

## ↩ Ρυθμιστικά διαλύματα

**Περιέχουν** (από τη διάσταση ή τον ιοντισμό διαφορετικών ηλεκτρολυτών) :

⇒ ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA / A<sup>-</sup>)

ή ⇒ μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH<sup>+</sup>)

με παραπλήσιες τιμές συγκεντρώσεων (c<sub>οξέος</sub> / c<sub>βάσης</sub> από 1/10 έως 10/1)

και σχετικά υψηλές (από 0,1 M έως 1 M)

**Έτσι ώστε** το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα, δηλαδή αντοχή στις μεταβολές του pH λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού.

*Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα υπάρχει Ε.Κ.Ι., ενώ δεν ισχύει υποχρεωτικά το αντίστροφο.*

### Εξίσωση Henderson - Hasselbalch (για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού δ/τος)

$$pH = pK_a + \log (c_{\text{βάσης}} / c_{\text{οξέος}})$$

και

$$[H_3O^+] = K_a \cdot c_{\text{οξέος}} / c_{\text{βάσης}}$$

$$pOH = pK_b + \log (c_{\text{οξέος}} / c_{\text{βάσης}})$$

και

$$[OH^-] = K_b \cdot c_{\text{βάσης}} / c_{\text{οξέος}}$$

Προϋποθέσεις:

Για ρυθμιστικό HA – A<sup>-</sup> πρέπει c<sub>οξέος</sub> ≈ [HA]<sub>αρχική</sub> και c<sub>βάσης</sub> ≈ [A<sup>-</sup>]<sub>αρχική</sub>

Για ρυθμιστικό B – BH<sup>+</sup> πρέπει c<sub>οξέος</sub> ≈ [BH<sup>+</sup>]<sub>αρχική</sub> και c<sub>βάσης</sub> ≈ [B]<sub>αρχική</sub>

(c<sub>οξέος</sub>, c<sub>βάσης</sub> αναφέρονται στην κατάσταση ισορροπίας)

Προσεγγίσεις όπως στην Ε.Κ.Ι.

Δεν μπορώ να χρησιμοποιήσω το νόμο αραιώσης του Ostwald

Το pH ενός ρυθμιστικού δ/τος HA – A<sup>-</sup> **εξαρτάται από:**

- ▶ την τιμή της σταθεράς ιοντισμού K<sub>a</sub> του οξέος HA και από
- ▶ την τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων λ = c<sub>βάσης</sub> / c<sub>οξέος</sub>

Ένα ρυθμιστικό διάλυμα μπορεί να είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο ανάλογα με τις τιμές των K<sub>a</sub> και K<sub>b</sub> :

AN K<sub>a</sub> > K<sub>b</sub> επικρατεί ο ιοντισμός του οξέος και το διάλυμα είναι όξινο.

AN K<sub>a</sub> < K<sub>b</sub> επικρατεί ο ιοντισμός της βάσης και το διάλυμα είναι βασικό.

*Πώς επιλέγω το συζυγικό ζεύγος οξέος – βάσης που θα χρησιμοποιήσω, όταν θέλω να παρασκευάσω ρυθμιστικό δ/μα ορισμένης τιμής pH;*

Ένα ρυθμιστικό δ/μα χρησιμοποιείται για περιοχή τιμών pH από:

(pK<sub>a</sub> - 1) έως (pK<sub>a</sub> + 1).

Έτσι για να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα με ορισμένη τιμή pH, επιλέγουμε ένα ασθενές οξύ με τιμή pK<sub>a</sub> όσο γίνεται πλησιέστερη στην επιθυμητή τιμή pH.

Δηλαδή επιλέγουμε:

HA με pK<sub>a</sub> ≈ επιθυμητό pH ή

B με pK<sub>b</sub> ≈ επιθυμητό pOH

**Η ρυθμιστική ικανότητα** εξαρτάται από:

▶ το pH του ρυθμιστικού διαλύματος

Ένα ρυθμιστικό δ/μα χρησιμοποιείται για περιοχή τιμών pH από: (pK<sub>a</sub> - 1) έως (pK<sub>a</sub> + 1).

▶ τις συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού δ/τος

Όταν c<sub>οξέος</sub> = c<sub>βάσης</sub> μέγιστη ρυθμιστική ικανότητα (τότε pH = pK<sub>a</sub>).

Για δεδομένο λόγο λ = c<sub>βάσης</sub> / c<sub>οξέος</sub>, η ρυθμιστική ικανότητα είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις.

Μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα σημαίνει μικρότερη μεταβολή στο pH με την προσθήκη οξέος, βάσης ή νερού.

**Αραίωση** ρυθμιστικού δ/τος μέσα σε κάποια όρια:

Δεν αλλάζει ο λόγος  $\lambda = c_{\text{βάσης}} / c_{\text{οξέος}}$   
 Το pH μένει σταθερό.  
 Μικρότερη ρυθμιστική ικανότητα.

**Προσθήκη** μικρής ποσότητας ισχυρού οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό δ/μα:

Αλλάζει ο λόγος  $\lambda = c_{\text{βάσης}} / c_{\text{οξέος}}$   
 Το pH μένει πρακτικά σταθερό (ελάχιστη μεταβολή).

Σε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει  $HA - A^-$  με ίσες συγκεντρώσεις ( $c_{HA} = c_{A^-} = c$ ) προσθέτουμε μικρή ποσότητα ( $x M, x < c$ ):

⇒ ισχυρού οξέος  
 ελάχιστη μείωση του pH  
 $H_3O^+ + A^- \rightarrow HA + H_2O$   
 $c_{HA} = c + x$   
 $c_{A^-} = c - x$

⇒ ισχυρής βάσης  
 ελάχιστη αύξηση του pH  
 $OH^- + HA \rightarrow A^- + H_2O$   
 $c_{HA} = c - x$   
 $c_{A^-} = c + x$

(αν προσθέσουμε ίση ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης, η μεταβολή του pH είναι ίση κατά απόλυτη τιμή)

**Δείκτες**

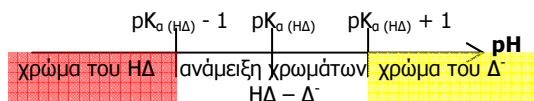
Συνήθως είναι ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις. Οι δύο συζυγείς μορφές του δείκτη απορροφούν σε διαφορετικές περιοχές του ορατού φάσματος ή μία μόνο μορφή απορροφά στο ορατό φάσμα.

**Δείκτης ΗΔ:**

$HA + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$   
 χρώμα 1                      χρώμα 2

$$K_{a(H\Delta)} = \frac{[\Delta^-] \cdot [H_3O^+]_{ολικό}}{[HA]}$$

Περιοχή pH αλλαγής χρώματος ενός δείκτη ΗΔ



**Περιοχή pH αλλαγής χρώματος:**  
 $\pm 1$  μονάδα εκατέρωθεν του  $pK_{a(H\Delta)}$

- ▶ επικρατεί η όξινη μορφή (ΗΔ) όταν  $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} > 10$  ή  $pH < pK_{a(H\Delta)} - 1$
  - ▶ επικρατεί η βασική μορφή (Δ⁻) όταν  $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} > 10$  ή  $pH > pK_{a(H\Delta)} + 1$
- \*Αν οι λόγοι  $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]}$  έχουν διαφορετική τιμή, τότε βρίσκω την περιοχή αλλαγής χρώματος από τη σχέση που δίνει το  $K_{a(H\Delta)}$  του δείκτη (βάζω το λόγο που δίνεται στη σχέση του  $K_{a(H\Delta)}$ , βρίσκω το  $[H_3O^+]_{ολικό}$  και μετά το pH)

- ⇒ Με τους δείκτες προσδιορίζουμε περιοχή pH.
- ⇒ Η παρουσία του δείκτη δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος, γιατί η συγκέντρωσή του είναι ελάχιστη.
- ⇒ Το χρώμα της όξινης μορφής μπορεί να επικρατεί και σε βασικό διάλυμα ή το χρώμα της βασικής μορφής σε όξινο διάλυμα (εξαρτάται από το  $K_a$  του δείκτη).
- ⇒ Το χρώμα του διαλύματος όταν προσθέσουμε δείκτη ΗΔ εξαρτάται από το pH του διαλύματος και το  $K_a$  του δείκτη.
- ⇒ Η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη ΗΔ εξαρτάται μόνο από το  $K_a$  του δείκτη.

$$K_{a(H\Delta)} = \frac{[\Delta^-] \cdot [H_3O^+]_{ολικό}}{[H\Delta]} \Rightarrow$$

$$\log K_{a(H\Delta)} = \log [H_3O^+]_{ολικό} + \log \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} \Rightarrow$$

$$pH = pK_{a(H\Delta)} + \log \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

Όταν  $pH = pK_{a(H\Delta)}$  τότε  $[\Delta^-] = [H\Delta]$  ( $\alpha_{H\Delta} = 0,5$ )

Όταν  $pH > pK_{a(H\Delta)}$  τότε  $[\Delta^-] > [H\Delta]$

Αν ξέρω το pH του δ/τος, βρίσκω το  $[H_3O^+]_{ολ}$  και από τη σχέση  $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{K_{a(H\Delta)}}{[H_3O^+]_{ολ}}$

μπορώ να βρω το λόγο των συγκεντρώσεων των δύο συζυγών μορφών του δείκτη ΗΔ.

Ισορροπία ιοντισμού του δείκτη:  
 $H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$   
 (c-x) M                      x M

στη Χ.Ι.  $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{c-x}{x}$  (συνήθως δίνεται)

Ποσοστό του δείκτη με τη βασική μορφή:  
 $x / c = \alpha_{H\Delta}$

Ποσοστό του δείκτη με την όξινη μορφή:  
 $c-x / c = 1 - \alpha_{H\Delta}$

#### Αιτιολόγηση της περιοχής αλλαγής χρώματος ενός δείκτη σε ασκήσεις:

Για τον δείκτη που είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ:  $K_a = [H_3O^+] \cdot [\Delta^-] / [H\Delta]$

και συνεπώς  $pH = pK_a + \log [\Delta^-] / [H\Delta]$ .

Όταν :  $[\Delta^-] / [H\Delta] > 10$  δηλαδή  $pH > pK_a + 1$  τότε επικρατεί το χρώμα του  $\Delta^-$

Όταν :  $[\Delta^-] / [H\Delta] < 10^{-1}$  δηλαδή  $pH < pK_a - 1$  τότε επικρατεί το χρώμα του ΗΔ.

Στην περίπτωση του δείκτη **ερυθρό του μεθυλίου** με σταθερά ιοντισμού  $K_a = 10^{-5}$  ισχύει ότι:

Για  $pH < 5 - 1$  έχει χρώμα κόκκινο και όταν  $pH > 5 + 1$  έχει χρώμα κίτρινο.

Σε ενδιάμεσες τιμές  $4 < pH < 6$  βρίσκεται η **περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη**.

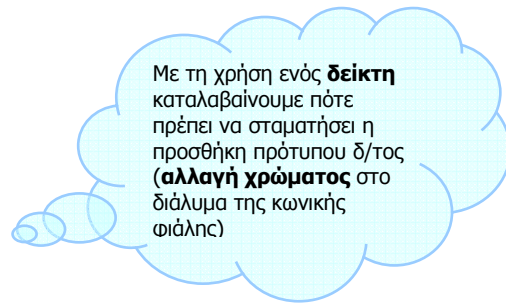
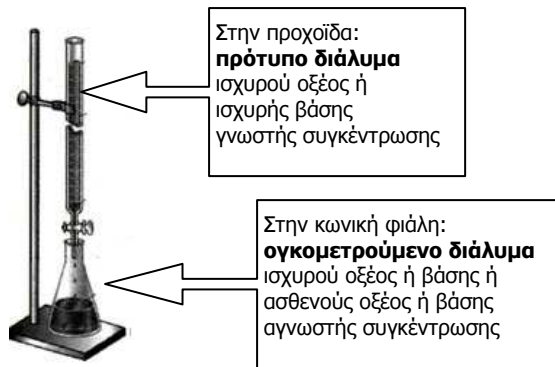
#### 👉 Ογκομέτρηση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου ενός διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης μιας άλλης ουσίας που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με την αρχική ουσία.

**Ασχολούμαστε με την ογκομέτρηση εξουδετέρωσης, που μπορεί να είναι οξυμετρία ή αλκαλιμετρία.**

▶ Στην οξυμετρία μετράμε τον όγκο πρότυπου δ/τος οξέος γνωστής συγκέντρωσης και βρίσκουμε την άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος βάσης.

▶ Στην αλκαλιμετρία μετράμε τον όγκο πρότυπου δ/τος βάσης γνωστής συγκέντρωσης και βρίσκουμε την άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος οξέος.



Ισοδύναμο σημείο  $\Rightarrow$  θεωρητικό

(προσδιορίζεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και αντιστοιχεί σε πλήρη αντίδραση)

Τελικό σημείο  $\Rightarrow$  πειραματικό

(προσδιορίζεται από την αλλαγή του χρώματος, οπότε σταματά η προσθήκη πρότυπου διαλύματος)

---

Σφάλμα ογκομέτρησης = διαφορά τελικού και ισοδύναμου σημείου

$$\% \text{ σφάλμα} = \frac{\Delta V}{V_{\text{ισοδύναμου σημείου}}} \times 100$$

Θετικό σφάλμα: όταν καταναλώνεται μεγαλύτερος όγκος πρότυπου δ/τος, οπότε βρίσκουμε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την πραγματική.

Αρνητικό σφάλμα: όταν καταναλώνεται μικρότερος όγκος πρότυπου δ/τος, οπότε βρίσκουμε συγκέντρωση μικρότερη από την πραγματική.

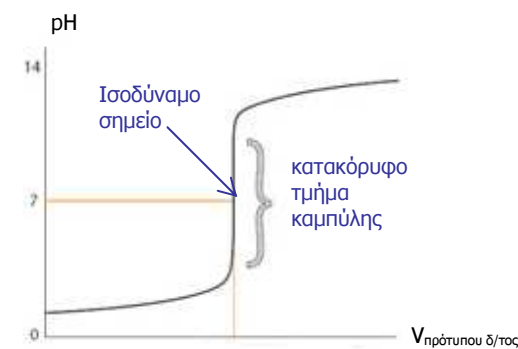
---

Καμπύλη ογκομέτρησης:  
Διάγραμμα pH –  $V_{\text{πρότυπου δ/τος}}$

- ✓ στην περιοχή γύρω από το ισοδύναμο σημείο πολύ απότομη μεταβολή του pH (σχεδόν κατακόρυφη καμπύλη)
- ✓ το ισοδύναμο σημείο βρίσκεται στο μέσο του κατακόρυφου τμήματος της καμπύλης
- ✓ στο μέσο της ογκομέτρησης έχει προστεθεί η μισή ποσότητα πρότυπου δ/τος από την απαιτούμενη για πλήρη αντίδραση ( $V$ : ο όγκος στο ισοδύναμο σημείο –  $V/2$ : ο όγκος στο μέσο της ογκομέτρησης)
- ✓ pH στο ισοδύναμο σημείο κοντά στο  $pK_a$  του δείκτη
- ✓ pH στο μέσο της ογκομέτρησης ίσο με το  $pK_a$  του ασθενούς οξέος που ογκομετρείται

**Αλκαλιμετρία**

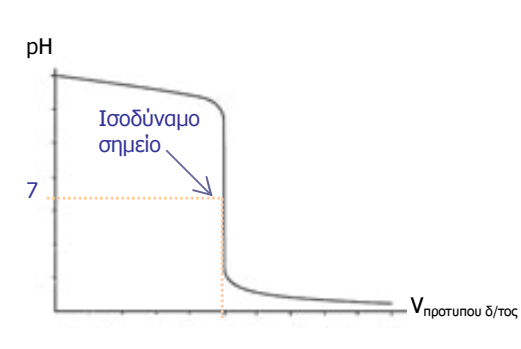
Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης



Στο ισοδύναμο σημείο  $pH = 7$  ( $25^\circ C$ )  
 Όσο προσθέτω βάση το pH αυξάνεται.  
 Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος οξέος.  
 Η τιμή pH στο ανώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να ξεπερνάει το pH του πρότυπου δ/τος.

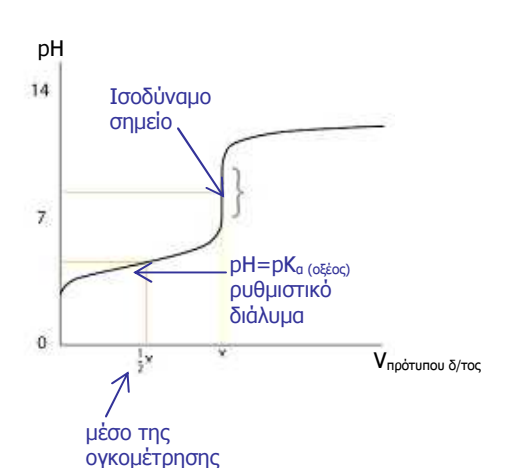
**Οξυμετρία**

Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος



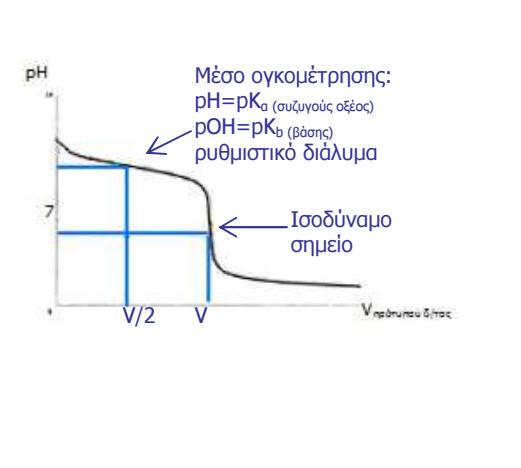
Στο ισοδύναμο σημείο  $pH = 7$  ( $25^\circ C$ )  
 Όσο προσθέτω οξύ το pH μειώνεται.  
 Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος βάσεως.  
 Η τιμή pH στο κατώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να είναι μικρότερη από το pH του πρότυπου δ/τος.

Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης



Στο ισοδύναμο σημείο  $pH > 7$  ( $25^\circ C$ )  
 Όσο προσθέτω βάση το pH αυξάνεται.  
 Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος οξέος.  
 Η τιμή pH στο ανώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να ξεπερνάει το pH του πρότυπου δ/τος.

Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος



Στο ισοδύναμο σημείο  $pH < 7$  ( $25^\circ C$ )  
 Όσο προσθέτω οξύ το pH μειώνεται.  
 Η καμπύλη ξεκινάει από τιμή pH ίση με το pH του αρχικού διαλύματος βάσεως.  
 Η τιμή pH στο κατώτατο όριο της καμπύλης δεν μπορεί να είναι μικρότερη από το pH του πρότυπου δ/τος.

**Επιλογή δείκτη**

Θεωρητικά: η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη περιλαμβάνει το pH στο ισοδύναμο σημείο  
 $(pK_a(\text{δείκτη}) \approx pH_{(\text{ισοδύναμου σημείου})})$

Πρακτικά: δείκτες που αλλάζουν χρώμα στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης

\* Όταν ογκομετρείται ισχυρό οξύ ή βάση υπάρχουν περισσότερες επιλογές δείκτη, γιατί το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει μεγαλύτερο εύρος. Όταν ογκομετρείται ασθενές οξύ ή βάση οι επιλογές δείκτη είναι λιγότερες.

Σύγκριση καμπύλης ογκομέτρησης ασθενούς οξέος c M – ισχυρού οξέος c M		
ασθενές οξύ c M	Διαφορές	ισχυρό οξύ c M
Μεγαλύτερο pH αρχικού δ/τος		
Μεγαλύτερη αύξηση στο pH με την προσθήκη μικρής ποσότητας πρότυπου δ/τος		
Στο ισοδύναμο σημείο $pH > 7$		Στο ισοδύναμο σημείο $pH = 7$
2 σημεία καμπής (στο μέσο της ογκομέτρησης και στο ισοδύναμο σημείο)		1 σημείο καμπής (στο ισοδύναμο σημείο)
Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει μικρότερο εύρος.		
<b>Ομοιότητες</b>		
Το pH αυξάνεται με την προσθήκη πρότυπου δ/τος.		
Κοντά στο ισοδύναμο σημείο απότομη αύξηση του pH.		
Μετά το ισοδύναμο σημείο οι δύο καμπύλες έχουν την ίδια μορφή (και στις δύο περιπτώσεις το pH καθορίζεται από την περίσσεια της ισχυρής βάσης).		

Σύγκριση καμπύλης ογκομέτρησης ασθενούς βάσης c M – ισχυρής βάσης c M		
ασθενής βάση c M	Διαφορές	ισχυρή βάση c M
Μικρότερο pH αρχικού δ/τος		
Μεγαλύτερη μείωση στο pH με την προσθήκη μικρής ποσότητας πρότυπου δ/τος		
Στο ισοδύναμο σημείο $pH < 7$		Στο ισοδύναμο σημείο $pH = 7$
2 σημεία καμπής (στο μέσο της ογκομέτρησης και στο ισοδύναμο σημείο)		1 σημείο καμπής (στο ισοδύναμο σημείο)
Το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει μικρότερο εύρος.		
<b>Ομοιότητες</b>		
Το pH μειώνεται με την προσθήκη πρότυπου δ/τος.		
Κοντά στο ισοδύναμο σημείο απότομη μείωση του pH.		
Μετά το ισοδύναμο σημείο οι δύο καμπύλες έχουν την ίδια μορφή (και στις δύο περιπτώσεις το pH καθορίζεται από την περίσσεια του ισχυρού οξέος).		

**Παρατηρήσεις:**

► Το pH στο ισοδύναμο σημείο εξαρτάται από το άλας που προκύπτει:

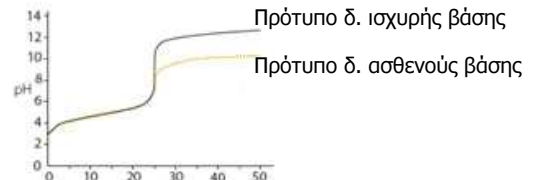
Αν δεν υδρολύεται κανένα ιόν  $pH = 7$  ( $25^{\circ}C$ )

Αν υδρολύεται το κατιόν  $pH < 7$  ( $25^{\circ}C$ )

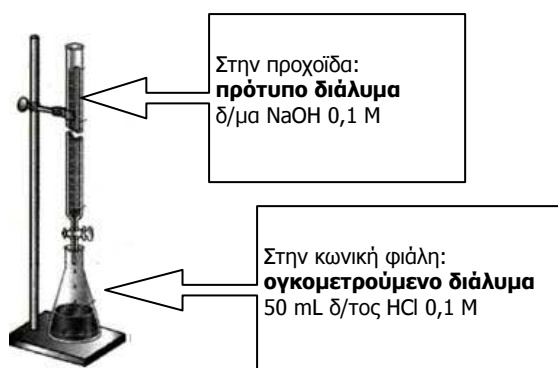
Αν υδρολύεται το ανιόν  $pH > 7$  ( $25^{\circ}C$ )

► Στην καμπύλη ογκομέτρησης τόσα ισοδύναμα σημεία όσα τα στάδια ιοντισμού του ασθενούς οξέος ή βάσης. (π.χ. αν το οξύ είναι διπρωτικό,  $H_2A$ , έχει 2 στάδια ιοντισμού, οπότε 2 ισοδύναμα σημεία)

► Αν ογκομετρείται δ. ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ασθενούς βάσης το κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης έχει ακόμη μικρότερο εύρος και είναι δύσκολη η επιλογή κατάλληλου δείκτη.



Αριθμητικό παράδειγμα υπολογισμού pH στο ογκομετρούμενο διάλυμα



Προσοχή! Ο όγκος αλλάζει κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης και αυτό πρέπει να ληφθεί υπόψιν στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων.

$V_{\text{πρότυπου δ/τος}}$  που προστίθεται

0 mL (αρχικά)	$[HCl] = 0,1 \text{ M}$ $n_{HCl} = 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 0,05L = 0,005 \text{ mol}$ $pH = 1$
25 mL	$n_{NaOH} = 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 0,025L = 0,0025 \text{ mol}$ αντιδρούν με 0,0025 mol HCl τελικά παραμένουν $0,0050 - 0,0025 = 0,0025 \text{ mol HCl}$ $V = 50 + 25 = 75 \text{ mL}$ $[H_3O^+] = \frac{0,0025 mol}{0,075L} = 0,0333 \text{ M}$ $pH = 1,48$
49 mL	$n_{NaOH} = 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 0,049L = 0,0049 \text{ mol}$ αντιδρούν με 0,0049 mol HCl τελικά παραμένουν $0,0050 - 0,0049 = 0,0001 \text{ mol HCl}$ $V = 50 + 49 = 99 \text{ mL}$ $[H_3O^+] = \frac{0,0001 mol}{0,099L} = 0,00101 \text{ M}$ $pH = 3$
50 mL (ισοδύναμο σημείο)	$n_{NaOH} = 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 0,05L = 0,005 \text{ mol}$ αντιδρούν με 0,005 mol HCl τελικά το διάλυμα περιέχει μόνο NaCl $pH = 7$
51 mL	$n_{NaOH} = 0,1 \frac{mol}{L} \cdot 0,051L = 0,0051 \text{ mol}$ αντιδρούν με 0,0050 mol HCl τελικά παραμένουν $0,0051 - 0,0050 = 0,0001 \text{ mol NaOH}$ $V = 50 + 51 = 101 \text{ mL}$ $[OH^-] = \frac{0,0001 mol}{0,101L} = 0,00099 \text{ M}$ $pOH = 3$ και $pH = 11$