ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο: ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

ΕΝΟΤΗΤΑ 5.5: ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ποια διαλύματα λέγονται ρυθμιστικά και από ποια συστατικά αποτελούνται;

Ρυθμιστικά ονομάζονται τα διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί σε αυτά μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης. Επίσης, μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους.

Περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA/A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B/BH^+).

Επισημαίνεται ότι, οι συγκεντρώσεις των δύο συζυγών μορφών πρέπει να είναι συγκρίσιμες, δηλαδή να μην είναι η μία αμελητέα σε σχέση με την άλλη.

Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι:

- Διάλυμα που περιέχει CH_3COOH και CH_3COO^- (π.χ. από CH_3COONa).
- Διάλυμα που περιέχει HNO_2 και NO_2^- (π.χ. από KNO_2).
- Διάλυμα που περιέχει HCN και CN^- (π.χ. από KCN).
- Διάλυμα που περιέχει NH_3 και NH_4^+ (π.χ. από NH_4Cl).

2. Γιατί είναι σημαντική η μελέτη των ρυθμιστικών διαλυμάτων και ποιες είναι οι εφαρμογές τους;

Η μελέτη των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι σημαντική επειδή πολλές βιοχημικές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε διαλύματα που διατηρούν το pH τους σταθερό, καθώς και λόγω του πολύ μεγάλου πλήθους των εφαρμογών τους.

Για παράδειγμα, η κανονική τιμή του pH του πλάσματος του αίματος του ανθρώπου είναι μεταξύ 7,35 και 7,45. Μικρές αλλαγές στην τιμή του pH, της τάξεως του δέκατου της μονάδος, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες ή ακόμα και το θάνατο. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί οι διάφορες βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό μας, γίνονται παρουσία ενζύμων, των οποίων η δράση επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Η σταθερότητα της τιμής του pH του αίματος επιτυγχάνεται χάρις στην παρουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων με σημαντικότερο το ζεύγος H_2CO_3/HCO_3^-.

Ορισμένες από τις εφαρμογές των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι οι ακόλουθες:

α) Στην Αναλυτική Χημεία όπου χρησιμοποιούνται στην κλασσική ποσοτική ανάλυση (ογκομετρήσεις), στην βαθμονόμηση των πεχαμέτρων κ.ά.

β) Στη χημική βιομηχανία πολλές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε συγκεκριμένη τιμή pH. Έτσι, ρυθμιστικά διαλύματα χρησιμοποιούνται στους βιολογικούς καθαρισμούς, στην παραγωγή χρωμάτων, στην παραγωγή λιπασμάτων κ.ά.

γ) Στην Ιατρική, στη Βιολογία και στη Φαρμακευτική. Σχεδόν όλα τα υγρά των έμβιων οργανισμών, όπως για παράδειγμα το αίμα, είναι ρυθμιστικά διαλύματα,

ώστε να ρυθμίζουν τις βιολογικές διεργασίες. Γι' αυτό το λόγο η πλειονότητα των παρασκευασμάτων που χρησιμοποιούνται στην έρευνα σε αυτές τις επιστήμες, παρασκευάζεται μέσα σε ρυθμιστικά διαλύματα τα οποία έχουν συνήθως $\mathrm{pH} = 7,4$.

3. Τι είναι η ρυθμιστική ικανότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος;

Ρυθμιστική ικανότητα ονομάζουμε το μέγεθος που μας δείχνει πόσο μεγάλη αντοχή εμφανίζει το ρυθμιστικό διάλυμα στις μεταβολές του pH όταν προσθέτουμε σε αυτό μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης, ή όταν το αραιώνουμε.
Μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα εμφανίζουν τα ρυθμιστικά διαλύματα που περιέχουν το συζυγές ζεύγος σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.
Για παράδειγμα, ρυθμιστικό διάλυμα $\mathrm{CH_3COOH}$ 1 Μ και $\mathrm{CH_3COONa}$ 1 Μ και ρυθμιστικό διάλυμα $\mathrm{CH_3COOH}$ 0,1 Μ και $\mathrm{CH_3COONa}$ 0,1 Μ έχουν ίδιο pH, αλλά το πρώτο έχει μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα.
Επίσης, ένα ρυθμιστικό διάλυμα έχει μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα όταν οι συγκεντρώσεις των δύο συζυγών μορφών είναι ίσες.

4. Πώς παρασκευάζουμε ρυθμιστικά διαλύματα;

Υπάρχουν τρεις τρόποι για την παρασκευή ενός ρυθμιστικού διαλύματος.
Ας υποθέσουμε ότι θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος, $\mathrm{CH_3COOH}$, και οξικού ανιόντος, $\mathrm{CH_3COO^-}$.

α) Αναμειγνύουμε μια ποσότητα υδατικού διαλύματος οξικού οξέος, $\mathrm{CH_3COOH}$, με μια ποσότητα διαλύματος άλατος του οξικού οξέος, π.χ. οξικού νατρίου, $\mathrm{CH_3COONa}$, από τη διάσταση του οποίου θα προέλθει το οξικό ανιόν $\mathrm{CH_3COO^-}$. Εναλλακτικά, προσθέτουμε σε διάλυμα $\mathrm{CH_3COOH}$ ποσότητα καθαρού $\mathrm{CH_3COONa}$ και το αντίστροφο.
β) Εξουδετερώνουμε μερικώς ένα υδατικό διάλυμα οξικού οξέος με προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. υδροξειδίου του νατρίου, NaOH. Δηλαδή, αν έχουμε ένα διάλυμα που περιέχει 1 mol οξικού οξέος, $\mathrm{CH_3COOH}$, μπορούμε να προσθέσουμε 0,5 mol NaOH, και να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol $\mathrm{CH_3COOH}$ και 0,5 mol $\mathrm{CH_3COONa}$.

Με ανάλογο τρόπο αν θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα βάσης, π.χ. αμμωνίας, $\mathrm{NH_3}$, τότε:

α) Αναμειγνύουμε μια ποσότητα υδατικού διαλύματος αμμωνίας, $\mathrm{NH_3}$, με μια ποσότητα διαλύματος αμμωνιακού άλατος π.χ. χλωριούχου αμμωνίου, $\mathrm{NH_4Cl}$, από τη διάσταση του οποίου θα προέλθει αμμώνιο $\mathrm{NH_4^+}$. Εναλλακτικά, προσθέτουμε σε διάλυμα $\mathrm{NH_3}$ ποσότητα καθαρού $\mathrm{NH_4Cl}$ και το αντίστροφο.
β) Εξουδετερώνουμε μερικώς ένα διάλυμα αμμωνίας με προσθήκη ισχυρού οξέος, π.χ. υδροχλωρικού οξέος, HCl. Δηλαδή, αν έχουμε ένα διάλυμα που περιέχει 1 mol $\mathrm{NH_3}$ μπορούμε να προσθέσουμε 0,5 mol HCl και να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol $\mathrm{NH_3}$ και 0,5 mol $\mathrm{NH_4Cl}$.

Παρατήρηση:
Μπορεί να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα και με τις εξής αντιδράσεις:
i. Σε υδατικό διάλυμα άλατος ασθενούς οξέος να προστεθεί ποσότητα ισχυρού οξέος, υπό την προϋπόθεση ότι το αλάτι του ασθενούς οξέος είναι σε κατάλληλη περίσσεια. Για παράδειγμα, σε διάλυμα που περιέχει 1 mol CH_3COONa να προστεθούν 0,5 mol HCl, οπότε θα προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol CH_3COONa και 0,5 mol CH_3COOH.

mol	$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COONa + NaCl$			
Αρχ.	1	0,5	–	–
Τελ.	0,5	–	0,5	0,5

ii. Σε υδατικό διάλυμα άλατος ασθενούς βάσης να προστεθεί ποσότητα ισχυρής βάσης, υπό την προϋπόθεση ότι το αλάτι της ασθενούς βάσης είναι σε κατάλληλη περίσσεια. Για παράδειγμα, σε διάλυμα που περιέχει 1 mol NH_4Cl να προστεθούν 0,5 mol $NaOH$, οπότε θα προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει 0,5 mol NH_4Cl και 0,5 mol NH_3.

mol	$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$			
Αρχ.	1	0,5	–	–
Τελ.	0,5	–	0,5	0,5

5. Τι είναι η εξίσωση Henderson- Hasselbalch που ισχύει στα ρυθμιστικά διαλύματα, ποια η χρησιμότητά της και με ποιες προϋποθέσεις ισχύει;

Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους όσον αφορά ένα ρυθμιστικό διάλυμα είναι η τιμή του pH. Το 1908 ο Henderson μελετώντας ρυθμιστικά διαλύματα ανθρακικού οξέος έγραψε μια εξίσωση που στη γενική της μορφή δίνεται από τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[C_{\text{οξέος}}]}{[C_{\text{συζυγούς βάσεως}}]}$$

Παρατήρηση:
Την εξίσωση αυτή έχουμε ήδη παραγάγει και χρησιμοποιήσει στην επίδραση κοινού ιόντος, δεδομένου ότι τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι ειδική περίπτωση της επίδρασης κοινού ιόντος.
Στη συνέχεια, ο Hasselbalch -αφού εν τω μεταξύ ο Sorensen είχε εισαγάγει την έννοια του pH - για να χρησιμοποιήσει την εξίσωση του Henderson στην μελέτη της οξέωσης του αίματος, την λογαρίθμησε. Έτσι,παρήγαγε μια εξίσωση που στη γενική της μορφή δίνεται από τη σχέση:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{συζυγούς βάσεως}}}{C_{\text{οξέος}}}$$

Η σχέση αυτή είναι η εξίσωση των Henderson και Hasselbalch. **Προσέξτε** ότι στον αριθμητή του κλάσματος είναι η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης, ενώ η συγκέντρωση του οξέος είναι στον παρονομαστή.
Αντίστοιχα για ρυθμιστικό διάλυμα βάσης ισχύουν οι σχέσεις:

$$[OH^-] = K_b \frac{[C_{\text{βάσης}}]}{[C_{\text{συζυγούς οξέος}}]}$$ και

$$pOH = pK_b + \log \frac{C_{\text{συζυγούς οξέος}}}{C_{\text{βάσεως}}}$$

Η εξίσωση των Henderson και Hasselbalch μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος, υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής CH_3COOH / CH_3COO^-. Τότε, για να ισχύει η εξίσωση Henderson και Hasselbalch θα πρέπει:

α) Η συγκέντρωση του οξέος, CH_3COOH, στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του, δηλ: $[CH_3COOH]_{\text{ισορροπίας}} \simeq [CH_3COOH]_{\text{αρχική}}$

β) Η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης, CH_3COO^-, στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της, δηλ: $[CH_3COO^-]_{\text{ισορροπίας}} \simeq [CH_3COO^-]_{\text{αρχική}}$

6. Γιατί τα ρυθμιστικά διαλύματα διατηρούν σταθερό το pH τους μετά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων;

Η σημαντικότερη ιδιότητα των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι ότι διατηρούν σταθερό το pH τους μετά από την προσθήκη μικρών ποσοτήτων οξέων ή βάσεων. Ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος, CH_3COOH, και οξικού ανιόντος, CH_3COO^-, με συγκέντρωση 1 Μ τόσο για το οξύ όσο και για τη συζυγή του βάση. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος, π.χ. υδροχλωρικού οξέος, HCl, τότε τα οξώνια που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του οξέος αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση CH_3COO^-, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Με άλλα λόγια τα ιόντα H_3O^+ που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

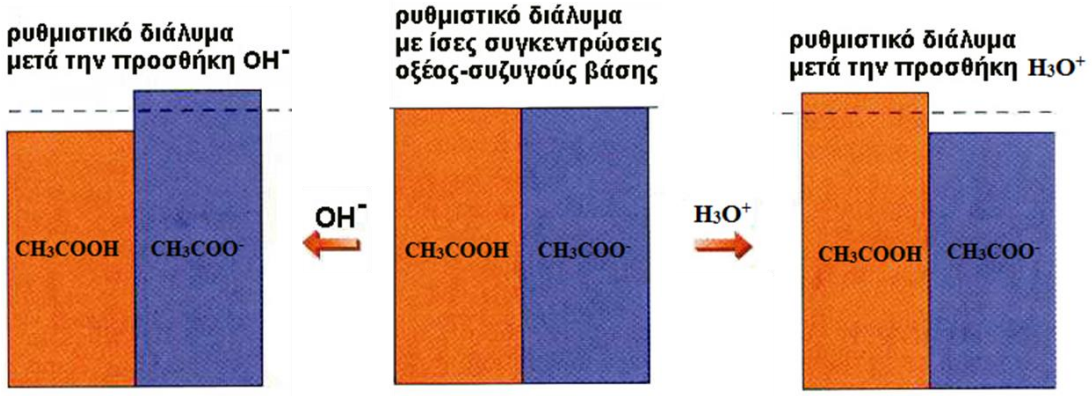
Αν, πάλι, προσθέσουμε μικρή ποσότητα ισχυρής βάσης π.χ. υδροξειδίου του καλίου, KOH, τα υδροξείδια που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του KOH αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το οξικό οξύ, σύμφωνα με τη αντίδραση:

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος

Ωστόσο, η ποσότητα HCl ή KOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες οξικού ανιόντος ή οξικού οξέος, αντίστοιχα, που περιέχει το ρυθμιστικό διάλυμα, ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Τα παραπάνω αποδίδονται πιο παραστατικά από την ακόλουθη εικόνα:



Τα εμβαδά του σχήματος αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις. Για να διατηρείται το pH πρακτικά σταθερό θα πρέπει, μετά την προσθήκη μικρής αλλά υπολογίσιμης

ποσότητας ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης, τα εμβαδά να μην αλλάζουν πολύ,

δηλαδή η τιμή του λόγου $\frac{[\text{συζ.βάσης}]}{[\text{συζ.οξέος}]}$ να μην αλλάζει πολύ.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο δρα και ένα ρυθμιστικό διάλυμα ασθενούς βάσης και συζυγούς οξέος. Για παράδειγμα ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα αμμωνίας, NH_3,και κατιόντων αμμωνίου, NH_4^+. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος, τότε τα οξώνια που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του οξέος αντιδρούν πρακτικά πλήρως με την αμμωνία, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

Αν, πάλι, προσθέσουμε μικρή ποσότητα μιας ισχυρής βάσης, τα υδροξείδια που προκύπτουν από την διάσταση της βάσης αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τα κατιόντα αμμωνίου, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος

7. Γιατί τα ρυθμιστικά διαλύματα διατηρούν σταθερό το pH τους αν αραιωθούν, μέσα σε ορισμένα όρια;

Τα ρυθμιστικά διαλύματα έχουν επιπλέον την ιδιότητα να μην μεταβάλλεται το pH τους όταν αραιώνονται, μέσα σε ορισμένα όρια. Γιατί συμβαίνει αυτό; Ας θεωρήσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού οξέος, CH_3COOH με συγκέντρωση C_1 και οξικού νατρίου, CH_3COONa με συγκέντρωση C_2 . Σύμφωνα με την εξίσωση Henderson – Hasselbalch, η συγκέντρωση των οξωνίων, $[H_3O^+]$ θα δίνεται από τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_a \frac{C_1}{C_2}$$

Ας υποθέσουμε ότι αραιώνουμε το διάλυμα, δέκα φορές και η συγκέντρωση των ουσιών μειώνεται δέκα φορές αντίστοιχα. Υπολογίζουμε την $[H_3O^+]$, σύμφωνα με την παραπάνω σχέση,

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_a \frac{\frac{C_1}{10}}{\frac{C_2}{10}} M = K_a \frac{C_1}{C_2}$$

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση οξωνίων και επομένως και το pH θα έχουν ακριβώς την ίδια τιμή.

Όπως είναι προφανές, η σταθερότητα αυτή θα διατηρείται όσο ισχύει η εξίσωση Henderson – Hasselbalch. Σε πολύ μεγάλες αραιώσεις, αυτή η σχέση δεν ισχύει πια, επειδή δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις πάνω στις οποίες στηρίζεται, και το pH αλλάζει σημαντικά τείνοντας προς την τιμή του pH του ουδέτερου διαλύματος.

Ημερομηνία τροποποίησης: 5/3/2019

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος – Γιαλούρης Παρασκευάς