

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (Καρδίτσα)

Ανόργανη Χημεία

Ενότητα 6<sup>η</sup>: α. Εφαρμογές Υδατικής Ισορροπίας



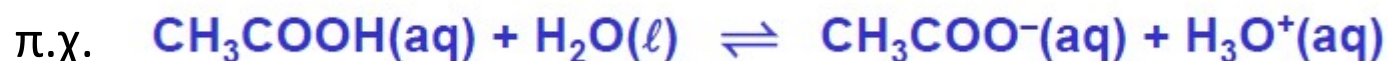
Δεκέμβριος 2019

Δρ. Λάκκα Αχιλλεία – ΠΔ 407

## Επίδραση Κοινού Ιόντος

2

- Επίδραση κοινού ιόντος είναι η μετατόπιση μιας ιοντικής ισορροπίας, η οποία προκαλείται από την προσθήκη μιας ένωσης που παρέχει στο διάλυμα ένα ιόν όμοιο με αυτά που συμμετέχουν στην ισορροπία.



Αν σε αυτό το διάλυμα προσθέτουμε  $\text{HCl}(\text{aq})$  (ιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ή  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (δηλαδή ιόντα  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), τότε η ισορροπία θα μετατοπισθεί προς τα αριστερά (αρχή του Le Chatelier)



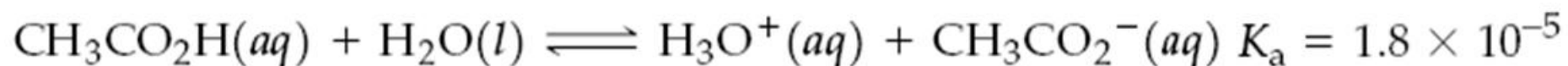
- Ο περιορισμός του ιοντισμού του οξικού οξέος από  $\text{HCl}(\text{aq})$  ή  $\text{CH}_3\text{COONa}$  αποτελεί παράδειγμα επίδρασης κοινού ιόντος.

## Επίδραση Κοινού Ιόντος

3

Για να διευκρινιστούν καλύτερα οι υπολογισμοί που σχετίζονται με το pH σ' ένα μίγμα ασθενούς οξέως – συζυγούς βάσεως, λαμβάνεται ένα μίγμα 0.1 M οξικού οξέως και 0.1 M οξικού νατρίου.

Ισχύει ότι:



## Επίδραση Κοινού Ιόντος

4

Μπορεί τώρα να δημιουργηθεί ο πίνακας συγκεντρώσεων των ενώσεων (μορίων και ιόντων) που συμμετέχουν στην αντίδραση. Όμως, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η συγκέντρωση των οξικών ιόντων ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) προέρχεται και από τη διάσταση του οξικού οξέως και από τη διάσταση του οξικού νατρίου.

Δηλαδή, αν υποθεθεί ότι η συγκέντρωση των οξικών ιόντων είναι  $x$  mol/L από τη διάσταση του οξικού οξέως, θα προστεθούν σ' αυτά και άλλα 0.1 mol/L από τη διάσταση του οξικού νατρίου. Συνεπώς:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq)$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$+$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$
Initial conc (M)	0.10				$\sim 0$		0.10
Change (M)	$-x$				$+x$		$+x$
Equilibrium conc (M)	$0.10 - x$				$x$		$0.10 + x$

## Επίδραση Κοινού Ιόντος

5

Αν τώρα οι τιμές αντικατασταθούν στην εξίσωση ισορροπίας, λαμβάνεται:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = \frac{(x)(0.10 + x)}{0.10 - x}$$

Εφόσον όμως η συγκέντρωση  $x$  είναι πολύ μικρότερη από 0.1, η εξίσωση μπορεί ν' απλοποιηθεί ως εξής:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.10 + x)}{0.10 - x} \approx \frac{(x)(0.10)}{0.10}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Δηλαδή:

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

## Επίδραση Κοινού Ιόντος

6

Αν το διάλυμα περιείχε μόνο 0.1 M οξικό οξύ, τότε θα ίσχυε:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq)$	+	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	+	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$
Equilibrium conc (M)	0.10	-	$x$		$x$		$x$

Με βάση την παραπάνω μεθοδολογία, μπορεί να υπολογιστεί ότι το pH αυτού του διαλύματος θα ήταν 2.89.

# Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

7

Διαλύματα που περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή βάση του ονομάζονται **ρυθμιστικά διαλύματα**, γιατί αντιστέκονται σε δραστικές αλλαγές του pH.

Ένα ρ.δ. πρέπει να περιέχει δύο συστατικά: ένα που να μπορεί να εξουδετερώνει οξέα και ένα που να μπορεί να εξουδετερώνει βάσεις. Όμως σε καμιά περίπτωση δεν θα πρέπει το ένα συστατικό να εξουδετερώνει το άλλο.

Την απαίτηση αυτή για ρυθμιστική δράση δεν ικανοποιεί κανένα μίγμα ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, παρά μόνο μίγματα ασθενούς οξέος με τη συζυγή βάση του ( $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ή ασθενούς βάσεως με το συζυγές οξύ της ( $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ ).

## Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

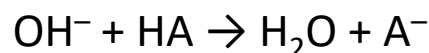
8

Δράση: Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA – NaA

Ισορροπία διασπάσεως του HA:  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

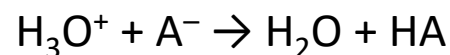
(α) Προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH:



[HA] και [A<sup>-</sup>] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα OH<sup>-</sup>  $\longrightarrow$

ο λόγος [HA]/[A<sup>-</sup>] πρακτικά αμετάβλητος  $\longrightarrow$  pH σχεδόν σταθερό

(β) Προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(aq):



[HA] και [A<sup>-</sup>] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  $\longrightarrow$

ο λόγος [HA]/[A<sup>-</sup>] πρακτικά αμετάβλητος  $\longrightarrow$  pH σχεδόν σταθερό



## Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

9

Για να διαπιστωθεί η λειτουργία ενός ρυθμιστικού διαλύματος, λαμβάνεται ένα μίγμα 0.1 M οξικού οξέως και 0.1 M οξικού νατρίου. Ισχύει ότι:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq)$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+(aq)$	$+$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$
Equilibrium conc (M)	$0.10 - x$				$x$		$0.10 + x$

Εάν η εξίσωση ισορροπίας λυθεί ως προς  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , τότε λαμβάνεται:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{(0.10 - x)}{(0.10 + x)} = K_a \left( \frac{0.10}{0.10} \right) = K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

## Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

10

### Προσθήκη $\text{OH}^-$

Ας υποθεθεί ότι στο προηγούμενο μίγμα προστίθενται 0.01 mol στερεού NaOH. Τότε θα ισχύει:

<b>Neutralization reaction:</b>	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(aq) + \text{OH}^-(aq) \xrightarrow{100\%} \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CH}_3\text{CO}_2^-(aq)$		
Before reaction (mol)	0.10	0.01	0.10
Change (mol)	-0.01	-0.01	+0.01
After reaction (mol)	0.09	~0	0.11

## Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

11

Συνεπώς:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{0.09 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = 0.09 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{0.11 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} = 0.11 \text{ M}$$

Αν αυτές οι τιμές αντικατασταθούν στην έκφραση του  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , τότε λαμβάνεται:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \\ &= (1.8 \times 10^{-5}) \left( \frac{0.09}{0.11} \right) = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.82$$

## Ρυθμιστικά Διαλύματα (Buffer Solutions)

12

### Προσθήκη $\text{H}_3\text{O}^+$

Ας υποτεθεί ότι στο προηγούμενο μίγμα προστίθενται 0.01 mol HCl. Τότε 0.01 mol οξικών ιόντων θα μετατραπούν σε 0.01 mol οξικού οξέως, σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι συγκεντρώσεις μετά την εξουδετέρωση θα είναι  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.11 \text{ M}$  και  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.09 \text{ M}$ . Δηλαδή:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \\ &= (1.8 \times 10^{-5}) \left( \frac{0.11}{0.09} \right) = 2.2 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.66$$

## Η Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

13

Όπως ήδη ειπώθηκε, ισχύει ότι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Base}]}$$

Αυτή η εξίσωση μπορεί να μετασχηματισθεί λογαριθμίζοντας, ως εξής:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{Acid}]}{[\text{Base}]}$$

Τελικά, λαμβάνεται η εξής έκφραση, η οποία ονομάζεται **εξίσωση Henderson - Hasselbalch**:

$$\text{HENDERSON-HASSELBALCH EQUATION} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{Acid}]}$$

# Η Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

Η εξίσωση Henderson – Hasselbalch δηλώνει ότι το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος έχει τιμή περίπου όσο και το  $pK_a$ , διαφέροντας μόνο κατά ένα παράγοντα  $\log([\text{βάση}]/[\text{οξύ}])$ .

Με βάση την εξίσωση Henderson – Hasselbalch μπορεί εύκολα να παρασκευαστεί ένα ρυθμιστικό διάλυμα συγκεκριμένου pH. Η γενική ιδέα είναι να επιλεγεί ένα ασθενές οξύ με  $pK_a$  κοντά στο επιθυμητό pH και να προσαρμοστεί ο λόγος  $[\text{βάση}]/[\text{οξύ}]$  σε μια τιμή, σύμφωνα με την εξίσωση Henderson – Hasselbalch.

## Ρυθμιστική ικανότητα

15

- Η ποσότητα ενός οξέως ή μιας βάσεως που μπορεί ν' απορροφηθεί από ένα ρυθμιστικό διάλυμα, χωρίς ν' αλλάξει πρακτικά το pH του ορίζεται ως **ρυθμιστική ικανότητα**.
- Η ρυθμιστική ικανότητα εξαρτάται από την ποσότητα οξέως και συζυγούς βάσης που υπάρχει στο διάλυμα.
- Για την ρυθμιστική ικανότητα σημαντικός είναι επίσης ο λόγος των ποσοτήτων οξέος και της συζυγούς του βάσης. Στην πραγματικότητα ένα διάλυμα είναι ρυθμιστικό μόνο όσο οι αναλογίες των δύο συγκεντρώσεων δεν διαφέρουν περισσότερο από 10, δηλαδή όταν

$$\frac{1}{10} < \frac{C_{\text{άλατος}}}{C_{\text{βάσης}}} < \frac{10}{1}$$

Αντικαθιστώντας τα όρια αυτά στην εξίσωση Henderson–Hasselbach προκύπτει ότι το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος βρίσκεται σε περιοχή  $\pm 1$  μονάδα pH γύρω από το pKa του οξέως ή της βάσης. Δηλαδή για ένα ρυθμιστικό διάλυμα ισχύει ότι  $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$