μετατρέποντας το μισό NH4+ σε ΝΗ3)

 ανάμιξη ΝaH2PO­4 (που διήσταται προς H2PO­4-) και NaOH (που αντιδρά μετατρέποντας το μισό H2PO­4- σε HPO­4-2)

ανάμιξη ΝaΗCO­3 (που διήσταται προς HCO­3-) και NaOH (που αντιδρά μετατρέποντας το μισό HCO­3- σε CO­3-2)

**Γ. Με ανάμιξη της βασικής μορφής με ισχυρό οξύ (ιδανικά σε αναλογία 2:1)**

Π.χ. ανάμιξη CH3COONaκαι ΗCl (που αντιδρά μετατρέποντας το μισό CH3COO- σε CH3COOH)

 ανάμιξη ΝΗ3 και ΗCl (που αντιδρά μετατρέποντας τη μισή βάση σε NH4+)

 ανάμιξη Νa2HPO­4 (που διήσταται προς H2PO­4-) και HCl (που αντιδρά μετατρέποντας το μισό HPO­4-2 σε H2PO­4-)

ανάμιξη Νa2CO­3 (που διήσταται προς CO­3-2) και HCl (που αντιδρά μετατρέποντας το μισό CO­3-2 σε HCO­3-)

Μια σημαντική παρατήρηση που πρέπει να μην ξεχνάμε όταν έχουμε προσθήκη βάσης σε διάλυμα με περισσότερα του ενός οξέα, αυτή θα αντιδράσει πρώτα με το ισχυρότερο από αυτά και αν είναι σε περίσσεια θα αρχίσει να αντιδρά με το επόμενο σε ισχύ. Το ίδιο ισχύει κατά την προσθήκη οξέος σε διάλυμα με πολλές βάσεις, αντιδρά με την ισχυρότερη κατά προτεραιότητα.

**Παράδειγμα:**

Σε 400ml διαλύματος H2SO3 0,25Μ (διπρωτικό οξύ με pKa1 = 1,9 και pKa2 = 7,2) γίνεται προσθήκη 100ml δ/τος ΝaOH 1,5M, οπότε προκύπτει το διάλυμα Α. Το Α στη συνέχεια αραιώνεται σε 10πλάσιο όγκο και προκύπτει το δ/μα Β. Να υπολογιστεί το pH των Α και Β.

Λύση:

Υπολογίζουμε τα mol για τα αρχικά διαλύματα:

nH2SO3 = 0,4 x 0,25 = 0,1 mol nNaOH = 0,1 x 1,5 = 0,15 mol

Οι ουσίες αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:

H2SO3 + ΝaΟΗ ⟶ Νa+ + HSO3-  + H2O

 Aρχ. 0,1mol 0,15mol - -

 Aντ./Παρ. -0,1mol -0,1mol +0,1mol +0,1mol

 Tελ. - 0,05mol 0,1mol 0,1mol

Και στη συνέχεια:

HSO3- + ΝaΟΗ ⟶ Νa+ + SO3-2  + H2O

 Aρχ. 0,1mol 0,05mol 0,1mol -

 Aντ./Παρ. -0,05mol -0,05mol +0,05mol +0,05mol

 Tελ**. 0,05mol** - 0,15mol **0,05mol**

Vτελ=500ml : = 0,1Μ =0,1Μ

Στο διάλυμα μας υπάρχει το συζυγές ζεύγος HSO3- και SO3-2 σε σημαντική συγκέντρωση (0,1Μ το καθένα), επομένος το διάλυμα είναι ρυθμιστικό. Οπότε από την εξίσωση Hendelson – Hasselbach και καθώς οι συγκεντρώσεις είναι ίσες, ισχύει: pH = pKa2 εφόσον στο ζεύγος το οξύ είναι το HSO3- άρα pHΑ = 7,2.

Καθώς το διάλυμα είναι ρυθμιστικό, κατά την αραίωση το pH δεν μεταβάλλεται (απαιτείται πολύ μεγαλύτερη αραίωση) οπότε και pHB = 7,2.

**ΑΣΚΗΣΕΙΣ**

1. Πόσα g HΝΟ3 πρέπει να προσθέσουμε σε 200mL δ/τος CH3NH2 0,01M ώστε να προκύψει διάλυμα με pH=10. Δίνεται η Κb CH3NH2 = 10-4, κατά την προσθήκη δεν μεταβάλεται ο όγκος του διαλύματος και η θερμοκρασία είναι 25◦C.

2. Mε ποια αναλογία πρέπει να αναμίξουμε διάλυμα HCOOH 0,1M με διάλυμα ΚΟΗ 1Μ ώστε να προκύψει διάλυμα με pH=4. Δίνεται η Κa HCOOH = 10-4 και η θερμοκρασία είναι 25◦C.

3. Στο εργαστήριο διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα:

α. HCOOH 0,2M β. CH3CH2COOH 0,5M γ. HCN 0,2M δ. ΗΝΟ3 0,1Μ

ε. NH3 0,4M στ. ΚΟΗ 0,2Μ ζ. CH3NH2 0,6M η. ΝaCN 0,1M

θ. ΝΗ4Ι 0,1Μ ι. CH3NH3Br 0,2M

pKaHCOOH = 3,75, pKaCH3CH2COOH = 4,9, pKaHCN = 9,2, pKbNH3 = 4,8, pKbCH3NH2 = 3,3

Nα βρείτε όλους τους δυνατούς συνδυασμούς διαλυμάτων καθώς και σε ποια αναλογία πρέπει να τα αναμίξουμε ώστε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικά διαλύματα με τις παρακάτω τιμές pH: i) pH = 3,75 ii) pH = 4,9 iii) pH = 9,2 iv) pH = 10,7