

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

“Ρυθμιστικά” είναι τα διαλύματα που **το pH** τους παραμένει πρακτικά **σταθερό** όταν:

α.....προσθεθεί σε αυτά μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης, ή

β.....όταν αραιωθούν μέσα σε κάποια όρια.

Τα Ρ. Δ. περιέχουν ένα **σύστημα ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης** με παραπλήσιες συγκεντρώσεις π.χ. **HA & A⁻** ή **B & BH⁺**



ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Πως λειτουργούν τα Ρυθμιστικά Διαλύματα ;

Με προσθήκη ισχυρού οξέος, **άρα H_3O^+** ή

Με προσθήκη ισχυρής βάσης, **άρα OH^-** , σε ένα **P. Δ.**



Για να είναι αποτελεσματικά τα P. Δ. οι συγκεντρώσεις $\text{C}_{\text{οξ.}}$ & $\text{C}_{\text{β.}}$ πρέπει να είναι σχετικά υψηλές, από **0,1M** έως **1M**

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Συνήθως τα **P. Δ.** περιέχουν ένα **ΑΣΘΕΝΕΣ ΟΞΥ** και ένα **ΑΛΑΣ** ισχυρής βάσης **ΑΥΤΟΥ** . . . ή
μια **ΑΣΘΕΝΗ ΒΑΣΗ** και κάποιο **ΑΛΑΣ** ισχυρού οξέος **ΑΥΤΗΣ**

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ :



Σε κάθε P. Δ. ΥΠΑΡΧΕΙ Ε. Κ. Ι. – το αντίθετο όμως
δεν ισχύει υποχρεωτικά
(δεν είναι όλα τα διαλύματα με κοινό ιόν και P. Δ.)

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Παραδείγματα Ρυθμιστικών Διαλυμάτων

Υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,5M & CH_3COONa 0,5M

Περιέχει CH_3COOH & CH_3COO^-

Υδατικό διάλυμα NH_3 0,25M & NH_4Cl 0,5M

Περιέχει NH_3 & NH_4^+

Υδατικό διάλυμα NaH_2PO_4 0,2M & Na_2HPO_4 0,4M

Περιέχει H_2PO_4^- & HPO_4^{2-}

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΠΡΟΣΟΧΗ !!! ΔΕΝ είναι Ρ. Δ. ένα υδατικό διάλυμα 0,1M NH_4Cl & 0,1M HCl διότι περιέχει μεν κοινό ιόν H_3O^+ αλλά όχι και συζυγές ζεύγος οξέος & βάσης !

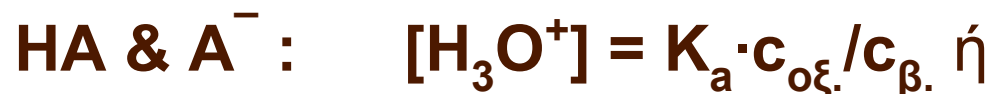
ΕΡΩΤΗΣΗ - Είναι ρυθμιστικό ένα υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος αφού σε αυτό συνυπάρχει το συζυγές ζεύγος ασθενούς οξέος & βάσης ; πχ HA & A^- ;

ΟΧΙ - ΔΕΝ είναι ρυθμιστικό διότι η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης (πχ $[\text{A}^-]$) είναι κατά πολύ μικρότερη της συγκέντρωσης του συζυγούς της οξέος (δηλ. $[\text{HA}]$).

Το συζυγές ζεύγος Οξέος-Βάσης σε ένα Ρ. Δ. προέρχεται από την διάσταση ή τον ιοντισμό **ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ** ηλεκτρολυτών.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Η Εξίσωση Henderson-Hasselbalch για τα ρυθμιστικά διαλύματα :



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(c_{\beta.} / c_{\text{oξ.}}) \quad \text{και αντίστοιχα}$$



$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log(c_{\text{oξ.}} / c_{\beta.})$$

Οι παραπάνω εξισώσεις ισχύουν **ΜΟΝΟΝ** όταν επιτρέπονται οι
“γνωστές προσεγγίσεις”

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Πώς προκύπτει η εξίσωση *Henderson-Hasselbalch* για τα ρυθμιστικά διαλύματα;

Έστω Ρ. Δ. που περιέχει τα συζυγή **HA** & **A⁻** τα οποία προκύπτουν με ανάμιξη διαλύματος **HA** με άλλο διάλυμα **NaA** με **c^{*}_{οξ}** και **c^{*}_β** αντίστοιχα. Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε :

HA + **H₂O** $\leftrightarrow$ **A⁻** + **H₃O⁺** από το όξινο διάλυμα και . . .

NaA (aq) $\rightarrow$ **Na⁺** + **A⁻** από το διάλυμα άλατος (ΕΚΙ από το **A⁻**)

Και στο τελικό διάλυμα θα υπάρχουν το κοινό ιόν **A⁻** καθώς επίσης και ιόντα **HA** σε ισορροπία. **Προσοχή !**

Η σταθερά ιοντισμού **K_a** **ΔΕΝ** είναι ανεξάρτητη από την **K_b**
(ας θυμηθούμε τη σχέση **K_a · K_b = K_w** που ισχύει για συζυγές ζεύγος οξέος-βάσης)

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

. . . Αν το οξύ ιοντίζεται κατά xM , θα έχουμε στη θέση ισορροπίας στο τελικό διάλυμα το οξύ και την συζυγή του βάση με συγκεντρώσεις:

$$[HA] = c_{ox} - x, [A^-] = c_{\beta} + x \text{ (ΕΚΙ) και } [H_3O^+] = x$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση της σταθεράς ιοντισμού

$$K_a = x \cdot (c_{\beta} + x) / c_{ox} - x$$

και εφαρμόζοντας τις “γνωστές προσεγγίσεις” προκύπτει :

$$K_a = x \cdot c_{\beta} / c_{ox} \text{ «---» } x = K_a \cdot c_{ox} / c_{\beta} = [H_3O^+]$$

Επομένως το pH δίδεται από την εξίσωση:

$$pH = pK_a + \log(c_{\beta} / c_{ox})$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Όταν τα Ρ. Δ. *Αραιώνονται*, ο λόγος των συγκεντρώσεων οξέος/βάσης ($c_{\text{οξ.}}/c_{\text{β.}}$) παραμένει **ΣΤΑΘΕΡΟΣ** και για τον λόγο αυτό το **pH** του διαλύματος παραμένει **ΣΤΑΘΕΡΟ**.

Συνήθως ο λόγος $c_{\text{οξ.}}/c_{\text{β.}}$ κυμαίνεται από **1 : 10** μέχρι **10 : 1**

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Τα ρυθμιστικά διαλύματα μπορεί να παρασκευαστούν με τους εξής τρόπους:

1. Την **ανάμιξη** των δύο συστατικών όπως πχ ανάμιξη CH_3COOH και CH_3COONa
2. Την **μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος** από ισχυρή βάση πχ CH_3COOH με NaOH^* και
3. Την **μερική εξουδετέρωση ασθενούς βάσης** από ισχυρό οξύ πχ CH_3COONa με HCl^{**} .

* ο αριθμός των mol της βάσης μικρότερος από αυτό του ασθενούς οξέος

** ο αριθμός των mol του ασθενούς οξέος μικρότερος από αυτό της βάσης

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Τυπικά παραδείγματα ΑΣΚΗΣΕΩΝ

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Άσκηση 1η

Παρασκευάζουμε διάλυμα Y1, προσθέτοντας 8g σκόνης NaOH (δίνεται η $M_r(\text{NaOH}): 40$), σε 1L απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, προσθέτουμε στο διάλυμα Y1, 1L ενός άλλου διαλύματος HCl (διάλυμα Y2) με συγκέντρωση $C_2=0,4\text{M}$.

α. Να υπολογίσετε το pH των διαλυμάτων Y1, Y2 και του τελικού διαλύματος Y3 που προέκυψε.

β. Αν αντί του διαλύματος Y2, στο αρχικό διάλυμα Y1 προσθέσουμε ένα άλλο διάλυμα HF, το Y4, 1L ίσης συγκέντρωσης με το Y2, (δηλ. $C_4=0,4\text{M}$), ποιο θα είναι το pH του διαλύματος Y5 που θα προκύψει; (η $K_{a(\text{HF})}=10^{-5}$). γ) Να συγκρίνετε το pH των δύο τελικών διαλυμάτων Y3 και Y5.

Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα είναι σε $\theta=25^\circ\text{C}$ οπότε η $K_w=10^{-14}$.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Άσκηση 2η

Ποιος όγκος αερίου υδροχλωρίου μετρημένος σε STP πρέπει να προστεθεί για να αντιδράσει, σε 1L υδατικό διάλυμα Y1 ασθενούς βάσης με $K_b=10^{-8}$, συγκέντρωσης 1M, ούτως ώστε το διάλυμα Y2 που θα προκύψει να έχει $pH=5$;

Σημείωση: η προσθήκη αερίου σε διάλυμα δεν αλλάζει τον όγκο του διαλύματος.

Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα είναι σε $\theta=25^{\circ}C$ οπότε η $K_w=10^{-14}$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Άσκηση 3η

Υδατικό διάλυμα χλωριούχου αμμωνίου έχει συγκέντρωση $C = 0,1 \text{ M}$ και $\text{pH} = 5$.

α. να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_b της αμμωνίας,
β. να υπολογιστεί πόσα mol στερεού NaOH πρέπει να διαλυθούν σε 2 L του διαλύματος ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 2 L με $\text{pH} = 9$.

Δίδονται:

όλα τα διαλύματα είναι σε θερμοκρασία 25°C και για το νερό $K_w = 10^{-14}$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Άσκηση 4η

- α. Με ποιά αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος (CH_3COOH) συγκέντρωσης 0,1 M και υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0,2 M ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με $\text{pH} = 5$;
- β. δύο (2) λίτρα από το παραπάνω ρυθμιστικό διάλυμα αραιώνονται με νερό σε τελικό όγκο 8 L. Να υπολογιστεί το pH του τελικού διαλύματος που θα προκύψει και ο βαθμός ιοντισμού του οξέος σε αυτό.

Δίδονται $K_a = 10^{-5}$ και για το νερό $K_w = 10^{-14}$