

Ρυθμιστικά διαλύματα

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ - ΟΡΙΣΜΟΣ

Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA / A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH^+).

Ποιο το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος ;

Έστω το υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέως HA και της συζυγούς αυτού βάσης A^- .

Ισχύει:

	HA	+	H ₂ O	⇌	H ₃ O ⁺	+	A ⁻
Αρχικά	C ₀						C _a
Αντιδρούν Παράγονται	-x				x		x
Τελικά	C ₀ - x				x		C _a + x

Από τη σταθερά ιοντισμού του HA έχουμε...

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(C_{αλ} - x) \cdot x}{C_{οξ} + x} = \frac{C_{αλ} \cdot x}{C_{οξ}} \rightarrow x = K_a \frac{C_{οξ}}{C_{αλ}} \rightarrow \dots \underline{pH = pK_a + \log \frac{C_{αλ}}{C_{οξ}}}$$

Η τελευταία σχέση προέκυψε με τη παραδοχή ότι $K_a / C_{οξ} < 0,01$ και $K_b / C_{αλ} < 0,01$

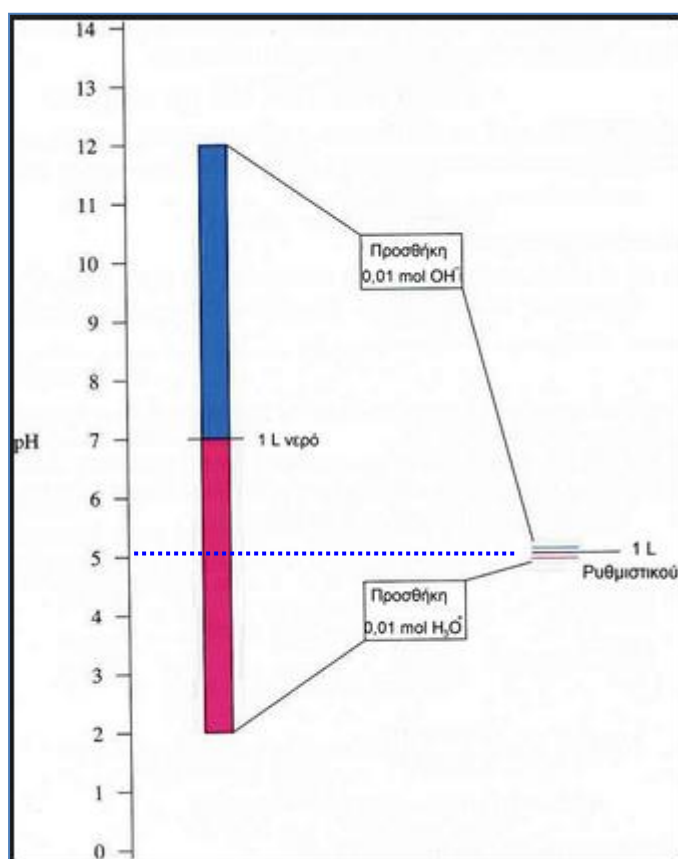
Η σχέση αυτή είναι γνωστή με το όνομα **εξίσωση των Henderson-Hasselbalch**. Σε ότι μας αφορά λέει, ότι κάθε ρυθμιστικό φτιάχνει ένα P^H, το οποίο στη συνέχεια περιφρουρεί έναντι των αραιώσεων, της προσθήκης ισχυρών οξέων ή της προσθήκης ισχυρών βάσεων.

Εξήγηση της δράσης των ρυθμιστικών διαλυμάτων

Το P^H ενός ρυθμιστικού διαλύματος διατηρείται πρακτικά σταθερό, επειδή όταν προστεθεί ποσότητα ιόντων H_3O^+ αυτά εξουδετερώνονται από τη συζυγή βάση του ρυθμιστικού διαλύματος, ενώ όταν προστίθεται ιόντα OH^- αυτά εξουδετερώνονται από το συζυγές οξύ του ρυθμιστικού διαλύματος.

Πρακτικά τι σημαίνουν τα παραπάνω; Αν σε ρυθμιστικό προσθέσεις ισχυρό οξύ, θα γράψεις την μονόδρομη αντίδρασή του με το άλας, θα βρεις τις νέες συγκεντρώσεις και μετά πάλι εξίσωση H-H! Αν προσθέσεις ισχυρή βάση, τότε θα γράψεις την μονόδρομη αντίδραση με το ασθενές οξύ και μετά εξίσωση H-H. Εντάξει;

Διάγραμμα ρυθμιστικής ικανότητας



Έστω ένα λίτρο καθαρού νερού θερμοκρασίας $25^\circ C$.

Αν προσθέσουμε $0,01 \text{ mol}$ οξώνια, θα έχουμε ένα διάλυμα με $P^H=2$.

Αν προσθέσουμε $0,01 \text{ mol}$ ιόντα υδροξειδίου, θα έχουμε ένα διάλυμα με $P^H=12$.

Αν προσθέσουμε 1 mol CH_3COOH και 1 mol CH_3COONa τότε θα έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα με $p^H \approx 5$

Αν στο ρυθμιστικό που δημιουργήσαμε προσθέσουμε $0,1 \text{ mol}$ είτε H_3O^+ , είτε OH^- , τότε το P^H παραμένει σχεδόν αμετάβλητο πλησίον της αρχικής τιμής ($P^H \approx 5$).

Αυτά λέει το διάγραμμα του σχήματος!

Τρόποι παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων

- Μίξη ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης του (CH_3COOH , CH_3COONa)
- Περίσσεια ασθενούς οξέος σε ισχυρά βάση ($HF + NaOH$)
- Περίσσεια ασθενούς βάσης σε ισχυρό οξύ ($NH_3 + HCl$)

Οι νέες συγκεντρώσεις είναι τώρα $[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3] = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ και $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-] = 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, αφού οι ποσότητες βρίσκονται σε όγκο 1lt.

Οι προσεγγίσεις ισχύουν και στο νέο διάλυμα και η εξίσωση H-H των ρυθμιστικών δίνει...

$$p^H = pK_a + \log \frac{C_{\alpha\lambda}}{C_{\text{o}\xi}} = 3,85 + \log \frac{0,149}{0,151} = 3,86 !$$

Δείτε ότι το P^H του ρυθμιστικού διαλύματος μεταβλήθηκε κατά 0,05 μονάδες P^H . Αν όμως το NaOH προστίθεται σε καθαρό νερό (25 °C), τότε το P^H θα πήγαινε από τιμή 7 σε τιμή 11, δηλαδή μεταβολή κατά τέσσερες (4) μονάδες!

ΣΗΜΕΙΩΣΗ

Με το παραπάνω παράδειγμα, γίνεται κατανοητός ο ρυθμιστικός ρόλος των ρυθμιστικών διαλυμάτων. Αυτόν **τον ρυθμιστικό ρόλο παίζουν τα ρυθμιστικά εφόσον ισχύουν οι προσεγγίσεις** και αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των συζυγών μελών είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση που μπορεί να διαμορφώσει το ισχυρό οξύ ή η ισχυρή βάση.

Με ποια σχέση συγκεντρώσεων πρέπει να αναμείξουμε CH_3COOH και CH_3COOK για να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό με $P^H=5$; Δίνεται $K_a=1,7 \cdot 10^{-5}$

Ισχύει –υπό τις γνωστές προϋποθέσεις...

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{o}\xi}}{C_{\alpha\lambda}} \rightarrow 10^{-5} = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{C_{\text{o}\xi}}{C_{\alpha\lambda}} \rightarrow \frac{C_{\text{o}\xi}}{C_{\alpha\lambda}} = \frac{1}{1,7} !$$

ΧΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ

- Αναλυτική χημεία (βαθμονόμηση πεχαμέτρων, ποσοτική ανάλυση)
- Βιομηχανία
- Ιατρική, Βιολογία Φαρμακευτική.

ΑΞΙΖΕΙ ΝΑ ΘΥΜΑΣΤΕ

- Ρυθμιστικό διάλυμα μπορεί να είναι όξινο ή βασικό ή ουδέτερο. Εξαρτάται από τις τιμές των σταθερών ιοντισμού K_a και K_b ...
- Αν θες ρυθμιστικό με $P^H=4$, διαλέγεις ένα ασθενές οξύ με $PK_a \approx 4$ και αν θες ένα ρυθμιστικό με $P^H=9$ -δηλαδή $POH=5$, διαλέγεις μια βάση με $PK_b \approx 5$.
- Κατά την αραίωση ρυθμιστικού –εντός ορίων- το P^H δεν αλλάζει.