



Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Χημική & Περιβαλλοντική Τεχνολογία

**2^η εργαστηριακή δραστηριότητα:
Μέτρηση pH – Ρυθμιστικά διαλύματα**

Νικόλαος Γ. Σαββάκης

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

ΕΛΜΕΠΑ

Ακαδημαϊκό Έτος 2022-2023

Μέτρηση pH

- Για να περιγράψουμε ποσοτικά αν ένα διάλυμα είναι όξινο, ουδέτερο ή βασικό χρειαζόμαστε την συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου και κατιόντων υδροξωνίου, H^+ και H_3O^+ .
- Επειδή η συγκέντρωση των ιόντων αυτών είναι πολύ μικρή, η οξύτητα ή αλκαλικότητα ενός διαλύματος εκφράζεται συναρτήσει του pH, το οποίο ορίζεται ως

$$pH = -\log[H^+]$$

ή

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- » Στο υπερκάθαρο νερό, η διάσταση του νερού σε ιόντα συμβαίνει σε πολύ μικρό βαθμό



Μέτρηση pH



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$K[\text{H}_2\text{O}] = K_w =$ γινόμενο ιόντων νερού ή σταθερά διάσταση νερού

$$K_w = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

» Σε όλα τα υδατικά διαλύματα ισχύει η θεμελιώδης σχέση ότι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού είναι σταθερό. Στους 25 °C είναι ίσο με 10^{-14} .

» Σε καθαρό νερό: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

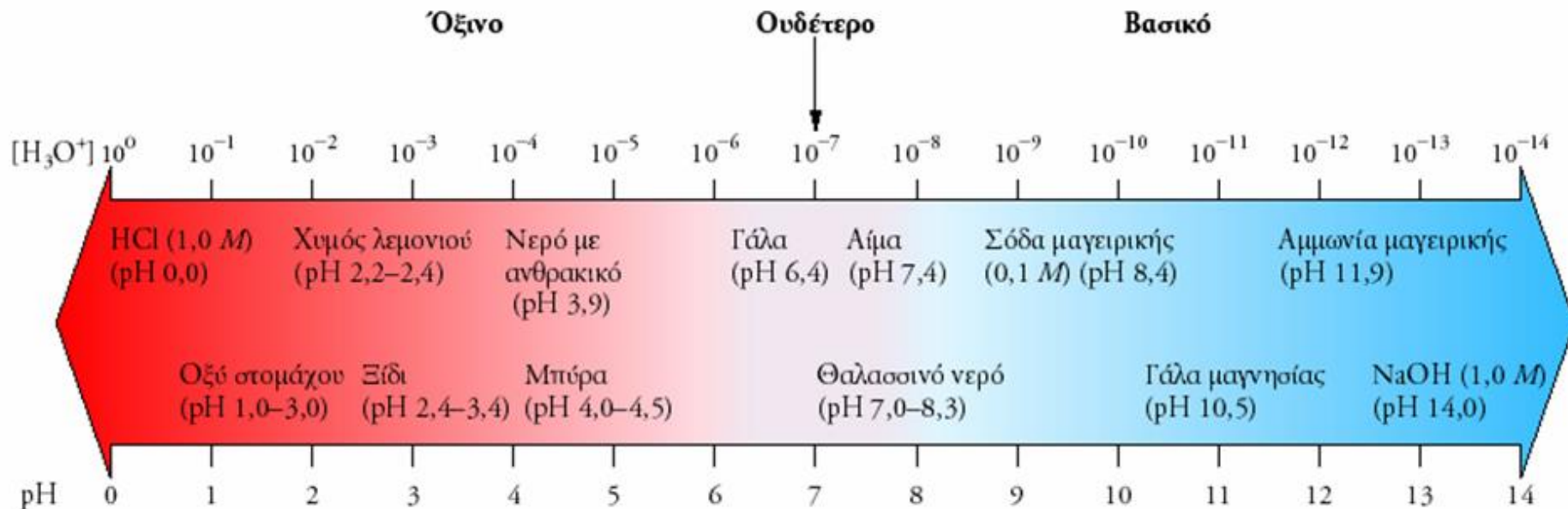
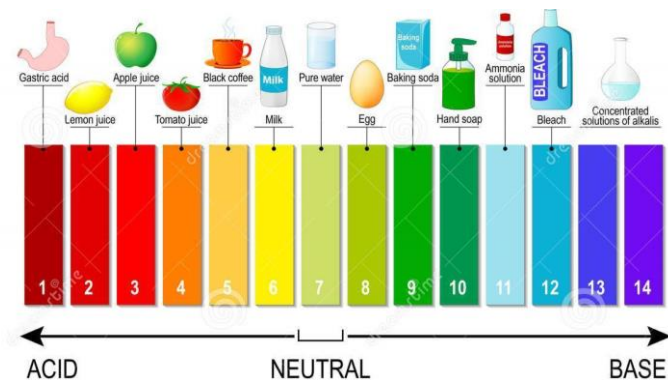
$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Μέτρηση pH

- $\text{pH} > 7,0 \Rightarrow [\text{H}^+] < 10^{-7} \Rightarrow$ διάλυμα βασικό
- $\text{pH} = 7,0 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7} \Rightarrow$ διάλυμα ουδέτερο
- $\text{pH} < 7,0 \Rightarrow [\text{H}^+] > 10^{-7} \Rightarrow$ διάλυμα όξινο



Μέτρηση pH

Ασκήσεις (Υπολογισμός του pH από την $[H_3O^+]$ ή $[H^+]$)

1. Πόσο είναι το pH ενός δείγματος γαστρικού υγρού (πεπτικό υγρό του στομάχου) του οποίου η συγκέντρωση των ιόντων υδροξωνίου είναι 0,045M;
2. Ένα κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου έχει συγκέντρωση ιόντων υδροξειδίου 0,025 M. Πόσο είναι το pH;

Απαντήσεις

1. $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0,045) = 1,346 = 1,35$

2. $pOH = -\log[OH^-] = -\log(0,025) = 1,602 = 1,6$

Αφού $pH + pOH = 14$

$pH = 14 - pOH = 14 - 1,6 = 12,4$

Μέτρηση pH

Ασκήσεις (Υπολογισμός του pH από την $[H_3O^+]$ ή $[H^+]$)

3. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ιόντων υδρονίου σε ένα αναψυκτικό με ανθρακικό οξύ, δεδομένου ότι έχει pH 3,16.

Απαντήσεις

3. $pH = 3,16 \Rightarrow [H_3O^+] = \text{antilog}(-pH) = 10^{-pH} = 10^{-3,16} = 6,91 \times 10^{-4} \text{ M} = 6,9 \times 10^{-4} \text{ M}$

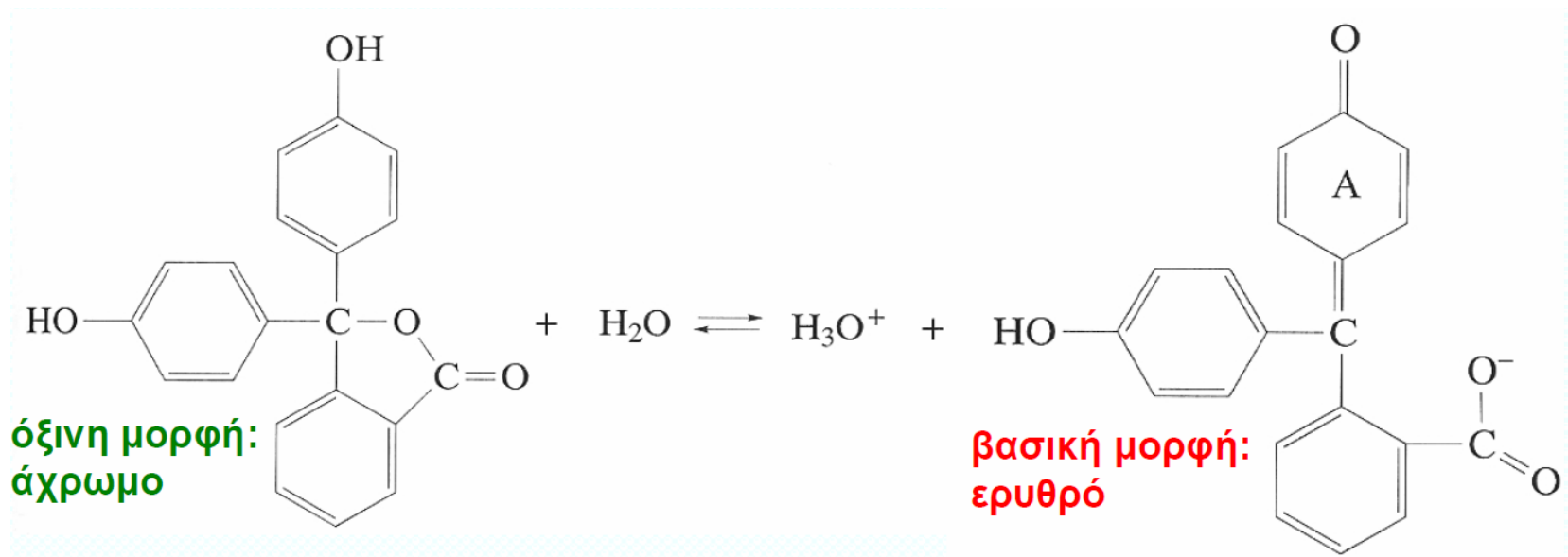
Μέτρηση pH: pH-μετρα

- Ο πειραματιστής τοποθετεί τα ηλεκτρόδια στο διάλυμα και διαβάζει το pH στην οθόνη του οργάνου.
- Τα pH-μετρα είναι ακριβά και ευαίσθητα όργανα και γι' αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση τους.
- Μετά από κάθε χρήση, το ηλεκτρόδιο υάλου εκπλύνεται προσεκτικά με απιονισμένο νερό.
- Κατά την παραμονή του φυλάσσεται μέσα σε ειδικό διάλυμα, όπως προβλέπει ο κατασκευαστής του οργάνου.



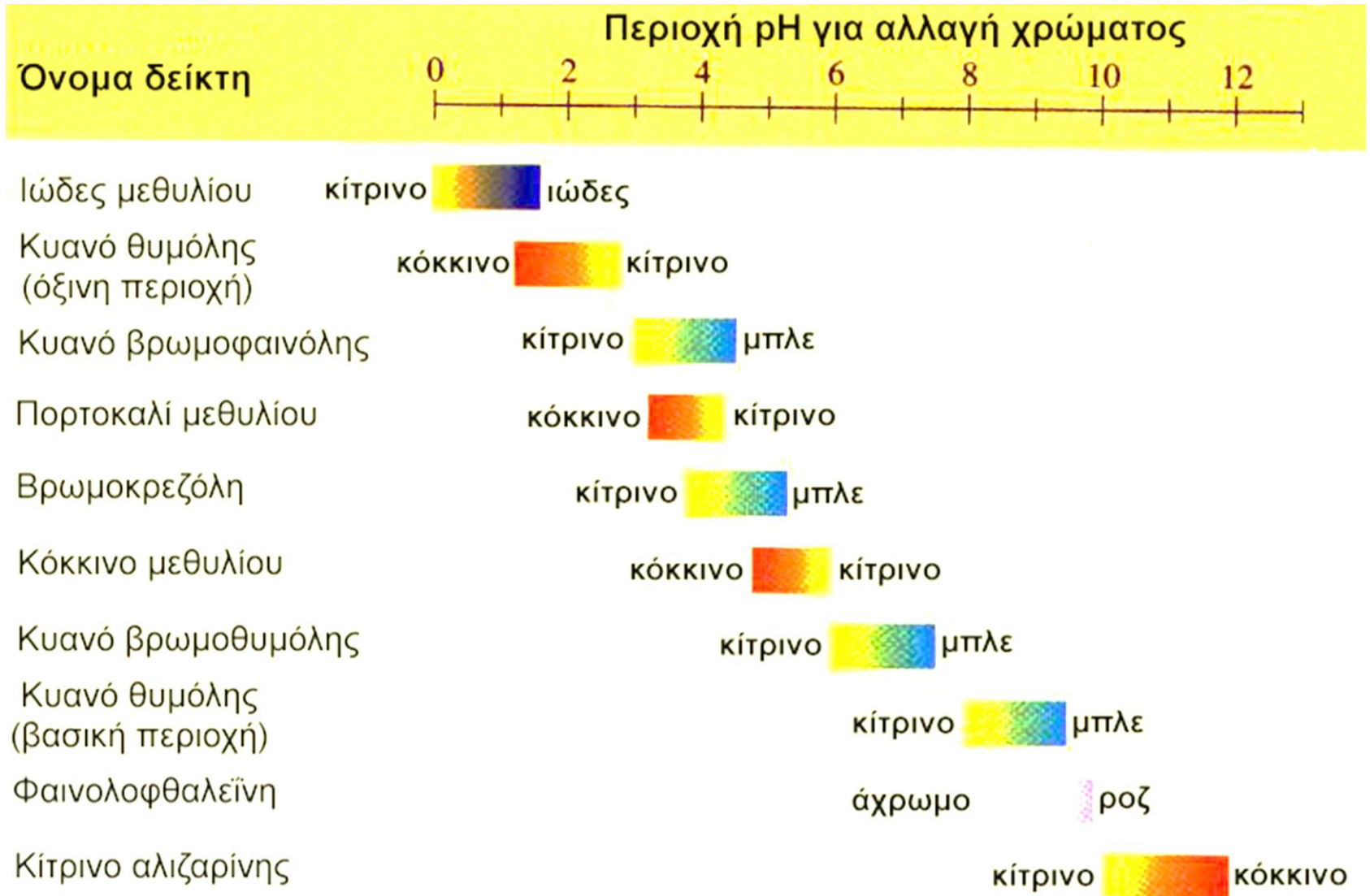
Μέτρηση pH - Δείκτες οξέων - βάσεων

- **Δείκτες** είναι ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις, των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος.



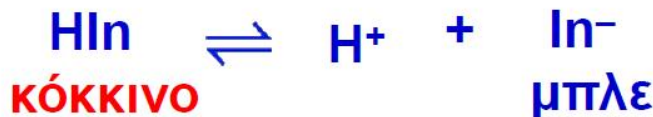
- **Ο δείκτης φαινολφθαλεΐνης:** Τα αδιάστατα μόρια του δείκτη είναι άχρωμα. Αντίθετα, το ανιόν της φαινολφθαλεΐνης (συζυγής βάση) είναι ερυθρό. Το χρώμα της βασικής μορφής προκύπτει από το σύστημα διπλών δεσμών του κινουειδούς δακτυλίου A.

Μέτρηση pH - Δείκτες οξέων - βάσεων

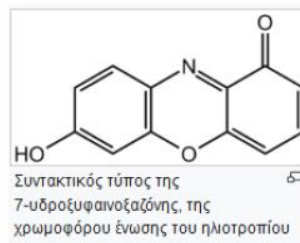


Τρόπος δράσεως των δεικτών οξέων – βάσεων

- Το **ηλιοτρόπιο** συμπεριφέρεται ως ένα ασθενές οξύ και συμβολίζεται ως HLn. Το H είναι το κατιόν υδρογόνου που μπορεί να αποδοθεί σε μια βάση, ενώ το Ln είναι το υπόλοιπο τμήμα του μορίου του ασθενούς οξέος. Όταν το ηλιοτρόπιο διαλύεται στο νερό και δημιουργείται το βάμμα ηλιοτροπίου, αποκαθίσταται η ισορροπία:



Χρώμα (pH < 4,5)	Χρώμα (4,5 < pH < 8,3)	Χρώμα (pH > 8,3)
κόκκινο	μοβ	μπλε



Τρόπος δράσεως των δεικτών οξέων – βάσεων

Όταν στο διάλυμα προστεθεί μια βάση, τα υδροξυλιόντα (OH^-) δεσμεύουν τα κατιόντα υδρογόνου (υδροξώνια, H_3O^+) και η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, οπότε το διάλυμα αποκτά μπλε χρώμα. Για να υπάρξει αλλαγή χρώματος του βάμματος ηλιοτροπίου, η βάση που θα προστεθεί πρέπει να δώσει διάλυμα με $\text{pH} > 8,3$

Όταν στο διάλυμα προστεθεί ένα οξύ, τα κατιόντα υδρογόνου πλεονάζουν και η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά σύμφωνα πάλι με την ίδια αρχή, οπότε το διάλυμα αποκτά κόκκινο χρώμα. Για να υπάρξει αλλαγή χρώματος του βάμματος ηλιοτροπίου, το οξύ που θα προστεθεί πρέπει να δώσει διάλυμα με $\text{pH} < 4,5$



Σε ενδιάμεσες τιμές pH , το χρώμα του βάμματος είναι μεταξύ κόκκινου και μπλε. Κάποια στιγμή κατά τη διάρκεια της μετατόπισης της ισορροπίας, οι συγκεντρώσεις του HLn και των H_3O^+ θα γίνουν ίσες. Τότε το χρώμα του διαλύματος είναι ιώδες, μια μίξη κόκκινου και μπλε. Για το ηλιοτρόπιο αυτό συμβαίνει σε pH κοντά στο 7 δηλ. σ' αυτό που συνήθως αποκαλείται "ουδέτερο" σημείο. Γι' αυτό το λόγο το βάμμα αλλά και το χαρτί ηλιοτροπίου χρησιμοποιούνται ευρύτατα στον έλεγχο του αν ένα διάλυμα είναι όξινο ($\text{pH} < 7$) ή βασικό ($\text{pH} > 7$).

Τρόπος δράσεως των δεικτών οξέων – βάσεων

pH 5 8
κόκκινο ← Μωβ «ουδέτερο χρώμα» → μπλε



- Πότε υπερिशύει το κόκκινο και πότε το μπλε? (Αρχή Le Chatelier)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ln}^-]}{[\text{HLn}]} = 10^{-7} \Rightarrow \frac{10^{-7}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ln}^-]}{[\text{HLn}]}$$

$$\frac{10^{-7}}{10^{-5}} = \frac{1}{100} = \frac{[\text{Ln}^-]}{[\text{HLn}]} \leftarrow \begin{array}{l} \text{μπλε} \\ \text{κόκκινο} \end{array}$$

Σε pH < 5 (κόκκινο) $\rightarrow [\text{HLn}] \geq 100[\text{Ln}^-]$

$$\frac{10^{-7}}{10^{-5}} = \frac{1}{100} = \frac{[\text{Ln}^-]}{[\text{HLn}]} \leftarrow \begin{array}{l} \text{μπλε} \\ \text{κόκκινο} \end{array}$$

Σε pH > 5 (μπλε) $\rightarrow [\text{Ln}^-] \geq 10[\text{HLn}]$

Ρυθμιστικά διαλύματα

- Ένα ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να περιέχει δύο συστατικά, εκ των οποίων το ένα συστατικό πρέπει να είναι ικανό να εξουδετερώνει οξέα, ενώ το άλλο συστατικό πρέπει να είναι ικανό να εξουδετερώνει βάσεις.
- **Προσοχή:** Είναι σημαντικό να μην χρησιμοποιείται το ένα συστατικό για να εξουδετερώσει το άλλο.
- Για να επιτευχθεί αυτή η απαίτηση ρύθμισης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο μίγματα ασθενών οξέων με συζευγμένες βάσεις, όπως το μείγμα ασθενούς οξέος με τη συζευγμένη του βάση ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$) ή η ασθενής βάση με το συζευγμένο οξύ της ($\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$).



Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων

Υπάρχουν πολλά φάρμακα που δρουν ως ρυθμιστικά για τη μείωση πεπτικών διαταραχών και πολλά σωματικά υγρά, όπως το πλάσμα του αίματος, που περιέχουν δραστικά ρυθμιστικά συστήματα. Για να παρασκευαστεί ένα ρυθμιστικό διάλυμα στο εργαστήριο, χρησιμοποιούνται έτοιμες κάψουλες.

Ρυθμιστικά διαλύματα

- Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι διαλύματα που διατηρούν σταθερό το pH τους, ακόμα και όταν προστίθενται μικρές ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επιπλέον, μπορούν να αραιωθούν εντός ενός ορισμένου εύρους, χωρίς να αλλάξει το pH τους.
- Τα ρυθμιστικά διαλύματα περιέχουν ένα ασθενές οξύ και την αντίστοιχη (συζυγή) βάση (HA/A^-) ή μια ασθενή βάση και το αντίστοιχο (συζυγές) της οξύ (B/BH^+).
- Μερικά παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι το διάλυμα HF και NaF (HF/F^-) και το διάλυμα NH_4Cl και NH_3 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$).

Ρυθμιστικά διαλύματα

Δράση: Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA–NaA

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

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

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{ή} \quad pH = pK_a + \log \frac{[\text{βαση}]}{[\text{οξύ}]}$$

Εξίσωση Henderson και Hasselbalch

Ρυθμιστικά διαλύματα

Δράση: Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA–NaA

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

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

A) Προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH:



[HA] και [A⁻] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα OH⁻ → Ο λόγος [HA]/[A⁻] πρακτικά αμετάβλητος → pH σχεδόν σταθερό

B) Προσθήκη μικρής ποσότητας HCl_(aq):



[HA] και [A⁻] μεγάλες σε σχέση με την ποσότητα H₃O⁺ → Ο λόγος [HA]/[A⁻] πρακτικά αμετάβλητος → pH σχεδόν σταθερό

Ρυθμιστικά διαλύματα

Δράση: Έστω το ρυθμιστικό ζεύγος HA–NaA

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

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{βάση}]}{[\text{οξύ}]}$$

Εξίσωση Henderson και Hasselbalch

- Η σχέση των **Henderson και Hasselbalch**, αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις π.χ. για ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA/A-θα πρέπει:
 - Α. η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $[\text{HA}] \approx [\text{οξύ}]$
 - Β. η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή $[\text{A}^-] \approx [\text{βάση}]$

Ρυθμιστικά διαλύματα

Άσκηση

Πόσο είναι το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος που παρασκευάζεται με προσθήκη 30,0 mL $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (οξικού οξέος) 0,15 M σε 70,0 mL $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (οξικού νατρίου) 0,20 M;

Απάντηση

$$pH = pK_a + \log \frac{[\beta α σ η]}{[\alpha ξ ύ]}$$

$$pK_a = 4,77$$

$$[\beta α σ η] = [(0,070 \text{ L})(0,20 \text{ mol/L})]/0,100 \text{ L} = 0,14 \text{ M}$$

$$[\alpha ξ ύ] = [(0,030 \text{ L})(0,15 \text{ mol/L})]/0,100 \text{ L} = 0,045 \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\beta α σ η]}{[\alpha ξ ύ]} = 4,77 + \log \frac{0,14}{0,045} = 4,77 + 0,49 = 5,26$$

Ρυθμιστικά διαλύματα

Άσκηση (1/2)

Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος ορισμένου pH: Υπολογίστε με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbach την απαιτούμενη ποσότητα στερεού $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ για την Παρασκευή 50mL ρυθμιστικού διαλύματος με $\text{pH}=5,2$, αν ο όγκος του CH_3COOH 1M που θα χρησιμοποιηθεί είναι 25 mL.

Απάντηση

Εξίσωση Henderson - Hasselbach $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{βαση}]}{[\text{οξύ}]}$

50 mL ρ.δ. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$, $\text{pH}=5,20$, $K_a=1,8 \times 10^{-5}$, $\text{pK}_a= 4,74$

$$\log \frac{[\text{βαση}]}{[\text{οξύ}]} = \text{pH} - \text{pK}_a = 5,2 - 4,74 = 0,46 \Rightarrow \frac{[\text{βαση}]}{[\text{οξύ}]} = 2,88 \Rightarrow$$

$$[\text{οξύ}] = \frac{(0,025\text{L}) \cdot (1 \text{ mol/L})}{0,05 \text{ L}} = 0,5\text{M}$$

Ρυθμιστικά διαλύματα

Άσκηση (2/2)

Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος ορισμένου pH: Υπολογίστε με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbach την απαιτούμενη ποσότητα στερεού $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ για την Παρασκευή 50mL ρυθμιστικού διαλύματος με $\text{pH}=5,2$, αν ο όγκος του CH_3COOH 1M που θα χρησιμοποιηθεί είναι 25 mL.

Απάντηση

$$\Rightarrow [\text{βάση}] = 2,88 \times 0,5\text{M} = 1,44 \text{ M} = (1,44 \text{ mol/L})(136 \text{ g/mol}) = 196 \text{ g/L}$$

για τα 50 mL ρυθμιστικού διαλύματος απαιτούνται:

$$(196 \text{ g} / 1000 \text{ mL}) \times 50 \text{ mL} = 9,8 \text{ g} \text{ ή } 10 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$