

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

7.1. ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται διαλύματα των οποίων το pH παραμένει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA / A^-) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH^+). Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι:

- Διάλυμα HF και NaF (HF / F^-) (υδροφθόριο που είναι οξύ και φθοριούχο νάτριο που είναι άλας).
- Διάλυμα NH_4Cl (χλωριούχο αμμώνιο που είναι άλας) και NH_3 (NH_3 / NH_4^+) (αμμωνία / ιόν αμμωνίου).

7.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ένα συζυγιακό σύστημα οξέος-βάσης, όπως έχουμε δει, ισχύει η σχέση:

$$[H_3O]^+ = K_a \frac{C_{οξέος}}{C_{βάσης}}$$

Η εξίσωση αυτή με λογαρίθμηση οδηγεί:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{οξέος}}{C_{βάσης}}$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως **εξίσωση των Henderson και Hasselbalch**, και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος. Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Για παράδειγμα, για ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA / A^- θα πρέπει:

- Η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή: $C_{οξέος} = [HA]_{αρχικό}$
- Η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή $C_{βάσης} = [A^-]_{αρχικό}$



Τρόπος δράσης των ρυθμιστικών διαλυμάτων για ένα υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος (HA) και ιόντων της συζυγούς του βάσης (A⁻)

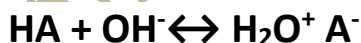
Σε αυτό το διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία ανάμεσα στο ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση έχοντας στην ισορροπία σημαντικές ποσότητες τόσο από το οξύ HA όσο και από τα ιόντα της βάσης A⁻.



Όταν γίνεται στο διάλυμα προσθήκη μικρής ποσότητας οξέος, στιγμιαία αυξάνει η συγκέντρωση των υδρογονοϊόντων και αφού υπάρχει επαρκής ποσότητα βάσης A⁻, η ισορροπία της ανωτέρω αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα αριστερά σύμφωνα με την αρχή LeChatelier. Με άλλα λόγια, λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση ανάμεσα στη βάση A⁻ και την περίσσεια των πρωτονίων που προστέθηκαν:



Όταν γίνεται στο διάλυμα προσθήκη μικρής ποσότητας βάσης, στιγμιαία αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου και συνεπώς, μειώνεται αυτή των υδρογονοϊόντων διαταράσσοντας την ισορροπία της αντίδρασης. Εφόσον τώρα υπάρχει επαρκής ποσότητα οξέος HA, η ισορροπία της αντίδρασης μετατοπίζεται προς τα δεξιά σύμφωνα με την αρχή LeChatelier. Με άλλα λόγια, λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση ανάμεσα στο οξύ HA και τα ιόντα του υδροξυλίου που προστέθηκαν:



Με αυτό το μηχανισμό, το ρυθμιστικό διάλυμα HA / A⁻ έχει την ικανότητα να απορροφά την επιπλέον οξύτητα ή αλκαλικότητα που εισάγεται σε αυτό μέσω των προσθηκών μικρών ποσοτήτων οξέος ή βάσεως και συνεπώς, να διατηρεί το pH του σχετικά σταθερό. Τα ρυθμιστικά διαλύματα δεν αντέχουν την προσθήκη μεγάλων ποσοτήτων οξέος ή βάσης. Μια τέτοια προσθήκη θα έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση, πρακτικά, όλης της ποσότητας της βάσης A⁻ ή του οξέος HA αντιστοίχως με άμεση συνέπεια να μη μπορούν να λάβουν χώρα οι αντιδράσεις που προσδίδουν τη ρυθμιστική ικανότητα στο διάλυμα HA / A⁻.

Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Τα ρυθμιστικά διαλύματα είναι περισσότερο αποτελεσματικά, όταν οι συγκεντρώσεις των HA και A⁻ είναι περίπου ίσες μεταξύ τους. Σε αυτήν την περίπτωση η τιμή του pH ταυτίζεται με αυτήν της pKa.



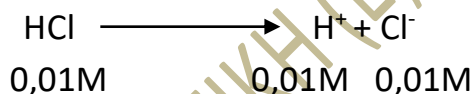
7.3. ΜΕΤΡΗΣΗ pH

Το pH εκφράζει πόσο όξινο ή πόσο βασικό είναι ένα διάλυμα, αποτελεί δηλαδή μέτρο της οξύτητας του διαλύματος. Εναλλακτικά καλείται ενεργός οξύτητα. Σε κάθε υδατικό διάλυμα οξέος ή βάσης, υπάρχουν κατιόντα υδρογόνου (H^+) και ανιόντα υδροξειδίου (OH^-). Οι ποσότητες αυτές των ιόντων καθορίζουν το πόσο όξινο ή πόσο βασικό είναι ένα διάλυμα.

Εάν το πλήθος των H^+ είναι μεγαλύτερο από αυτό των OH^- , τότε το διάλυμα χαρακτηρίζεται όξινο. Αντίθετα, εάν το πλήθος των H^+ είναι μικρότερο από αυτό των OH^- , τότε το διάλυμα χαρακτηρίζεται βασικό. Τέλος, εάν το πλήθος των H^+ είναι ίσο με αυτό των OH^- , τότε το διάλυμα είναι ουδέτερο.

Το pH παίρνει πρακτικά τιμές από 0 μέχρι 14. Στα ουδέτερα διαλύματα (όπως το νερό) το $pH=7$. Στα όξινα διαλύματα ισχύει $pH < 7$ και, μάλιστα, όσο μικρότερη είναι αυτή η τιμή, τόσο πιο όξινο είναι το διάλυμα. Στα βασικά διαλύματα ισχύει $pH > 7$ και, μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή αυτή, τόσο πιο βασικό είναι το διάλυμα.

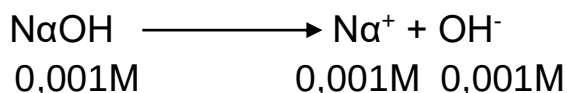
Το pH είναι ένας εύχρηστος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου [H^+] σε ένα υδατικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, ως pH συμβολίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Δηλαδή για ένα διάλυμα υδροχλωρικού οξέος έχουμε:



$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}[0,01] = -\log_{10}[10^{-2}] = 2$$

Γενικότερα ισχύει $pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}[10^{-x}] = x$.

Σε αντιστοίχιση με την έννοια του pH χρησιμοποιείται και η έννοια του pOH. Το pOH ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξειδίου [OH^-] σε ένα υδατικό διάλυμα. Δηλαδή για ένα διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου έχουμε:



$$pOH = -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10}[0,001] = -\log_{10}[10^{-3}] = 3$$

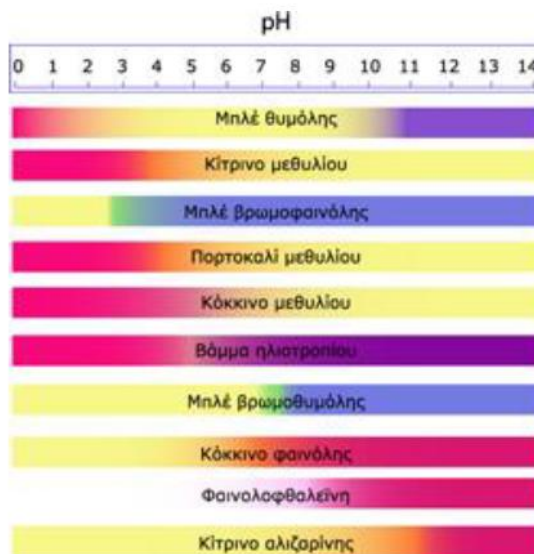
Γενικότερα ισχύει $pOH = -\log_{10}[OH^-] = -\log_{10}[10^{-x}] = x$.

Η σχέση μεταξύ του pH και του pOH είναι $pH + pOH = 14$ και με τη βοήθειά της μπορούμε να υπολογίσουμε το pH, ακόμα κι αν έχουμε στη διάθεσή μας ένα υδατικό διάλυμα βάσης όπως το NaOH.



Το pH μπορεί να μετρηθεί με τρεις τρόπους:

1. **Με τη χρήση δεικτών**, δηλαδή προσθέτοντας ένα δείκτη οξέος βάσης στο διάλυμα. Οι δείκτες οξέος-βάσης (ονομάζονται και ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται (**Εικόνα 1**). Η χρήση ενός μόνο δείκτη έχει περιορισμένες δυνατότητες, όσον αφορά την ακρίβεια στη μέτρηση του pH. Παρόλ' αυτά, η χρήση περισσότερων δεικτών (ή ενός δείκτη σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους) μπορεί να οδηγήσει σε ιδιαίτερα ακριβείς μετρήσεις.



Εικόνα 1. Χρώματα των δεικτών ανάλογα με το pH

2. **Με πεχαμετρικό χαρτί**, δηλαδή ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μείγμα δεικτών (**Εικόνα 2**). Το πεχαμετρικό χαρτί εισάγεται στο υπό μελέτη διάλυμα, οπότε ανάλογα με το pH αποκτά συγκεκριμένο χρώμα. Η σύγκριση του χρώματος αυτού με ειδικούς χρωματικούς πίνακες οδηγεί σε μια καλή προσέγγιση για το pH του διαλύματος.





Εικόνα 2. Πεχαμετρικό χαρτί

3. **Με τη χρήση ενός πεχαμέτρου.** Το πεχάμετρο (Εικόνα 3) είναι μία ειδική συσκευή που χρησιμοποιεί την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH (ηλεκτρομετρική μέθοδος). Το πεχάμετρο βοηθά στην περίπτωση που απαιτείται ιδιαίτερη ακρίβεια στη μέτρηση του pH.

Το πεχάμετρο θα πρέπει να ελέγχεται πάντα πριν τη χρήση του, ειδικά όταν δε χρησιμοποιείται σε καθημερινή βάση. Η διαδικασία της ρύθμισης του πεχαμέτρου είναι εύκολη και πραγματοποιείται με τα ακόλουθα βήματα

Χρησιμοποιούνται πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα με τιμές pH 2, 4, 7 και 10. Το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου βυθίζεται διαδοχικά στα ρυθμιστικά διαλύματα και κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμέτρου.

Τα ηλεκτρόδια του πεχαμέτρου είναι ιδιαίτερα ευπαθή και θα πρέπει να συντηρούνται υπό ορισμένες συνθήκες προκειμένου να δίνουν αξιόπιστες μετρήσεις. Στα σύγχρονα πεχάμετρα τα δύο ηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα, οπότε η συντήρησή τους είναι ενιαία. Θα πρέπει να βρίσκονται εμβαπτισμένα σε ορισμένο διάλυμα που ορίζει ο κατασκευαστής του πεχαμέτρου (ρυθμιστικό ορισμένου pH ή κορεσμένο διάλυμα KCl).

Μετά από κάθε χρήση θα πρέπει να ακολουθεί ξέπλυμα με απιονισμένο ή απεσταγμένο νερό και απομάκρυνση του νερού με καθαρό χαρτί, ενώ το ηλεκτρόδιο δε θα πρέπει να μένει εκτεθειμένο στον αέρα για αρκετή ώρα.





Εικόνα 3. Ηλεκτρικό πεχάμετρο

Η μέτρηση του pH γίνεται γιατί το pH παίζει πολύ σημαντικό ρόλο τόσο στην αποτελεσματικότητα ενός προϊόντος, όσο και στην επίδρασή του στο δέρμα και τον οργανισμό.

Στο παρακάτω βίντεο μπορείτε να δείτε πώς γίνεται η μέτρηση του pH με πεχαμετρικό χαρτί και ηλεκτρονικό πεχάμετρο εργαστηρίου: <https://www.youtube.com/watch?v=kriq9LjAsks>.

7.4. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

182. Ποιος είναι ο ρόλος της ρύθμισης του pH στα οφθαλμικά σκευάσματα; Πού οφείλεται η ανεκτικότητα των οφθαλμών σε ευρεία περιοχή τιμών pH;

221. Πώς αναγράφεται στο φύλλο ανάλυσης προϊόντος η τιμή του pH και γιατί; Να αναφέρετε ένα παράδειγμα.

95 (πρακτικό μέρος). Τι είναι ο βαθμός ιοντισμού;

96 (πρακτικό μέρος). Τι είναι τα ρυθμιστικά διαλύματα και πού χρησιμοποιούνται;

