

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΓΩΓΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οξείδωση είναι η αντίδραση εκείνη κατά τη διάρκεια της οποίας ο αριθμός οξείδωσης του αντιδρώντος αυξάνεται αλγεβρικά λόγω αποβολής ενός τουλάχιστον ηλεκτρονίου σθένους. Το ηλεκτρόνιο ή τα ηλεκτρόνια, τα οποία αποβάλλονται, προσλαμβάνονται από το αντιδρών ή τα αντιδρώντα, τα οποία δέχονται την πρόσληψη ηλεκτρονίων στη εξωτερική ηλεκτρονική στοιβάδα τους. Η πρόσληψη, συνεπώς, αυτή οδηγεί στη διαδικασία αναγωγής. Άρα, η διαδικασία της οξείδωσης συνυπάρχει με τη διαδικασία αναγωγής. Η συνολική αυτή αντίδραση είναι γνωστή ως **αντίδραση οξειδοαναγωγής**.



Το αντιδρών D^n (δότης ηλεκτρονίου, donor), το οποίο αποβάλλει ηλεκτρόνιο υφίσταται οξείδωση, ενώ το ίδιο προκαλεί την αναγωγή του αντιδρώντος A^m (δέκτης ηλεκτρονίου, acceptor). Με την ίδια λογική, το αντιδρών A^m υφίσταται αναγωγή με την πρόσληψη ηλεκτρονίου, ενώ ταυτόχρονα προκαλεί την οξείδωση του αντιδρώντος D^n , το οποίο αποβάλλει ηλεκτρόνιο.

Με βάση τα προαναφερθέντα, το αντιδρών A^m είναι το οξειδωτικό, ενώ το αντιδρών D^n είναι το αναγωγικό.

Έτσι, με βάση τις αρχές της ατομικής θεωρίας, αντιδράσεις οξειδοαναγωγής μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρονίων σε αριθμό, ο οποίος είναι σύμφωνος με το ηλεκτρονικό ισοζύγιο της χημικής εξίσωσης που αντανακλάται στην αντίδραση που λαμβάνει χώρα. Πέραν του ηλεκτρονικού ισοζυγίου, μια οξειδοαναγωγική αντίδραση υπακούει επίσης και στο ισοζύγιο μάζας.

Παράδειγμα αποτελεί μια κλασσική αντίδραση οξειδοαναγωγής μεταξύ σιδήρου και χλωρίου:



Για την κατανόηση της στοιχειομετρίας της αντίδρασης αυτής εφαρμόζεται η μέθοδος των ημι-αντιδράσεων με βάση των εμφανιζόμενο αριθμό οξείδωσης. Οι δύο ημι-αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Ο μεταλλικός σίδηρος χάνει 3 ηλεκτρόνια και οξειδώνεται σε Fe(III). Συνεπώς, ο σίδηρος με αριθμό οξείδωσης μηδέν (0) μετατρέπεται σε σίδηρο με αριθμό οξείδωσης τρία (3).

Αν πολλαπλασιασθούν αμφότερα τα μέλη της ημι-αντίδρασης αυτής (οξείδωσης) με το δύο (2), τότε λαμβάνεται:



Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων που μετακινούνται στην οξείδωση αυτή είναι έξι (6).

Η δεύτερη ημι-αντίδραση είναι:



Το χλώριο προσλαμβάνει δύο ηλεκτρόνια και οδηγεί στο σχηματισμό δύο αρνητικά φορτισμένων ιόντων χλωρίου. Το χλώριο με αριθμό οξείδωσης μηδέν (0) μετατρέπεται σε χλώριο με αριθμό οξείδωσης -1. Το χλώριο ανάγεται.

Αν πολλαπλασιασθούν αμφότερα τα μέλη της ημι-αντίδρασης αυτής (αναγωγής) με το τρία (3), τότε λαμβάνεται:



Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων που μετακινούνται στην αναγωγή αυτή είναι έξι (6).

Οι (1) και (2) μαζί οδηγούν στην συνολική αντίδραση που αναγράφηκε στην αρχή της εισαγωγής. Η συνολική αυτή αντίδραση αντιπροσωπεύει μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, η οποία είναι ισοζυγισμένη ως προς α) το φορτίο, και β) τη μάζα.

ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Ο σκοπός της άσκησης αυτής είναι:

- Να γίνει κατανοητή η έννοια της οξειδοαναγωγής
- Να διερευνηθεί η οξειδοαναγωγή των μετάλλων κάτω από διάφορες συνθήκες αντίδρασης
- Να αποκτηθεί εμπειρία με τη δραστικότητα μετάλλων κάτω από ποικίλες συνθήκες αντίδρασης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Εξοπλισμός**

- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Απεσταγμένο νερό
- Φιάλες Erlenmeyer
- Απαγωγοί

Αντιδραστήρια

- Πυκνόθειϊκό οξύ
- Πυκνό νιτρικό οξύ
- 1N-2N HCl
- 1N-2N HNO₃
- Μέταλλα και άλατα μετάλλων σε διάφορους βαθμούς οξείδωσης

Μέταλλα

- * Χαλκός, Cu
- * Ψευδάργυρος, Zn
- * Μαγνήσιο, Mg
- * Μόλυβδος, Pb
- * Σίδηρος, Fe

Άλατα μετάλλων

- | | |
|------------------------------------|---|
| * Οξικός μόλυβδος τριυδατωμένος | Pb(CH ₃ COO) ₂ · 3H ₂ O |
| * Θειϊκός χαλκός πενταυδατωμένος | CuSO ₄ · 5H ₂ O ή CuSO ₄ |
| * Χλωρίδιο μαγνησίου εξαυδατωμένο | MgCl ₂ · 6H ₂ O |
| * Χλωρίδιο ψευδαργύρου | ZnCl ₂ |
| * Νιτρικός άργυρος | AgNO ₃ |
| * Νιτρικός σίδηρος εννεαυδατωμένος | Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O |

Άλλα χημικά αντιδραστήρια

- | | |
|---|---|
| • Υπερμαγγανικό κάλιο | KMnO ₄ |
| • Ιωδίδιο καλίου | KI |
| • Θειικό αμμώνιο θειικός σίδηρος(II)
εξαυδατωμένος (άλας Mohr) | (NH ₄) ₂ SO ₄ · FeSO ₄ · 6H ₂ O |
| • Οξαλικό κάλιο μονουδατωμένο | (·OOC-COO·)K ₂ · H ₂ O |
| • Θειώδες νάτριο επταυδατωμένο | Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O |

Πείραμα Α

Οξειδωτική δράση οξέων σε μέταλλα

- Τοποθετήστε τα παραπάνω διαλύματα (2 mL) αλάτων μετάλλων σε δοκιμαστικούς σωλήνες.
- Εμβαπτίστε ένα κομμάτι σύρματος από χαλκό σε κάθε ένα από τα διαλύματα οξικού μολύβδου, χλωριδίου ψευδαργύρου, νιτρικού αργύρου, χλωριδίου μαγνησίου, νιτρικού σιδήρου. Ο χρόνος εμβάπτισης του σύρματος στο κάθε διάλυμα είναι 5 min. Παρατηρήστε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.
- Επαναλάβετε τη διαδικασία αυτή με σύρμα μαγνησίου εμβαπτιζόμενο σε διαλύματα οξικού μολύβδου, χλωριδίου ψευδαργύρου, νιτρικού αργύρου, θειϊκού χαλκού, νιτρικού σιδήρου. Ο χρόνος εμβάπτισης του σύρματος στο κάθε διάλυμα είναι 5 min. Παρατηρήστε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.
- Επαναλάβετε τη διαδικασία αυτή με σύρμα μολύβδου εμβαπτιζόμενο σε διαλύματα χλωριδίου ψευδαργύρου, χλωριδίου μαγνησίου, νιτρικού αργύρου, θειϊκού χαλκού, νιτρικού σιδήρου. Ο χρόνος εμβάπτισης του σύρματος στο κάθε διάλυμα είναι 5 min. Παρατηρήστε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.
- Επαναλάβετε τη διαδικασία αυτή με σύρμα ψευδαργύρου εμβαπτιζόμενο σε διαλύματα οξικού μολύβδου, χλωριδίου μαγνησίου, νιτρικού αργύρου, θειϊκού χαλκού, νιτρικού σιδήρου. Ο χρόνος εμβάπτισης του σύρματος στο κάθε διάλυμα είναι 5 min. Παρατηρήστε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.
- Επαναλάβετε τη διαδικασία αυτή με ρινίσματα σιδήρου εμβαπτιζόμενα σε διαλύματα χλωριδίου ψευδαργύρου, χλωριδίου μαγνησίου, νιτρικού αργύρου, θειϊκού χαλκού, οξικού μολύβδου. Ο χρόνος εμβάπτισης του σιδήρου στο κάθε διάλυμα είναι 5 min. Παρατηρήστε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.
- Καταγράψτε τις παρατηρούμενες μεταβολές. Κατατάξτε τα μέταλλα χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος, μαγνήσιο κατά σειρά μείωσης της δραστητικότητάς τους.

Ασφάλεια! Προειδοποίηση!

Δεδομένου ότι στις περιπτώσεις που γίνεται χρήση πυκνών διαλυμάτων οξέων αναδίδονται ατμοί, οι οποίοι είναι επικίνδυνοι, συνιστάται η προσθήκη των διαλυμάτων αυτών να γίνεται στον απαγωγό.

Πείραμα Β**Οξειδωτική δράση υπερμαγγανικού καλίου**

- Τοποθετήστε σε δοκιμαστικούς σωλήνες μερικές σταγόνες (4-6) 6M θειικού οξέος και ίσο αριθμό σταγόνων πυκνού διαλύματος KMnO_4 .
- Στα διαλύματα προσθέστε στάγδην διαλύματα ιωδιδίου καλίου, άλατος του Mohr, οξαλικού καλίου, και θειώδους νατρίου.
- Παρατηρήστε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και περιγράψτε τις μεταβολές που γίνονται στα αντιδρώντα διαλύματα.
- Στη συνέχεια, γράψτε τις χημικές εξισώσεις που λαμβάνουν χώρα και αντανakλούν τις λαμβάνουσες χώρα αντιδράσεις.

Πείραμα Γ**Οξειδωτική δράση οξυγόνου σε μέταλλα**

- Τοποθετήστε ένα κομμάτι από στοιχειακό μαγνήσιο σε φλόγα. Όταν το μαγνήσιο έρχεται σε επαφή με τη φλόγα, καίγεται έντονα για αρκετό χρόνο.
- Καταγράψτε τις μεταβολές που γίνονται κατά τη διάρκεια της καύσης.
- Γράψτε την αντίδραση που λαμβάνει χώρα και προσδιορίστε τη φύση του προϊόντος που προκύπτει.

Από την καύση αυτή προκύπτει ένα στερεό προϊόν. Το προϊόν αυτό τοποθετείται σε μια φιάλη Erlenmeyer, η οποία περιέχει απεσταγμένο νερό. Μέσα στο διάλυμα αυτό έχουν προστεθεί μερικές σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης.

- Παρατηρήστε την αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάλυση του στερεού προϊόντος.
- Γράψτε την αντίδραση που λαμβάνει χώρα.
- Δικαιολογήστε την ύπαρξη της φαινολοφθαλεΐνης στο διάλυμα της αντίδρασης.

Πείραμα Δ**Δράση οξέων σε μέταλλα**

- Εμβαπτίστε τα μέταλλα σίδηρο και χαλκό στα οξέα HCl , HNO_3 και H_2SO_4 .
- Παρατηρήστε τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα.
- Γράψτε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Vincent, A. in *"Oxidation and reduction in inorganic and analytical chemistry: a programmed introduction"*, Chichester, New York: Wiley, 1985.
2. Sharpe, A. G. in *"Principles of oxidation and reduction"*, London: The Chemical Society, 1973.
3. Charlot, G.; Collumeau, A.; Marchon, J. M. in *"International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Electrochemical Data., Selected constants: oxidation-reduction potentials of inorganic substances in aqueous solution"*, London: Butterworths, 1971.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

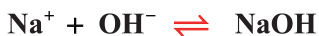
Τα άλατα ανήκουν στην οικογένεια χημικών ενώσεων που ονομάζονται ηλεκτρολύτες. Ως ηλεκτρολύτες, κατά τη διάλυσή τους στο νερό διίστανται σε ιόντα. Τα ιόντα αυτά είναι σε θέση να αντιδράσουν με τα ιόντα που προκύπτουν από τη διάσταση του νερού. Ως συνέπεια, επέρχεται μεταβολή των σχετικών συγκεντρώσεων των ιόντων του συστήματος. Η αντίδραση αυτή των ιόντων που προκύπτουν από τη διάσταση των αλάτων με νερό ονομάζεται υδρόλυση.

Τα άλατα, ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στο νερό, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- **Άλατα τα οποία προέρχονται από ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις**

Αντιπροσωπευτικό άλας που ανήκει στην κατηγορία αυτή είναι το NaCl. Το χλωρίδιο του νατρίου κατά τη διάλυσή του σε νερό υφίσταται πλήρη διάσταση σε ιόντα νατρίου (Na^+) και ιόντα χλωρίου (Cl^-). Τα ιόντα αυτά δεν αντιδρούν περαιτέρω με ιόντα, τα οποία προέρχονται από τη διάσταση του νερού, με συνέπεια η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου $[\text{H}^+]$ να παραμένει σταθερή και ίση $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{ion/L}$. Τα διαλύματα των αλάτων αυτών έχουν pH 7.

Σχηματικά, η συμπεριφορά αυτή μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Σημείωση: Το κόκκινο χρώμα σημαίνει ότι η αντίδραση δε γίνεται.

- **Άλατα τα οποία προέρχονται από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις**

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός τέτοιου άλατος είναι το χλωρίδιο του αμμωνίου ($\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$). Κατά τη διάσταση αλάτων της κατηγορίας αυτής, τα κατιόντα (NH_4^+) που προκύπτουν αντιδρούν με τα ανιόντα υδροξυλίου OH^- από τη διάσταση του νερού, σύμφωνα με το σχήμα:



Συνεπώς, όταν η συγκέντρωση των ανιόντων υδροξυλίου ελαττώνεται, υπερισχύουν τα κατιόντα υδρογόνου. Άρα, το pH των διαλυμάτων αυτών είναι μικρότερο του 7 ($\text{pH} < 7$).

• **Άλατα τα οποία προέρχονται από ασθενή οξέα και ισχυρές βάσεις**

Παράδειγμα της κατηγορίας αυτής είναι το οξικό νάτριο ($\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$). Κατά τη διάλυση αλάτων του τύπου αυτού τα ανιόντα (CH_3COO^-), τα οποία προκύπτουν, αντιδρούν με τα ιόντα υδρογόνου H^+ από τη διάσταση του νερού. Το παρακάτω σχήμα δείχνει τη συμπεριφορά αυτή.



Αποτέλεσμα της συμπεριφοράς αυτής είναι η ελάττωση της συγκέντρωσης $[\text{H}^+]$ και αύξηση της συγκέντρωσης $[\text{OH}^-]$. Συνεπώς, το pH των διαλυμάτων αυτών είναι μεγαλύτερο του 7 ($\text{pH} > 7$).

• **Άλατα τα οποία προέρχονται από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις**

Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας ένωσης είναι το κυανίδιο του αμμωνίου ($\text{NH}_4^+ \text{CN}^-$). Τα άλατα της κατηγορίας αυτής υδρολύονται. Συγκεκριμένα, τα κατιόντα (NH_4^+) και ανιόντα (CN^-) που αναδύονται από τη διάσταση των αλάτων αντιδρούν με τα ιόντα που προκύπτουν από τη διάσταση του νερού. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να παρασταθεί ως ακολούθως:



Στην περίπτωση αυτή, το pH των διαλυμάτων αυτών μπορεί να είναι ίσο, μικρότερο ή μεγαλύτερο του 7. Η τιμή του pH εξαρτάται από τη σχετική ισχύ του οξέος και της βάσης.

Μαθηματική διατύπωση της υδρόλυσης

Η έκταση της υδρόλυσης ενός άλατος εξαρτάται από τη φύση του άλατος. Η έκταση αυτή περιγράφεται μαθηματικά από: α) τη σταθερά υδρόλυσης K_h , και β) το βαθμό υδρόλυσης α_h .

Σταθερά υδρόλυσης

Η σταθερά υδρόλυσης είναι η σταθερά της χημικής ισορροπίας της υδρόλυσης του άλατος που εξετάζεται.

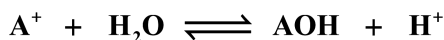
Βαθμός υδρόλυσης

Ο βαθμός υδρόλυσης είναι ο λόγος των μορίων που έχουν υποστεί υδρόλυση προς το συνολικό αριθμό των μορίων. Ο συνολικός αριθμός των μορίων εκφράζει τον αρχικό αριθμό μορίων του πειράματος.

Οι μαθηματικές εκφράσεις των δύο αυτών μεγεθών της υδρόλυσης παράγονται παρακάτω ανά περίπτωση άλατος που εξετάζεται.

• Άλατα τα οποία προέρχονται από ισχυρά οξέα και ασθενείς βάσεις

Έστω ότι η γενική μορφή άλατος της κατηγορίας αυτής είναι AL .



Σύμφωνα με το νόμο της δράσεως των μαζών, προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$K_e = \frac{[AOH][H^+]}{[A^+][H_2O]}$$

δεδομένου ότι στην περίπτωση αραιών διαλυμάτων, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται ότι είναι σταθερή (55.5 M), ενσωματώνεται στη νέα σταθερά K_h . Έτσι, προκύπτει η νέα σχέση:

$$K_h = \frac{[AOH][H^+]}{[A^+]}$$

Η σταθερά αυτή ονομάζεται σταθερά υδρόλυσης του άλατος AL .

Η σταθερά διάστασης της βάσης AOH που αναδύεται ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης δίνεται από τη σχέση:

$$K_b = \frac{[A^+][OH^-]}{[AOH]}$$

Συνδυασμός των δύο παραπάνω σχέσεων δίνει για τη σταθερά υδρόλυσης

$$K_h \cdot K_b = [H^+][OH^-]$$

$$K_h = \frac{[H^+][OH^-]}{K_b} = \frac{K_w}{K_b}$$

Αν η συγκέντρωση του άλατος προ της υδρόλυσης είναι C , οι συγκεντρώσεις του κατιόντος και ανιόντος είναι επίσης C .

Κατά την υδρόλυση του άλατος, υδρολύεται συγκεκριμένος αριθμός μορίων που αντιπροσωπεύεται από τη συγκέντρωση x .

Συνεπώς, η συγκέντρωση των διαφόρων χημικών ειδών, τα οποία προκύπτουν στην κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι τα ακόλουθα:

$$[A^+] = C - x$$

$$[AOH] = [H^+] = x$$

$$[L^-] = C$$

Αντικατάσταση των τιμών αυτών των συγκεντρώσεων στη σχέση της σταθεράς υδρόλυσης δίνει:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{C - x}$$

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση x στην κατάσταση ισορροπίας είναι πολύ μικρή σε σχέση με την συγκέντρωση C , μπορεί να παραληφθεί, οπότε προκύπτει:

$$[A^+] = C - x \approx C$$

$$[AOH] = [H^+] = x$$

$$[L^-] = C$$

και η σταθερά υδρόλυσης γίνεται

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{C}$$

$$x = \sqrt{K_h C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_h C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C}$$

Έτσι, όταν είναι γνωστή η συγκέντρωση $[H^+]$ στο διάλυμα του άλατος, μπορεί να υπολογισθεί η σταθερά υδρόλυσης ή η σταθερά ιονισμού της βάσεως που προκύπτει και αντίστροφα.

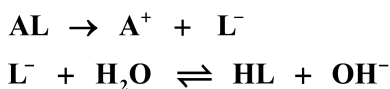
Ο βαθμός υδρόλυσης, σύμφωνα με τον ορισμό, δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_h = \frac{x}{C}$$

$$\alpha_h = \frac{[\text{H}^+]}{C}$$

Άλατα τα οποία προέρχονται από ασθενή οξέα και ισχυρές βάσεις

Αν η γενική μορφή άλατος της κατηγορίας αυτής είναι AL , τότε λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



Σύμφωνα με τα προλεχθέντα, προκύπτει η παρακάτω σχέση για τη σταθερά υδρόλυσης του άλατος AL :

$$K_h = \frac{[\text{HL}][\text{OH}^-]}{[\text{L}^-]}$$

Η σταθερά διάστασης του οξέος AL , που αναδύεται ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης, δίνεται από τη σχέση:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]}$$

Συνδυασμός των δύο παραπάνω σχέσεων δίνει για τη σταθερά υδρόλυσης:

$$K_h \cdot K_a = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{K_a} = \frac{K_w}{K_a}$$

Αν η συγκέντρωση του άλατος προ της υδρόλυσης είναι C , οι συγκεντρώσεις του κατιόντος και ανιόντος είναι επίσης C .

Κατά την υδρόλυση του άλατος, υδρολύεται συγκεκριμένος αριθμός μορίων που αντιπροσωπεύεται από τη συγκέντρωση x .

Συνεπώς, η συγκέντρωση των διαφόρων χημικών ειδών, τα οποία προκύπτουν στην κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι τα ακόλουθα:

$$[\text{A}^+] = C$$

$$[\text{HL}] = [\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{L}^-] = C - x$$

Αντικατάσταση των τιμών αυτών των συγκεντρώσεων στη σχέση της σταθεράς υδρόλυσης δίνει:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{C-x}$$

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση x στην κατάσταση ισορροπίας είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη συγκέντρωση C , μπορεί να παραληφθεί, οπότε προκύπτει:

$$[A^+] = C$$

$$[HL] = [OH^-] = x$$

$$[L^-] = C - x \approx C$$

και η σταθερά υδρόλυσης γίνεται:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x^2}{C}$$

$$x = \sqrt{K_h C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_h C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C}$$

Αν λάβουμε υπόψη το γινόμενο των ιόντων του ύδατος, η σχέση αυτή μετατρέπεται στην παρακάτω:

$$\frac{K_w}{[H^+]} = \sqrt{K_h C} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_h C}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C}}$$

Έτσι, όταν είναι γνωστή η συγκέντρωση $[H^+]$ στο διάλυμα του άλατος, μπορεί να υπολογισθεί η σταθερά υδρόλυσης ή η σταθερά ιονισμού της βάσεως που προκύπτει και αντίστροφα.

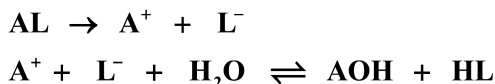
Ο βαθμός υδρόλυσης, σύμφωνα με τον ορισμό, δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_h = \frac{x}{C}$$

$$\alpha_h = \frac{[OH^-]}{C} = \frac{K_w}{[H^+]C}$$

• **Άλατα τα οποία προέρχονται από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις**

Αν η γενική μορφή άλατος της κατηγορίας αυτής είναι AL , τότε λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



Σύμφωνα με τα προλεχθέντα, προκύπτει η παρακάτω σχέση για τη σταθερά υδρόλυσης του άλατος AL :

$$K_h = \frac{[AOH][HL]}{[A^+][L^-]}$$

Η σταθερά διάστασης του οξέος HL , που αναδύεται ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης, δίνεται από τη σχέση:

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}$$

Η σταθερά διάστασης της βάσης AOH , που αναδύεται ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης, δίνεται από τη σχέση:

$$K_b = \frac{[A^+][OH^-]}{[AOH]}$$

Συνδυασμός των τριών παραπάνω σχέσεων δίνει για τη σταθερά υδρόλυσης:

$$K_h = \frac{[OH^-][H^+]}{K_a K_b} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

Αν η συγκέντρωση του άλατος προ της υδρόλυσης είναι C , οι συγκεντρώσεις του κατιόντος και ανιόντος είναι επίσης C .

Κατά την υδρόλυση του άλατος, υδρολύεται συγκεκριμένος αριθμός μορίων που αντιπροσωπεύεται από τη συγκέντρωση x .

Συνεπώς, η συγκέντρωση των διαφόρων χημικών ειδών, τα οποία προκύπτουν στην κατάσταση χημικής ισορροπίας είναι τα ακόλουθα:

$$[A^+] = [L^-] = C - x$$

$$[HL] = [AOH] = x$$

Αντικατάσταση των τιμών αυτών των συγκεντρώσεων στη σχέση της σταθεράς υδρόλυσης δίνει:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{x^2}{(C - x)^2}$$

Δεδομένου ότι η συγκέντρωση x στην κατάσταση ισορροπίας είναι πολύ μικρή σε σχέση με την συγκέντρωση C , μπορεί να παραληφθεί, οπότε προκύπτει:

$$[A^+] = [L^-] = C - x \approx C$$

$$[HL] = [AOH] = x$$

Οι παραπάνω συνθήκες ισχύουν με την προϋπόθεση ότι: α) το οξύ και η βάση είναι περίπου της ίδιας ισχύος, και β) το άλας διίσταται πλήρως.

Έτσι, η σταθερά υδρόλυσης γίνεται:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b} = \frac{x^2}{C^2}$$

και

$$x = [HL] = C\sqrt{K_h} = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

Αν λάβουμε υπόψη τη σταθερά διάστασης του οξέος, προκύπτει ότι:

$$[HL] = \frac{[H^+][L^-]}{K_a}$$

Λόγω, όμως, της σχέσης

$$[L^-] = C$$

η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως:

$$[HL] = \frac{C[H^+]}{K_a} = C\sqrt{K_h} = C\sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}}$$

$$[H^+] = K_a\sqrt{K_h} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

Συνεπώς, το pH των διαλυμάτων αλάτων της κατηγορίας αυτής είναι ανεξάρτητο από τη συγκέντρωση του άλατος.

Υδρόλυση αλάτων κατιόντων μετάλλων με αυξανόμενο φορτίο

Πρόκειται για κατιόντα μετάλλων μεταβατικών στοιχείων που ενυπάρχουν σε διάφορα άλατα. Τα τελευταία χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε συνήθη εργαστηριακά πειράματα. Μεταξύ αυτών συμπεριλαμβάνονται τα $Fe(NO_3)_3$, $NiSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, κ.ά.

Κατά τη διάλυση των αλάτων αυτών σε νερό, τα υφιστάμενα μεταλλοϊόντα ενυδατώνονται και σχηματίζονται κατιονικά σύμπλοκα της μορφής



όπου $n=2,3$

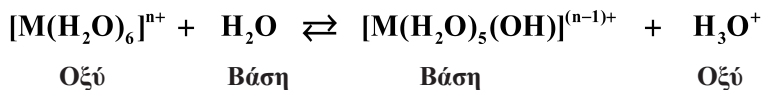
για οξειδωτικές καταστάσεις των μεταλλοϊόντων μεταπτώσεως M(II) και M(III).

Η αντίδραση σχηματισμού τέτοιων συμπλόκων φαίνεται παρακάτω:



Η αντίδραση αυτή συμπλοκοποίησης των μεταλλοϊόντων με μόρια νερού, ως υποκαταστάτες (ligands), εκφράζει τη βασική τάση αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός οξέος κατά Lewis (το θετικά φορτισμένο μεταλλοϊόν) και μιας βάσης κατά Lewis (τα μόρια του νερού).

Στα υδατικά διαλύματα, τα οποία προκύπτουν τα μόρια του νερού, ως διαλύτη, δρουν ως βάσεις με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ισορροπίας, όπως φαίνεται παρακάτω:



Η ισορροπία του είδους αυτού δείχνει ότι τα διαλύματα των μεταλλοϊόντων είναι όξινα, καθόσον τα ανιόντα Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ως ασθενείς βάσεις δεν εμφανίζουν τάση να προσλάβουν υδρογονοκατιόντα.

Στην περίπτωση του κατιόντος Al(III), η ισορροπία που αναπτύσσεται κατά τη διάλυσή του είναι η παρακάτω:

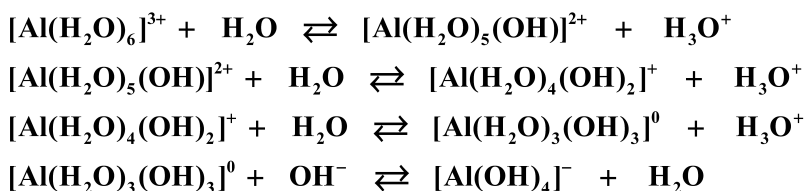


Κατά την υδρόλυση του Al(III), συνεπώς, αναπτύσσεται όξινο διάλυμα, περίπου σαν αυτό που δημιουργείται από το οξικό οξύ ($pK_a = 4.78$).

Ο βαθμός υδρόλυσης των μεταλλοϊόντων αυτών των ιόντων εξαρτάται από την ισχύ της βάσης $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$. Όσο ισχυρότερη είναι η βάση τόσο σε μικρότερο βαθμό θα λαμβάνει χώρα η υδρόλυση.

Με βάση τα προαναφερθέντα, τα άλατα όλων των μεταλλοϊόντων σε υδατικά διαλύματα είναι όξινα. Ο όξινος χαρακτήρας των προκυπτόντων διαλυμάτων αυξάνει καθώς αυξάνει η οξειδωτική κατάσταση του μεταλλοϊόντος. Έτσι, αναμένεται αύξηση της οξύτητας του υδατικού διαλύματος από την οξειδωτική κατάσταση M(I) στην οξειδωτική κατάσταση M(IV).

Στην περίπτωση του μεταλλοϊόντος Al(III), οι ενεχόμενες ισορροπίες ως συνάρτηση του pH φαίνονται παρακάτω:



Στην περίπτωση της υδρόλυσης αλάτων των μεταλλοϊόντων, ο βαθμός υδρόλυσης K_h εκφράζεται με την μορφή pK_h . Οι τιμές αυτές θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, καθόσον η πειραματική εξαγωγή τους εμφανίζει δυσκολίες που αντανακλώνται στην ακρίβεια των ενεχομένων μετρήσεων. Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 10) παραθέτει τις τιμές pK_h για ορισμένα από τα συνήθως εμφανιζόμενα και χρησιμοποιούμενα μεταλλοϊόντα.

Πίνακας 10: Τιμές pK_h ορισμένων μεταλλοϊόντων

M(II) ιόν	pK_h	M(III) ιόν	pK_h	M(IV) ιόν	pK_h
Mn(II)	10.9	Sc(III)	4.9	Ce(IV)	0.1
Fe(II)	9.5	Al(III)	4.8		
Zn(II)	9.0	Cr(III)	3.9		
Ni(II)	8.9	V(III)	2.6		
Cu(II)	8.0	Ti(III)	2.6		
Pb(II)	7.8	Fe(III)	2.2		
Co(II)	7.0				
VO(II)	6.0				

Οι τιμές pK_h αντανακλώνται στις τιμές του βαθμού υδρόλυσης K_h , καθόσον $pK_h = -\log K_h$.

Οι τιμές αυτές pK_h μπορούν να συγκριθούν με τις τιμές pK_a των οργανικών και ανόργανων οξέων που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στο εργαστήριο. Οι τιμές pK_a αντανακλώνται στις τιμές K_a της σταθεράς διάστασης, καθόσον $pK_a = -\log K_a$. Ο παρακάτω πίνακας (Πίνακας 11) παραθέτει τις τιμές σταθεράς διάστασης K_a για ορισμένα από τα συνήθως εμφανιζόμενα και χρησιμοποιούμενα οξέα.

Πίνακας 11: Τιμές K_a ορισμένων οξέων στη θερμοκρασία 25 °C

Οξύ	Μοριακός τύπος οξέος	Συζυγής βάση	Σταθερά διάστασης K_a	Ισχύς του οξέος
Υπερχλωρικό	HClO_4	ClO_4^-	Πολύ μεγάλη	
Θειϊκό	H_2SO_4	HSO_4^-	Πολύ μεγάλη	
Υδροϊωδικό	HI	I^-	Πολύ μεγάλη	
Υδροβρωμικό	HBr	Br^-	Πολύ μεγάλη	
Υδροχλωρικό	HCl	Cl^-	Πολύ μεγάλη	
Νιτρικό	HNO_3	NO_3^-	Πολύ μεγάλη	
Οξαλικό	$(\text{COOH})_2$	HOOC-COO^-	$5.6 \cdot 10^{-2}$	
Θειώδες	H_2SO_3	HSO_3^-	$1.3 \cdot 10^{-2}$	
Υδρογονοθειϊκό ιόν	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1.1 \cdot 10^{-2}$	
Φωσφορικό	H_3PO_4	H_2PO_4^-	$6.9 \cdot 10^{-3}$	
Νιτρώδες	HNO_2	NO_2^-	$4.5 \cdot 10^{-4}$	
Υδροφθορικό	HF	F^-	$6.8 \cdot 10^{-4}$	
Υδρογονο-οξαλικό ιόν	HOOC-COO^-	$^- \text{OOC-COO}^-$	$5.1 \cdot 10^{-5}$	
Οξικό	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1.7 \cdot 10^{-5}$	
Ιόν εξα-υδατοαργιλίου(III)	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	
Ανθρακικό	H_2CO_3	HCO_3^-	$4.3 \cdot 10^{-7}$	
Υδρόθειο (Σουλφίδιο υδρογόνου)	H_2S	HS^-	$8.9 \cdot 10^{-8}$	
Υδρογονοθειώδες ιόν	HSO_3^-	SO_3^{2-}	$6.3 \cdot 10^{-8}$	
Διυδρογονοφωσφορικό ιόν	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	$6.2 \cdot 10^{-8}$	
Υποχλωριώδες	HClO	ClO^-	$3.5 \cdot 10^{-8}$	
Υδροκυανικό	HCN	CN^-	$4.9 \cdot 10^{-10}$	
Υδρογονανθρακικό ιόν	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4.8 \cdot 10^{-11}$	
Υδρογονοσουλφιδικό ιόν	HS^-	S^{2-}	$1.2 \cdot 10^{-13}$	
Υδρογονοφωσφορικό ιόν	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$4.8 \cdot 10^{-13}$	

Από τον Πίνακα 11 φαίνεται ότι οι τιμές της σταθεράς διάστασης K_a μεταβάλλονται σε μεγάλο εύρος τιμών που καλύπτει πολλές δυνάμεις του 10. Για το λόγο αυτό,

είναι περισσότερο εύχρηστο να χρησιμοποιείται η τιμή pK_a , η οποία εκφράζεται με τη μορφή $pK_a = -\log K_a$. Συνεπώς, μεγάλη τιμή pK_a αντικατοπτρίζει την παρουσία ενός ασθενούς οξέος, ενώ μικρή τιμή pK_a αντικατοπτρίζει την παρουσία ενός ισχυρού οξέος.

Από τον Πίνακα 10, φαίνεται ότι τα υδατικά διαλύματα δισθενών μεταλλοκατιόντων $M(II)$ είναι ελαφρά όξινα. Τα υδατικά διαλύματα τρισθενών μεταλλοκατιόντων $M(III)$ είναι όξινα. Η οξύτητα των διαλυμάτων αυτών είναι συγκρίσιμη με εκείνη οργανικών και ανόργανων οξέων, όπως του οξικού (pK_a 4.8), φορμικού (pK_a 3.7), φωσφορικού (pK_a 2.1), κ.ά. Τα υδατικά διαλύματα τετρασθενών μεταλλοκατιόντων $M(IV)$ είναι πολύ όξινα. Έτσι, στα διαλύματα αυτά το πρώτο στάδιο της υδρόλυσης είναι μετατοπισμένο προς τα δεξιά. Κατά συνέπεια, τα σύμπλοκα ενυδατωμένα ιόντα $[M(H_2O)_6]^{4+}$ δε βρίσκονται σε σημαντική συγκέντρωση σε υδατικά διαλύματα.

ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

- Γνωριμία με την έννοια της υδρόλυσης αλάτων
- Προσδιορισμός σταθεράς υδρόλυσης αλάτων K_h
- Προσδιορισμός βαθμού υδρόλυσης αλάτων α_h

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εξοπλισμός

- Πεχάμετρο
- Ποτήρια ζέσεως 50 mL
- Δείκτης Universal
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Μαγνητικές ράβδοι

Αντιδραστήρια

- Οξικό νάτριο $CH_3COO^- Na^+$
- Οξικό αμμώνιο $CH_3COO^- NH_4^+$
- Χλωρίδιο νατρίου $Na^+ Cl^-$
- Χλωρίδιο αμμωνίου $NH_4^+ Cl^-$
- Απεσταγμένο νερό H_2O

Πειραματική διαδικασία**Πρώτη φάση**

Σε πέντε ποτήρια ζέσεως των 50 mL τοποθετήστε 20-30 mL διαλύματος 0.1N καθενός από τα παρακάτω άλατα:

1. CH_3COONa
2. NaHCO_3
3. NH_4Cl
4. AlCl_3
5. Na_2SO_4

Μετρήστε το pH των διαλυμάτων

α) με τη βοήθεια δείκτη Universal (κατά προσέγγιση)

β) με τη βοήθεια πεχαμέτρου (με ακρίβεια)

Επαναλάβετε τη διαδικασία αυτή για τα ίδια διαλύματα συγκέντρωσης 0.01 N.

Δεύτερη φάση**Όξινη και βασική συμπεριφορά ιόντων τα οποία προκύπτουν από τη διάσταση άλατος**

- Λάβετε έξι ποτήρια ζέσεως 25-30 mL και αριθμήστε τα.
- Τοποθετήστε σε κάθε ένα από αυτά 10 mL νερό.
- Στο δεύτερο, τρίτο και τέταρτο ποτήρι διαλύστε με ανάδευση 2 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.
- Στο πέμπτο ποτήρι τοποθετήστε μια σταγόνα διαλύματος NaOH 0.3 N.
- Στο έκτο ποτήρι τοποθετήστε μια σταγόνα διαλύματος HCl 0.3 N.
- Μετρήστε το pH των διαλυμάτων αυτών με το pH-μετρο.
- Στη συνέχεια, τοποθετήστε μια σταγόνα διαλύματος NaOH 0.3 N στο τρίτο ποτήρι.
- Στη συνέχεια, τοποθετήστε μια σταγόνα διαλύματος HCl 0.3 N στο τέταρτο ποτήρι.
- Μετρήστε το pH των διαλυμάτων αυτών με το pH-μετρο.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΝΑΛΥΣΗ - ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ**Πρώτη φάση**

- Καταγράψτε τις παρατηρήσεις και τα αποτελέσματά σας στον παρακάτω πίνακα:

Άλας	Χρώμα δείκτη	Τιμή pH		Εξίσωση υδρόλυσης	Βαθμός υδρόλυσης (%)
		Μέτρηση με δείκτη	Μέτρηση με πεχάμετρο		
CH ₃ COONa					
NaHCO ₃					
NH ₄ Cl					
AlCl ₃					
Na ₂ SO ₄					

- Δικαιολογήστε την τιμή pH κάθε διαλύματος με τη θεωρία της υδρόλυσης.
- Για κάθε περίπτωση, γράψτε την εξίσωση υδρόλυσης και δικαιολογήστε την τιμή του βαθμού υδρόλυσης.
- Πως συγκρίνονται τα αποτελέσματα για τις δύο σειρές συγκεντρώσεων των εξετασθέντων αλάτων;

Δεύτερη φάση

- Καταγράψτε τις παρατηρήσεις και τα αποτελέσματά σας στον παρακάτω πίνακα:

Αριθμός πειράματος	Τιμές pH		Αντιδράσεις
	Μετά την πρώτη προσθήκη	Μετά την δεύτερη προσθήκη	
1			
2			
3			
4			
5			
6			

- Γράψτε τις αντιδράσεις που γίνονται σε κάθε ποτήρια ζέσεως πριν και μετά την προσθήκη οξέος και βάσεως.
- Ποιες τιμές θα περιμένατε να έχουν τα διαλύματα στα ποτήρια ζέσεως τρία και τέσσερα;

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Χατζηϊωάννου, Θ. Π. “Ποσοτική Ανάλυση και Χημική Ισορροπία” 8^η έκδοση, Αθήνα, 1984.
- Αλεξιάδης, Κ. “Αναλυτική Χημεία” 24^η έκδοση, 1974.
- Αναγνωστόπουλος, Α. “Σύγχρονη Ανόργανη Χημεία” 2^η έκδοση, 1989.
- Ebbing, D.; Gammon, S. in “General Chemistry” 6th Edition, Houghton Mifflin Company, 1999.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ρυθμιστικά διαλύματα υφίστανται σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Σκοπός τους είναι να: α) διατηρούν σταθερό το pH μιας μεταβολικής οδού, συμβάλλοντας στην ακεραιότητα και φυσιολογία ενός υποκυτταρικού σωματιδίου ή του ίδιου του κυττάρου, του περιβάλλοντος ενός ιστού ή των υγρών του περιφερικού κυκλοφορικού συστήματος, κ.ά., β) αντισταθμίζουν την όποια απόκλιση του pH από την προσθήκη οξέος ή βάσεως, και γ) διατηρούν τα όρια λειτουργικότητας ενζύμων, πρωτεϊνών, οργανιδίων και μεταβολικών διεργασιών σε στενά και συγκεκριμένα όρια. Τα όρια αυτά υπαγορεύονται από τη σχέση δομής-λειτουργίας των συμμετεχόντων βιομορίων σε (υπο)κυτταρικό επίπεδο.

Συνεπώς, το ρυθμιστικό διάλυμα είναι ένα εξειδικευμένο διάλυμα, η ανάπτυξη και χρήση του οποίου υπαγορεύεται από συγκεκριμένα χημικά χαρακτηριστικά, σύσταση και φυσικοχημική ευελιξία. Ρυθμιστικό διάλυμα (Buffer solution), λοιπόν, είναι ένα μικτό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το οποίο: α) αποτελείται από ζεύγος συζυγών ηλεκτρολυτών σε ικανή ποσότητα ώστε να αντισταθμίζουν οποιαδήποτε προσθήκη οξέος ή βάσεως, και β) διαθέτει την ικανότητα να διατηρεί σταθερό και μέσα σε συγκεκριμένα όρια το pH από την επίδραση εξωγενών παραγόντων.

Με βάση τα προαναφερθέντα, τα ρυθμιστικά διαλύματα αποτελούνται από ασθενή οξέα ή βάσεις και τα αντίστοιχα άλατα αυτών με ισχυρές βάσεις ή οξέα. Άρα, ένα ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από τα δύο αυτά συστατικά. Δεδομένης της ευρέων δυνατοτήτων ρύθμισης του pH σε διάφορα υδατικά συστήματα, η ύπαρξη εξίσου πολλαπλών τύπων ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι προφανής. Ένα τέτοιο ρυθμιστικό σύστημα φαίνεται παρακάτω:



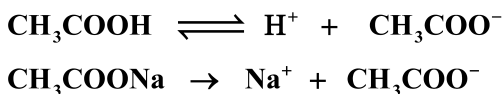
Στο σύστημα αυτό, κατά την προσθήκη μικρής ποσότητας οξέος **HL**, το ασθενές οξύ με το άλας του **AL** εμφανίζουν ρυθμιστική δράση. Συγκεκριμένα, μετατοπίζεται η ισορροπία της αντίδρασης 1 προς τα αριστερά, με αποτέλεσμα να υπάρξει

στο διάλυμα αυξημένη συγκέντρωση **HL**. Αντίστοιχα, υπάρχει αρκετή ποσότητα ιόντων **L⁻** προερχόμενη από την πλήρη διάσταση του άλατος **AL**. Έτσι, τα ιόντα **L⁻** αντιδρούν στην προσθήκη οξέος που οδηγεί σε περίσσεια **H⁺**, οδηγώντας στο σχηματισμό αδιάστατου οξέος **HL**.

Κατά τρόπο ανάλογο, προσθήκη βάσεως οδηγεί στη διάσταση μορίων **HL**. Αυτό συμβαίνει διότι τα ανιόντα **OH⁻** της βάσης αντιδρούν με τα ιόντα **H⁺** του ρυθμιστικού διαλύματος, αναγκάζοντας το τελευταίο να προσφύγει σε διάσταση μορίων **HL** για να αναπληρώσει τα ιόντα **H⁺**, διατηρώντας έτσι το pH του διαλύματος.

Είναι φανερό, λοιπόν, ότι τα όρια δράσης-λειτουργίας του ρυθμιστικού διαλύματος καθορίζονται από τη σχετική αναλογία αδιάστατων μορίων **HL** και ανιόντων **L⁻**. Πέραν των συγκεκριμένων αυτών ορίων εξασθενεί η ρυθμιστική δράση του διαλύματος. Για το λόγο αυτό, για τη βελτιστοποίηση ενός ρυθμιστικού διαλύματος απαιτούνται συγκεντρώσεις αδιάστατων μορίων **HL** και ανιόντων **L⁻**, οι οποίες είναι α) μεγάλες, και β) ίσες.

Κλασσικό παράδειγμα ενός τέτοιου ρυθμιστικού διαλύματος είναι εκείνο του οξικού οξέος και του άλατος αυτού με νάτριο.



Μαθηματική περιγραφή του φαινομένου της ρύθμισης του pH

Αν: α) η αρχική συγκέντρωση του οξέος **HL** είναι **C_a** και του άλατος **AL** είναι **C_s**, και β) **x** moles/L η διάσταση του οξέος (αντίδραση 1), τότε στην κατάσταση ισορροπίας (λειτουργίας του ρυθμιστικού διαλύματος), η διάσταση του οξέος περιορίζεται λόγω αντίδρασης του κοινού ανιόντος **L⁻**.

Άρα, οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ειδών στην κατάσταση ισορροπίας θα είναι:

$$[\text{HL}] = \text{C}_a - x$$

$$[\text{H}^+] = x$$

$$[\text{L}^-] = \text{C}_s + x$$

Η περαιτέρω μείωση του ήδη περιορισμένου βαθμού διάστασης του οξέος **HL**, καθιστά το **x** πολύ μικρό σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος **C_a** και τη συγκέντρωση του άλατος **C_s**. Συνεπώς, οι παραπάνω σχέσεις μετατρέπονται σε:

$$[\text{HL}] = \text{C}_a - x \approx \text{C}_a$$

$$[\text{H}^+] = x$$

$$[\text{L}^-] = \text{C}_s + x \approx \text{C}_s$$

Έτσι, η σταθερά διαστάσεως του οξέος δίνεται από την εξίσωση:

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} = \frac{x C_s}{C_a}$$

Αν λογαριθμηθεί η εξίσωση αυτή, προκύπτει η μορφή:

$$\log K_a = \log x \frac{C_s}{C_a} = \log x + \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$-\log K_a = -\log x - \log \frac{C_s}{C_a}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{C_s}{C_a}$$

Η τελική μορφή είναι:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως **εξίσωση Henderson-Hasselbach**. Η σχέση αυτή δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού του pH ενός διαλύματος όταν είναι γνωστά τα υπόλοιπα μεγέθη. Περαιτέρω διερεύνηση της σχέσης αυτής οδηγεί στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το pK_a αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά της χημικής συμπεριφοράς ενός οξέος (σταθερά διάστασης). Άρα, με βάση τη σταθερά αυτή και το λόγο συγκεντρώσεων οξέος και ενός άλατος αυτού είναι δυνατόν να παρασκευασθεί μεγάλος αριθμός διαλυμάτων, με ρυθμιστική ικανότητα σε συγκεκριμένο εύρος τιμών **pH**.
- Ο λόγος $\frac{C_s}{C_a}$ αν και μπορεί να μεταβληθεί, εν τούτοις δεν είναι δυνατόν να μεταβληθεί σε υπέρμετρα μεγάλες τιμές. Μάλιστα, αν ληφθεί υπόψη ο παράγων "διαλυτότητα οξέων-αλάτων", μπορούν να παρασκευασθούν διαλύματα μέχρι και 10 M. Κάτω από τέτοιες συνθήκες, το εύρος ρυθμιστικής ικανότητας και άρα η φύση του επιθυμητού ρυθμιστικού διαλύματος περιορίζεται σε μια περιοχή μιας μονάδας γύρω από το pK_a του οξέος.

Οι περιοχές που χρησιμοποιούνται τα περισσότερα ρυθμιστικά διαλύματα δίνονται στον Πίνακα 12:

Πίνακας 12: Συνήθη Ρυθμιστικά Διαλύματα

Ρυθμιστικό Διάλυμα	pK _a	Μοριακά Βάρη διαφόρων μορφών		
		Ουδέτερη μορφή	HCl άλας	άλας Na ⁺
H ₃ PO ₄ / NaH ₂ PO ₄ (pK _{a1})	2.12	98.0	-	120.0
Γλυκίνη (pK _{a1})	2.34	75.07	111.5	-
Οξικό οξύ	4.75	60.05	-	82.0
Κιτρικό οξύ	4.76	192.1	-	294.1
MES	6.15	195.2	-	217.2
Κακοδυλικό οξύ	6.27			
H ₂ CO ₃ / NaHCO ₃ (pK _{a1})	6.37	62.01	-	84.01
Bis-Tris	6.50	209.2	245.7	-
ADA	6.60	190.2	-	212.1
Bis-Tris Propane (pK _{a1})	6.80	282.4	318.9	-
PIPES	6.80	302.4	-	325.3
ACES	6.90	182.2	218.7	-
Ιμιδαζόλιο	7.00	68.1	104.5	-
BES	7.15	213.2	-	235.2
MOPS	7.20	209.3	-	231.2
NaH ₂ PO ₄ / Na ₂ HPO ₄ (pK _{a2})	7.21	120.0*	-	142.0*
TES	7.50	229.3	-	251.2
HEPES	7.55	238.3	-	260.3
HEPPSO	7.80	268.3	-	290.3
Τριαιθανολαμίνη	7.80	149.2	185.7	-
Tricine	8.10	179.2	215.6	-
Tris	8.10	121.1	157.6	-
Αμίδιο γλυκίνης	8.20	74.1	110.6	-
Bicine	8.35	163.2	199.7	-
Γλυκυλογλυκίνη (pK _{a2})	8.40	132.1	168.6	-
TAPS	8.40	243.2	-	265.3
Bis-Tris Propane (pK _{a2})	9.00		355.3	-
Βορικό οξύ (H ₃ BO ₃ / Na ₂ B ₄ O ₇)	9.24	61.8	-	201.24
CHES	9.50	207.3	-	229.3
Γλυκίνη (pK _{a2})	9.60	75.07	-	96.1
NaHCO ₃ / Na ₂ CO ₃ (pK _{a2})	10.25	84.01	-	105.99
CAPS	10.40	221.3	-	243.3
Na ₂ HPO ₄ / Na ₃ PO ₄ (pK _{a3})	12.67	142.0*	-	164.0*

* Στον πίνακα αναφέρεται το άνυδρο μοριακό βάρος. Το πραγματικό μοριακό βάρος εξαρτάται από το βαθμό ενυδάτωσης (μόρια κρυσταλλικού νερού στο πλέγμα).

ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

- Γνωριμία με τα ρυθμιστικά διαλύματα και τη σημασία τους στη χημεία και βιολογία.
- Παρασκευή και μέτρηση του pH διαφόρων ρυθμιστικών διαλυμάτων.
- Μελέτη επιρροής ρυθμιστικών παραγόντων από οξέα και βάσεις.
- Σημασία της δράσης ρυθμιστικών διαλυμάτων σε φυσικά και συνθετικά χημικά συστήματα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**Εξοπλισμός**

- Πεχάμετρο
- Ποτήρια ζέσεως 50 mL

Αντιδραστήρια

- Οξικό οξύ CH_3COOH
- Οξικό νάτριο CH_3COONa
- Υδροχλωρικό οξύ HCl
- Υδροξείδιο νατρίου NaOH
- Απεσταγμένο νερό H_2O

Πειραματική διαδικασία**Πρώτη φάση**

- Παρασκευάστε διαλύματα οξικού οξέος και οξικού νατρίου συγκεντρώσεως 0.1 M το καθένα.
- Τα διαλύματα αυτά αναμιγνύονται σε αναλογίες όγκων 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 και 1:4, με τελικό όγκο 50 mL. Ο τελικός όγκος επιλέγεται μεγάλος, έτσι ώστε να είναι δυνατή και αξιόπιστη η μέτρηση με το πεχάμετρο.
- Μετρήστε το pH των πέντε αυτών διαλυμάτων.
- Στη συνέχεια, χωρίστε το καθένα από τα πέντε διαλύματα σε δύο μέρη και τοποθετήστε το σε δύο ποτήρια ζέσεως. Στο ένα από αυτά προσθέστε 5 mL διαλύματος HCl 0.01M και στο άλλο προσθέστε 5 mL διαλύματος NaOH 0.01M.
- Μετρήστε το pH των πέντε αυτών διπλών διαλυμάτων.

Δεύτερη φάση

- Παρασκευάστε διαλύματα οξικού οξέος και οξικού νατρίου συγκεντρώσεως 0.1 M το καθένα.
- Μετρήστε το pH των διαλυμάτων αυτών.
- Στο καθένα από αυτά προσθέστε 5 mL διαλύματος HCl 0.01M και 5 mL διαλύματος NaOH 0.01M.
- Μετρήστε το pH των διαλυμάτων που προκύπτουν.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΑΝΑΛΥΣΗ - ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ**Πρώτη φάση**

- Καταγράψτε τα αποτελέσματα των παρατηρήσεών σας στον παρακάτω πίνακα:

Αρχικό διάλυμα	pH προκύπτοντος διαλύματος	pH μετά την προσθήκη		Αναμενόμενη τιμή pH μετά την προσθήκη	
		HCl	NaOH	HCl	NaOH

- Βρείτε τη συγκέντρωση των δύο συστατικών των πέντε αρχικών διαλυμάτων μετά την ανάμιξή τους.
- Σημειώστε το pH των διαλυμάτων που προκύπτουν.
- Σημειώστε το pH των διαλυμάτων που προκύπτουν μετά την προσθήκη οξέος και βάσεως.
- Πως συγκρίνονται οι τιμές του pH των διαλυμάτων με τις θεωρητικά αναμενόμενες, στην περίπτωση που τόσο το οξύ όσο και η βάση προστίθενται στην ίδια ποσότητα, στην ίδια αρχική τιμή pH διαλύματος, αλλά σε διάλυμα χωρίς ρυθμιστική ικανότητα;

Δεύτερη φάση

- Καταγράψτε τα αποτελέσματα των παρατηρήσεών σας στον παρακάτω πίνακα:

Διαλύματα συγκέντρωσης 0.1 M	pH αρχικών διαλυμάτων	pH μετά την προσθήκη HCl	pH μετά την προσθήκη NaOH
CH ₃ COOH			
CH ₃ COONa			

- Σημειώστε το pH των διαλυμάτων που προκύπτουν μετά την προσθήκη οξέος και βάσεως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bates, R. G. in *"Determination of pH Theory and Practice"*, 2nd Ed., John Wiley and Sons; Inc., Now York, 1962 p. 161.
- Bates, R. G. in *"Part 1. Physicochemical Properties of Amine Buffers, Amino Buffers for pH Control"*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1961, 92, 341.
- Good, N. E. et. al. in *"Hydrogen Ion Buffers for Biological Research"*, *Biochemistry* 1966, 5, 467.
- Durst, R. A.; Staples, B. R. in *"Tris/Tris HCl: A Standard Buffer for Use in the Physiologic pH Range"*, *Clin. Chem.* 1972, 18, 206.