

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΕΡΗ ΜΠΙΖΑΝΗ
4^{ΟΣ} ΟΡΟΦΟΣ, ΓΡΑΦΕΙΟ 2
eribizani@chem.uoa.gr
2107274573

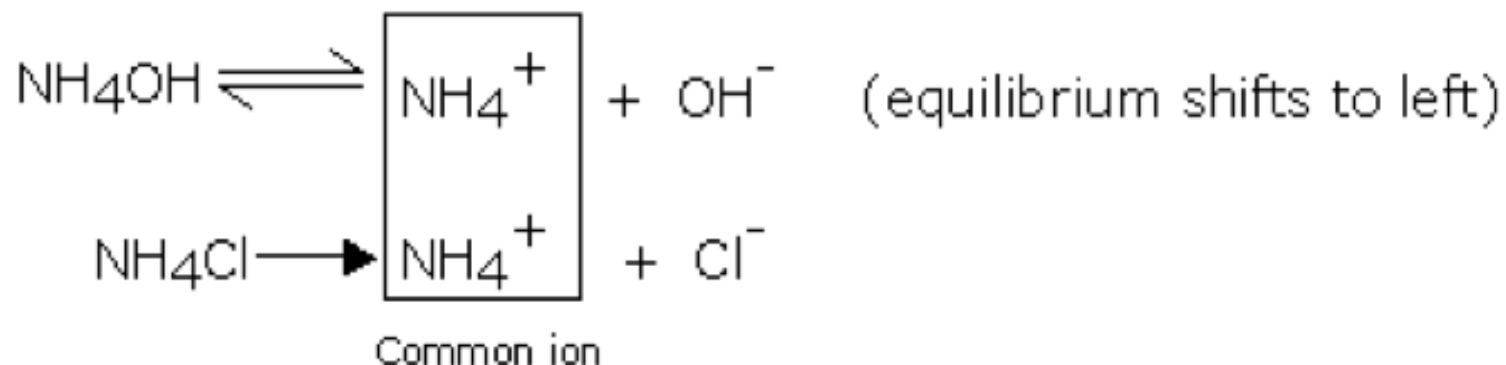
ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (1)

- Καλούνται διαλύματα, που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH τους πρακτικά αμετάβλητο, όταν:
 - Προστίθενται σε αυτά μικρές ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων
 - Αραιώνονται
- Απαραίτητα σε πολλούς τομείς επιστήμης (Βιοχημεία, Ιατρική, Φαρμακευτική) και για τη διατήρηση της ίδιας της ζωής
 - Πολλές αντιδράσεις και φαινόμενα μέσα στο ζων κύτταρο είναι πολύ ευαίσθητα σε μεταβολές του pH και απαιτείται οπωσδήποτε ρύθμιση, του (π.χ. πλάσμα αίματος $\text{pH} = 7,40 \pm 0,05$ με μείγμα H_2CO_3 , HCO_3^- , φωσφορικών και πρωτεϊνών.
- Στην Αναλυτική Χημεία τα ρυθμιστικά διαλύματα χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση του pH στην υγροχημική ανάλυση και την έμμεση ρύθμιση των ανιόντων διαφόρων οξέων:
 - S_2^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , OH^- , EDTA
 - Δυνατοί οι διαχωρισμοί και εκλεκτικές ογκομετρήσεις

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (2)

- Συνήθως αποτελούνται από μείγμα ασθενούς οξέος και άλατος του
 - CH_3COOH και CH_3COONa
- ή ασθενούς βάσης και άλατος της
 - NH_3 και NH_4Cl
- Δράση ρυθμιστικών διαλυμάτων σχετίζεται με επίδραση κοινού ιόντος
 - Προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης συνεπάγεται μετατόπιση της ισορροπίας προς όφελος των αδιάστατων μορίων του οξέος ή βάσης.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (3)



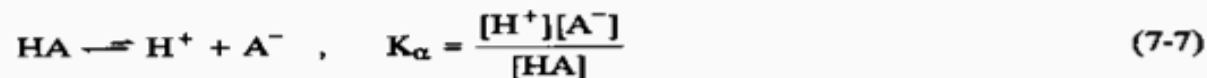
Όταν προστίθεται ισχυρό οξύ ή ισχυρή βάση σε ρυθμιστικό διάλυμα, αυτά καταναλώνονται μετατοπίζοντας την ισορροπία και το **pH καθορίζεται από το λόγο των συγκεντρώσεων των συστατικών** του ρυθμιστικού διαλύματος στη νέα θέση ισορροπίας

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (4)

- Ως ρυθμιστικά διαλύματα μπορούν να θεωρηθούν και τα πυκνά διαλύματα ισχυρών οξέων και βάσεων
 - Προσθήκη ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης σε αυτά προκαλεί μικρή μόνο μεταβολή του pH
 - Σπανίως χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστικά γιατί με αυτά δεν μπορεί να επιτευχθεί ποικιλία τιμών pH, το pH τους είναι περίπου 1 ή 14.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (5)

Υπολογισμός του pH ρυθμιστικών διαλυμάτων. Έστω ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από το ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA και το άλας αυτού MA (M = μονοσθενές κατιόν, συνήθως Na⁺), το οποίο ιονίζεται ποσοτικά, σε συγκεντρώσεις C_{HA} και C_A, αντίστοιχα. Έχουμε



$$\text{ή} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (7-7\alpha)$$

$$\text{Ηλεκτρική ουδετερότητα:} \quad [\text{M}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (7-8)$$

$$\text{Ισοστάθμιση μάζας:} \quad C_{\text{HA}} + C_{\text{A}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (7-9)$$

$$C_{\text{A}} = [\text{M}^+] \quad (7-10)$$

Με συνδυασμό των εξισώσεων (7-8) και (7-10) προκύπτει, ότι

$$[\text{A}^-] = C_{\text{A}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (7-11)$$

Αντικαθιστώντας την τιμή της [A⁻] από την εξίσωση (7-11) στην (7-9) έχουμε

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (7-12)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των [A⁻] και [HA] από τις εξισώσεις (7-11) και (7-12) στην (7-7α), έχουμε

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_{\text{A}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (7-13)$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (6)

- Η σχέση (7-13) μπορεί να απλοποιηθεί, γιατί οι συγκεντρώσεις C_{HA} και C_A είναι συνήθως μεγάλες και οι συγκεντρώσεις $[H^+]$ και $[OH^-]$ μπορούν να παραληφθούν και στους δύο όρους του κλάσματος
- **Εξισώσεις Henderson - Hasselbalch ή απλώς Henderson .**

-Δεν ισχύουν σε πολύ αραιά διαλύματα ή όταν το οξύ ή βάση είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες

$$[H^+] \approx K_a \frac{C_{HA}}{C_A}$$

Με λογαρίθμηση της εξισώσεως (7-14) λαμβάνουμε

$$\log[H^+] = \log K_a + \log \frac{C_{HA}}{C_A}$$

$$\text{ή } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}}$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (7)

- Ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικής βάσεως B και άλατος της BHX (ανιόν X⁻ του άλατος συνήθως Cl⁻ ή NO₃⁻) σε συγκεντρώσεις C_B και C_A, αντίστοιχα:

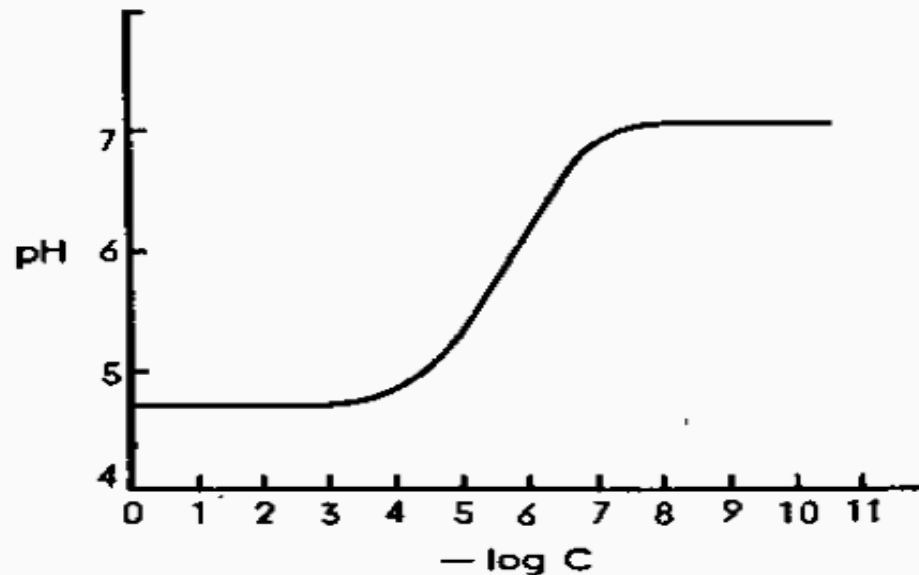
$$[OH^-] = K_b \frac{C_B - [OH^-] + [H^+]}{C_A + [OH^-] - [H^+]} \quad (7-16)$$

Η εξίσωση (7-16) απλοποιείται προς την

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_A}{C_B}$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (8)

- Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch θα έβγαине το συμπέρασμα ότι για δεδομένη τιμή του λόγου C_A/C_{HA} το pH είναι πάντοτε το ίδιο. Λανθασμένο συμπέρασμα γιατί η απλοποιημένη εξίσωση ισχύει μόνο για $C > 10^{-3}$



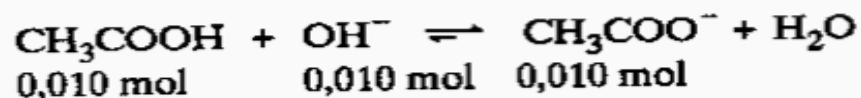
Σχήμα 7-1. pH ισομοριακού διαλύματος $CH_3COOH - CH_3COONa$ συναρτήσει της συγκεντρώσεως.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (9)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-5. Να υπολογισθούν οι μεταβολές της $[H^+]$ και του pH, τις οποίες υφίσταται ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH 0,500 M - CH_3COONa 0,500 M, όταν σε αυτό προστεθούν α) στερεό NaOH, ώστε το διάλυμα να γίνει 0,010 M ως προς NaOH, β) HCl, ώστε το διάλυμα να γίνει 0,010 M ως προς HCl (η μεταβολή του όγκου του διαλύματος θεωρείται αμελητέα).

Λύση. α) Στο αρχικό διάλυμα έχουμε $[H^+] = 1,8 \times 10^{-5} (0,500/0,500) = 1,8 \times 10^{-5}$ M και $pH = -\log(1,8 \times 10^{-5}) = 4,74_5$. Κατά την προσθήκη NaOH στο διάλυμα πραγματοποιείται η αντίδραση



Έστω $[H^+] = \psi$, μετά την προσθήκη του NaOH. Θα είναι $[CH_3COOH] = 0,490 - \psi$ και $[CH_3COO^-] = 0,510 + \psi$. Έχουμε

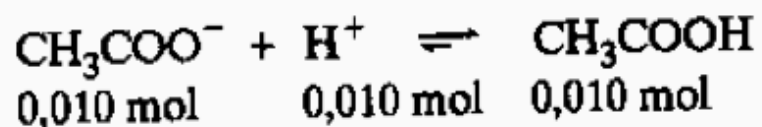
$$[H^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,490 - \psi}{0,510 + \psi} \approx 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,490}{0,510} \approx 1,73 \times 10^{-5} \text{ M}$$

και $pH = -\log(1,73 \times 10^{-5}) = 4,76_2$. Άρα με την προσθήκη του NaOH η $[H^+]$ μειώνεται από $1,8 \times 10^{-5}$ M σε $1,73 \times 10^{-5}$ M, δηλαδή κατά 4% περίπου, ενώ το pH αυξάνεται κατά $4,76_2 - 4,74_5 = 0,017$ μονάδας.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (10)

- Παράδειγμα 1 (συνέχεια):

β) Κατά την προσθήκη HCl στο διάλυμα πραγματοποιείται η αντίδραση

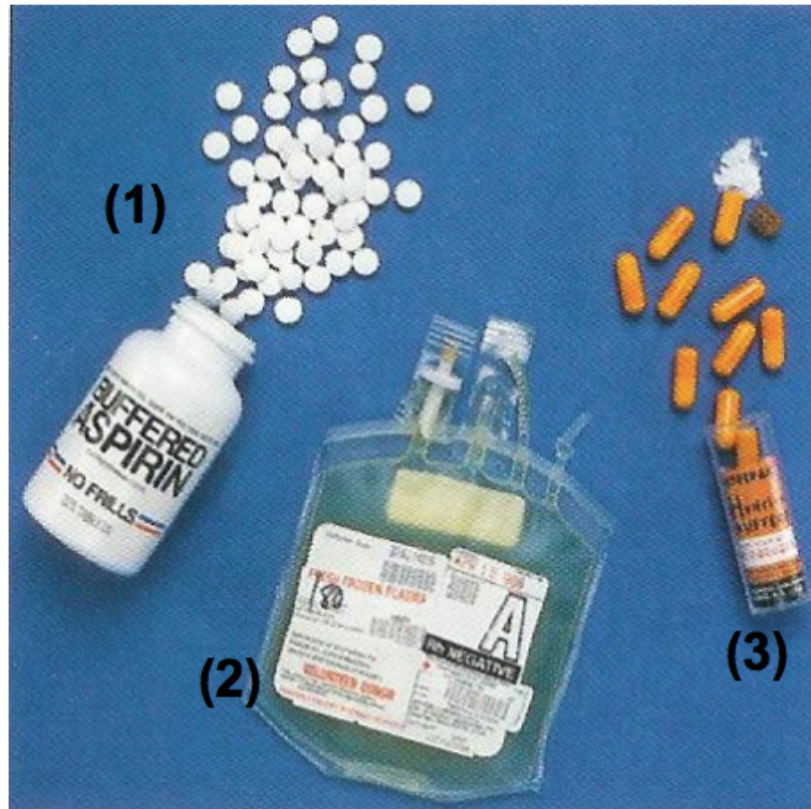


Έστω $[\text{H}^+] = z$, μετά την προσθήκη του HCl. Θα είναι $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,510 - z$ και $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,490 + z$. Έχουμε

$$[\text{H}^+] = 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,510 - z}{0,490 + z} \approx 1,8 \times 10^{-5} \times \frac{0,510}{0,490} \approx 1,87 \times 10^{-5} \text{ M}$$

και $\text{pH} = -\log(1,87 \times 10^{-5}) = 4,728$. Άρα με την προσθήκη του HCl η $[\text{H}^+]$ αυξάνεται από $1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ σε $1,87 \times 10^{-5} \text{ M}$, δηλαδή κατά 4% περίπου, ενώ το pH ελαττώνεται κατά $4,745 - 4,728 = 0,017$ μονάδας.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (BUFFERS) (11)



1. Πολλά φάρμακα δρουν ρυθμιστικά για μείωση πεπτικών διαταραχών.
2. Πολλά σωματικά υγρά (π.χ. πλάσμα αίματος) περιέχουν ρυθμιστικά συστήματα
3. Έτοιμες κάψουλες χρησιμοποιούνται για την Παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων στο εργαστήριο.

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (BUFFER CAPACITY) (1)

- Μέτρο της ικανότητας ρυθμιστικού διαλύματος να διατηρεί το pH του σταθερό κατά την προσθήκη ισχυρών οξέων ή βάσεων

- Εάν

dC_B = γραμμομόρια ισχυρής βάσης προστιθέμενα σε 1L ΡΔ,

dC_A = γραμμομόρια ισχυρού οξέος προστιθέμενα σε 1L ΡΔ,

dpH = μεταβολή του pH,

τότε η ρυθμιστική χωρητικότητα ή δείκτης ρυθμιστικής ικανότητας β δίνεται από τη σχέση:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = - \frac{dC_A}{dpH}$$

ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (BUFFER CAPACITY) (2)

- Είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων των συστατικών και του pH του διαλύματος
- Για δεδομένη ολική συγκέντρωση των συστατικών του διαλύματος η Ρυθμιστική Χωρητικότητα είναι μέγιστη, όταν οι συγκεντρώσεις των δύο συστατικών είναι ίσες (pH = pKa)
- Για δεδομένο λόγο C_A/C_{HA} (ή C_A/C_B), η ρυθμιστική χωρητικότητα είναι ανάλογη της ολικής συγκέντρωσης C.
- Σε κάθε περίπτωση ο συντελεστής β είναι θετικός αριθμός

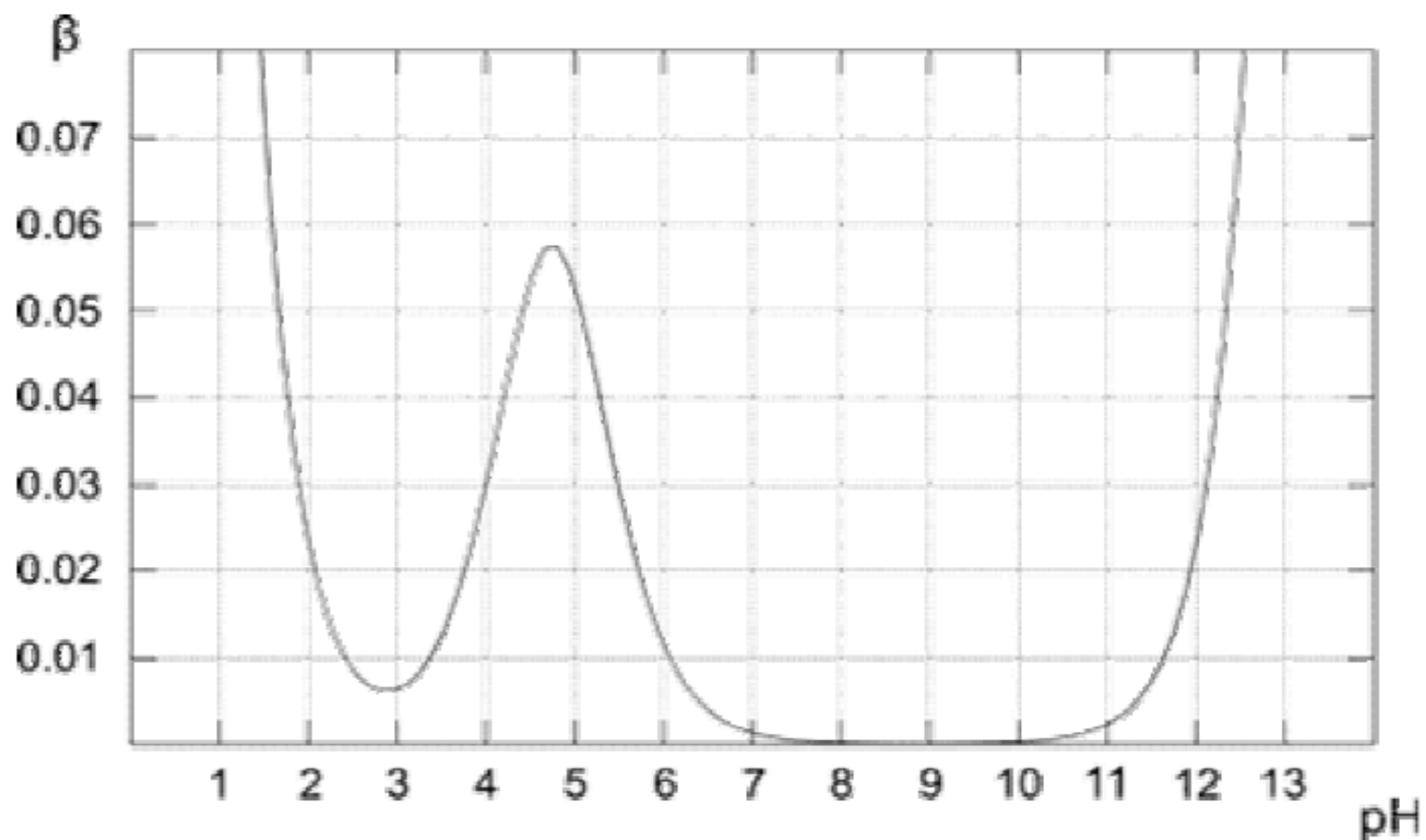
$$\beta = 2,303 \left[\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{CK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \right]$$

Για $C > 10^{-3}$

$$\beta = 2,303 \frac{C_{HA} \cdot C_A}{C_{HA} + C_A}$$

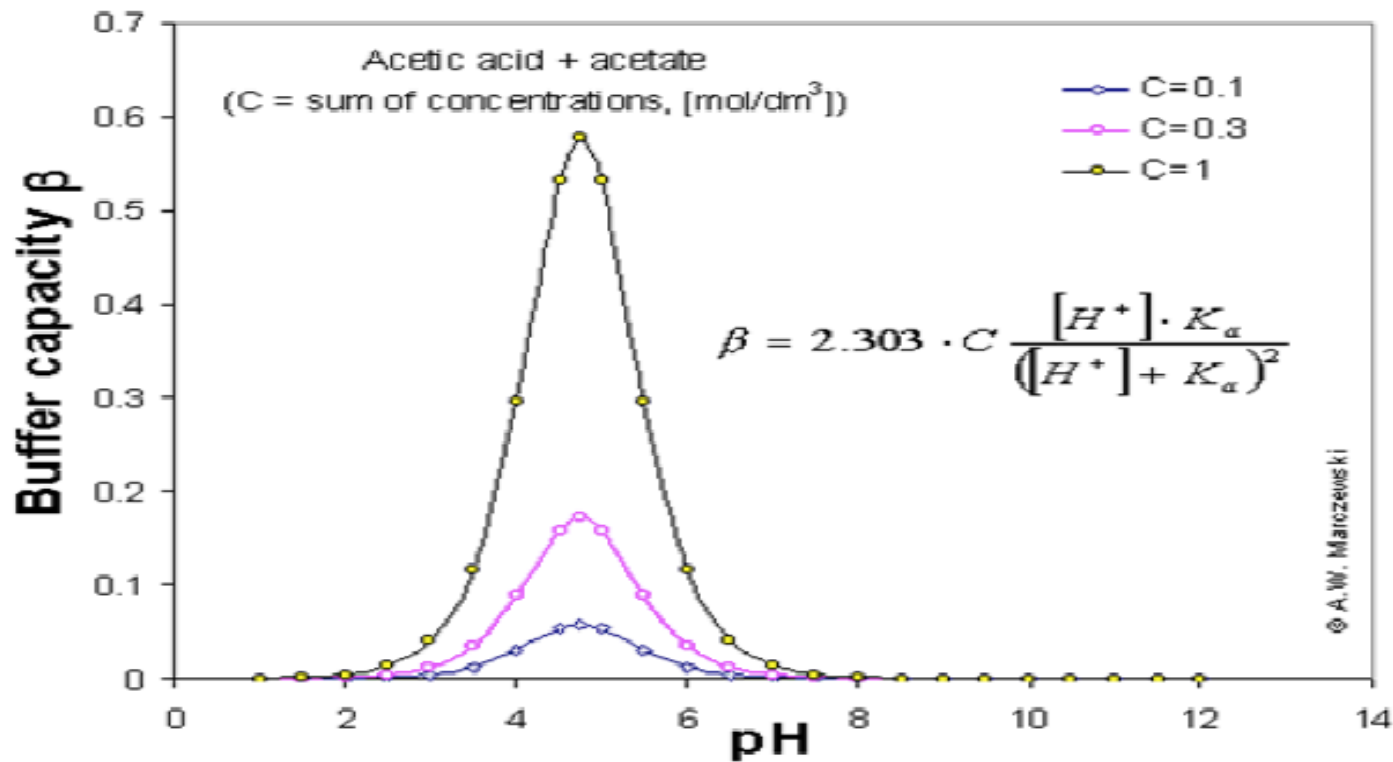
ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (BUFFER CAPACITY) (3)

- Ρυθμιστική Χωρητικότητα Οξικών $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$



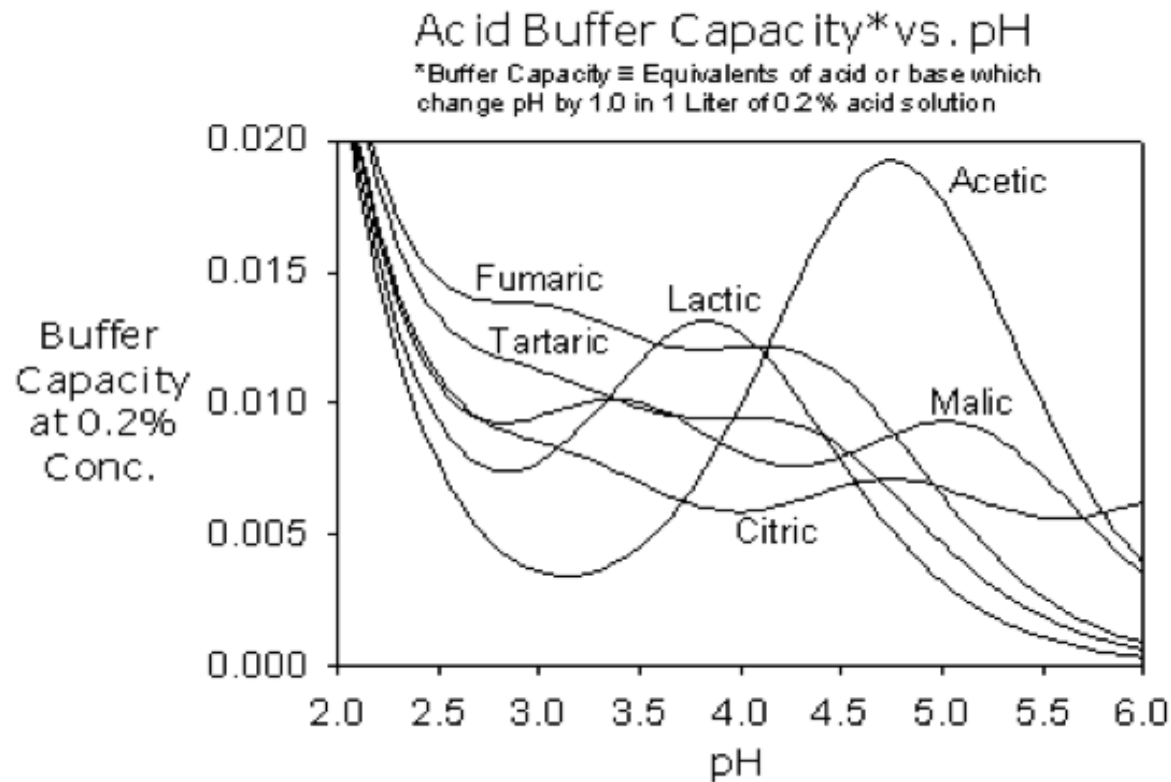
ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (BUFFER CAPACITY) (4)

- Ρυθμιστική Χωρητικότητα Οξικών $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$ συναρτήσει ολικής συγκέντρωσης.



ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (BUFFER CAPACITY) (5)

- Ρυθμιστική Χωρητικότητα Διαφόρων Ρυθμιστικών Συναρτήσεων pH



ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΗ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (BUFFER CAPACITY) (6)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-6. Να υπολογισθούν το pH και η ρυθμιστική χωρητικότητα διαλύματος, που λαμβάνεται με ανάμειξη 112 mL H_3PO_4 0,1325 M και 136 mL Na_2HPO_4 0,1450 M.

Λύση. Κατά την ανάμειξη πραγματοποιείται η αντίδραση εξουδετερώσεως



Επομένως, μετά την ανάμειξη έχουμε

$$\begin{aligned} C_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} &= \frac{(136 \text{ mL})(0,1450 \text{ mmol/mL}) - (112 \text{ mL})(0,1325 \text{ mmol/mL})}{(136 + 112) \text{ mL}} \\ &= 0,01968 \text{ M} \approx [\text{HPO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

$$C_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = \frac{(112 \text{ mL})(0,1325 \text{ mmol/mL}) \cdot 2}{248 \text{ mL}} = 0,1197 \text{ M} \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$$

$$\text{και } \text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,21 + \log \frac{0,01968}{0,1197} = 6,43.$$

Η ρυθμιστική χωρητικότητα ισούται με

$$\beta = 2,303 \frac{(0,1197 \times 0,01968)}{(0,1197 + 0,01968)} = 0,0389.$$

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (1)

- Ανάμειξη ασθενούς οξέος και της συζυγούς βάσης του (άλατός του) ή ασθενούς βάσης και του συζυγούς οξέος της (άλατός της)
 - $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ή $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- Ανάμειξη περίσσειας ασθενούς οξέος με περιορισμένη ποσότητα ισχυρής βάσεως
 - Περίσσεια $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$
- Ανάμειξη περίσσειας ασθενούς βάσης με περιορισμένη ποσότητα ισχυρού οξέος
 - Περίσσεια $\text{NH}_3 + \text{HCl}$

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ - ΚΑΝΟΝΕΣ (2)

1. Τα συστατικά του Ρ.Δ. να μην αντιδρούν με τα συστατικά ρυθμιζόμενου συστήματος, ούτε να παρεμποδίζουν ή να μεταβάλλουν τη δράση του

- Π.χ. εάν το διάλυμα περιέχει Ca^{2+} δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί Ρ.Δ φωσφορικών pH 10 (καθίζηση $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

- Εάν το Ρ.Δ. θα έλθει σε επαφή με ζώντες οργανισμούς δεν πρέπει να περιέχει τοξικές ουσίες.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ – ΚΑΝΟΝΕΣ (3)

2. Επιλέγεται ασθενές οξύ, του οποίου το pK_a να διαφέρει όσο το δυνατόν λιγότερο από το επιθυμητό pH , ή ασθενής βάση, της οποίας το pK_b να διαφέρει όσο το δυνατόν λιγότερο από το επιθυμητό pOH .

Έτσι η ρυθμιστική χωρητικότητα του διαλύματος είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη.

– Θα είναι μέγιστη όταν $pK_a = pH$, $pOH = pK_b$

3. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών του Ρ.Δ. να είναι αρκετά μεγάλες για να έχει επαρκή ρυθμιστική χωρητικότητα. Συνήθως 0,1 – 1,0 M

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (4)

- Μετά την ανάμειξη των συστατικών του Ρ.Δ. μετρείται το pH του διαλύματος με πεχάμετρο και ρυθμίζεται στην επιθυμητή περιοχή με προσθήκη μικρών ποσοτήτων ισχυρού οξέος ή βάσεως
- Η ρύθμιση απαραίτητη γιατί συνήθως η υπολογιζόμενη τιμή pH διαλύματος δε συμπίπτει με την πραγματική λόγω των διοντικών έλξεων
- Υπάρχουν διαθέσιμες οδηγίες παρασκευής μεγάλου αριθμού Ρ.Δ.
 - Ρ.Δ.McIlvaine σε περιοχή 2-8 με ανάμειξη κιτρικού οξέος - Na_2HPO_4
 - Ρ.Δ.Clark-Lubs σε περιοχή 2-10 με τρία συστήματα:
φθαλικό οξύ + όξινο φθαλικό κάλιο,
μονόξινο και δισόξινο φωσφορικό κάλιο,
βορικό οξύ και βορικό νάτριο.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (5)

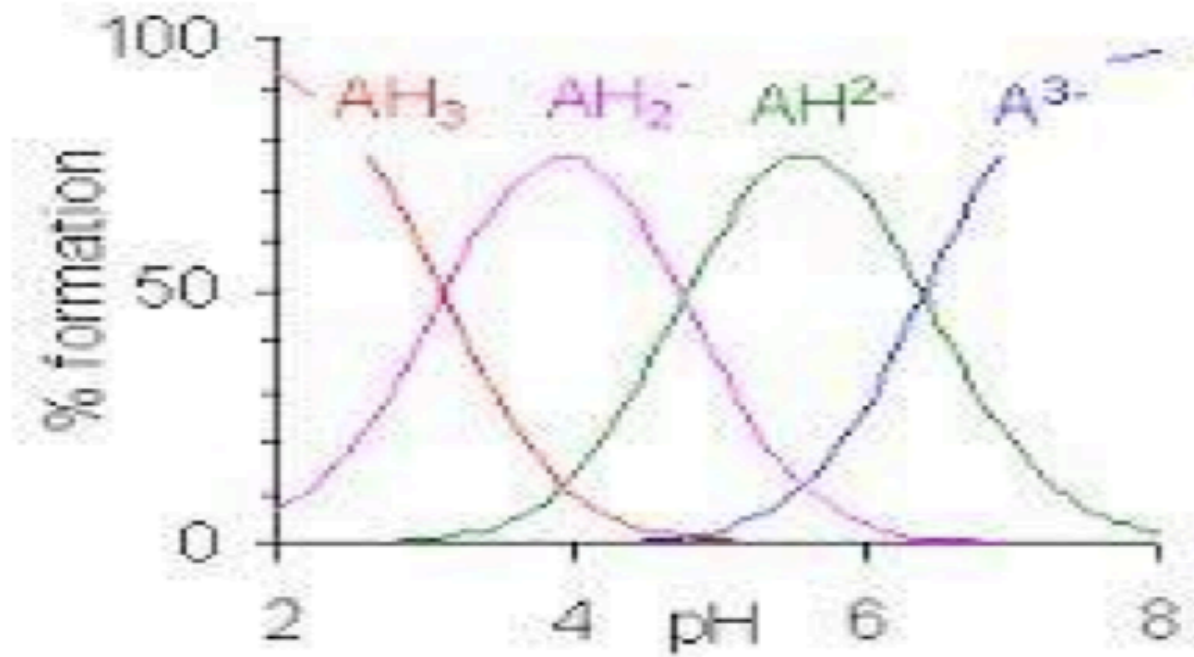
- Ρυθμιστικά Διαλύματα McIlvaine

pH required.	0.2 M Na ₂ HPO ₄ .	0.1 M citric acid.
	cc.	cc.
2.2	0.40	19.60
2.4	1.24	18.76
2.6	2.18	17.82
2.8	3.17	16.83
3.0	4.11	15.89
3.2	4.94	15.06
3.4	5.70	14.30
3.6	6.44	13.56
3.8	7.10	12.90
4.0	7.71	12.29
4.2	8.28	11.72
4.4	8.82	11.18
4.6	9.35	10.65
4.8	9.86	10.14
5.0	10.30	9.70
5.2	10.72	9.28
5.4	11.15	8.85
5.6	11.60	8.40
5.8	12.09	7.91
6.0	12.63	7.37
6.2	13.22	6.78
6.4	13.85	6.15
6.6	14.55	5.45
6.8	15.45	4.55
7.0	16.47	3.53
7.2	17.39	2.61
7.4	18.17	1.83
7.6	18.73	1.27
7.8	19.15	0.85
8.0	19.45	0.55

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (6)

- Κατανομή Σωματιδίων Κιτρικού Οξέος κύριου συστατικού Ρ.Δ. McLaine

Citric acid (AH_3) speciation



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (?)

- Παράδειγμα 1:

Παράδειγμα 7-7. Να υπολογισθούν οι απαιτούμενοι όγκοι διαλυμάτων NH_4Cl 0,500 M και NH_3 0,500 M για την παρασκευή 200 mL ρυθμιστικού διαλύματος, που έχει pH 8,00.

Λύση. Έχουμε $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-8}$ M, και ισχύουν οι σχέσεις

$$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+, \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,56 \times 10^{-10}$$

Έστω ότι απαιτούνται ψ mL NH_4Cl , συνεπώς και $(200 - \psi)$ mL NH_3 , οπότε έχουμε

$$(\psi \text{ mL})(0,500 \text{ mmol/mL}) = 0,500\psi \text{ mmol NH}_4^+ \text{ και}$$

$$(200 - \psi) \text{ mL } (0,500 \text{ mmol/mL}) = (100 - 0,500\psi) \text{ mmol NH}_3$$

Αντικαθιστώντας αυτές τις τιμές στην έκφραση της K_a έχουμε

$$5,56 \times 10^{-10} = \frac{(1,0 \times 10^{-8})[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(1,0 \times 10^{-8})(100 - 0,500\psi) \text{ mmol}}{(0,500\psi) \text{ mmol}}$$

Με επίλυση της εξίσωσης έχουμε $\psi = 189,5$. Άρα απαιτούνται 189,5 mL NH_4Cl και $200 - 189,5 = 10,5$ mL NH_3 . Να σημειωθεί, ότι ο λόγος $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ δόθηκε απ'ευθείας σε mmol και όχι σε μοριακότητες ή mmol/mL. Ο λόγος των μοριακότητων ισούται με το λόγο των mmol, γιατί ο όγκος διαγράφεται.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (8)

- Παράδειγμα 2:

Παράδειγμα 7-8. Να υπολογισθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος, που παρασκευάζεται με ανάμειξη 100 mL NaOH 0,200 M και 150 mL CH₃COOH 0,400 M.

Λύση. Αρχικά έχουμε

$$(100 \text{ mL})(0,200 \text{ mmol/mL}) = 20,0 \text{ mmol NaOH}$$

$$\text{και } (150 \text{ mL})(0,400 \text{ mmol/mL}) = 60,0 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}$$

Κατά την εξουδετέρωση παράγονται 20,0 mmol CH₃COO⁻ και απομένουν 40,0 mmol CH₃COOH. Άρα έχουμε

$$\text{pH} = 4,74 + \log \frac{20,0/250}{40,0/250} = 4,44$$

Να σημειωθεί, ότι είναι δυνατόν, όπως και στο παράδειγμα (7-7), οι όγκοι να διαγραφούν από την αρχή.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (9)

- Παράδειγμα 3:

Παράδειγμα 7-9. Πόσα γραμμάρια CH_3COONa πρέπει να προστεθούν σε ένα λίτρο διαλύματος HCl $0,100 \text{ M}$, ώστε το pH να γίνει $4,44$;

Λύση. 1ος τρόπος. Σε pH $4,44$ έχουμε

$$\text{pH} = 4,44 = 4,74 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{ή} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,00.$$

Απαιτούνται $1000 \times 0,100 = 100 \text{ mmol}$ CH_3COONa για την εξουδετέρωση του HCl ($\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$), οπότε σχηματίζονται 100 mmol CH_3COOH , και έστω ότι απαιτούνται και άλλα $\psi \text{ mmol}$ CH_3COONa , για να είναι $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2,00$. Έχουμε $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 100/\psi$ ή $\psi = 50$. Άρα απαιτούνται συνολικά $100 + 50 = 150 \text{ mmol}$ CH_3COONa , επομένως πρέπει να προστεθούν

$$(150 \text{ mmol})(0,08204 \text{ g CH}_3\text{COONa / mmol}) = 12,3 \text{ g CH}_3\text{COONa}.$$

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (10)

- Παράδειγμα 3 (συνέχεια):

2ος τρόπος. Έστω ότι απαιτούνται C mol CH₃COONa/L. Έχουμε

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{10^{-4,44}}{10^{-4,44} + 1,8 \times 10^{-5}} = 0,6686 \\ &= \frac{0,100}{C} \quad (\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-), \end{aligned}$$

από την οποία C = 0,150 M. Άρα πρέπει να προστεθούν

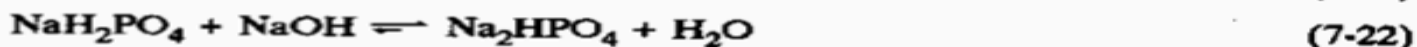
$$(0,150 \text{ mol})(82,04 \text{ g CH}_3\text{COONa/mol}) = 12,3 \text{ g CH}_3\text{COONa/L.}$$

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (11)

- Παράδειγμα 4:

Παράδειγμα 7-10. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,500 M πρέπει να προστεθούν σε 40,0 mL διαλύματος H_3PO_4 0,100 M για να παραχθεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7,00;

Λύση. 1ος τρόπος. Έστω V mL ο όγκος του ρυθμιστικού διαλύματος. Επειδή το pH είναι 7,00, $\text{p}K_1 = 2,12$ και $\text{p}K_2 = 7,21$, έπεται ότι το ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από NaH_2PO_4 και Na_2HPO_4 . Κατά την προσθήκη του NaOH πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις



Για την αντίδραση (7-21) προστίθενται $40,0 \times 0,100 = 4,00$ mmol NaOH, και έστω ότι προστίθενται και άλλα ψ mmol NaOH για την αντίδραση (7-22), ήτοι συνολικά $(4,00 + \psi)$ mmol NaOH. Από την αντίδραση (7-22) παράγονται ψ mmol Na_2HPO_4 , επομέ-

ως απομένουν $(4,00 - \psi)$ mmol NaH_2PO_4 . Έχουμε

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,00 = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\text{ή} \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{7,00 - 7,21} = 0,617 = \frac{\psi/V}{(4,00 - \psi)/V}$$

ή $\psi = 1,53$. Άρα πρέπει να προστεθούν $4,00 + 1,53 = 5,53$ mmol NaOH, δηλαδή $5,53/0,500 = 11,06$ mL NaOH 0,500 M.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ (12)

- Παράδειγμα 4 (συνέχεια):

2ος τρόπος. Έστω C η αναλυτική συγκέντρωση των φωσφορικών. Έχουμε

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C} = \frac{(1,00 \times 10^{-7})^3}{(1,00 \times 10^{-7})^3 + 7,5 \times 10^{-17} + 4,65 \times 10^{-17} + 4,65 \times 10^{-22}}$$
$$= \frac{10^{-21}}{1,215 \times 10^{-16}} = 8,2 \times 10^{-6}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C} = \frac{7,5 \times 10^{-17}}{1,215 \times 10^{-16}} = 0,62$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C} = \frac{4,65 \times 10^{-17}}{1,215 \times 10^{-16}} = 0,38$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C} = \frac{4,65 \times 10^{-22}}{1,215 \times 10^{-16}} = 3,8 \times 10^{-6}$$

Από τις τιμές των α_1 και α_2 καταφαίνεται, ότι το διάλυμα περιέχει πρακτικώς μόνο NaH_2PO_4 και Na_2HPO_4 (οι ποσότητες των H_3PO_4 και Na_3PO_4 είναι αμελητέες). Το διάλυμα περιέχει αρχικά

$$(40,0 \text{ mL})(0,100 \text{ mmol/mL}) = 4,00 \text{ mmol H}_3\text{PO}_4.$$

Στο ρυθμιστικό διάλυμα υπάρχουν $4,00 \times 0,62 = 2,48 \text{ mmol NaH}_2\text{PO}_4$ και $4,00 \times 0,38 = 1,52 \text{ mmol Na}_2\text{HPO}_4$, και για την παρασκευή τους προστέθηκαν $2,48 + (2 \times 1,52) = 5,52 \text{ mmol NaOH}$, δηλαδή $5,52/0,500 = 11,04 \text{ mL NaOH } 0,500 \text{ M}$.