

Ανάμιξη ρυθμιστικών διαλυμάτων.

Να βρείτε το pH του διαλύματος που προκύπτει από την ανάμιξη των ρυθμιστικών διαλυμάτων Δ_1 : HA $c_{a,01}$ – NaA $c_{b,01}$ όγκου V_1 και Δ_2 : HB $c_{a,02}$ – NaB $c_{b,02}$ όγκου V_2 όπου HA και HB ασθενή οξέα.

Δίνονται: K_a (HA), K_a (HB) και K_w .

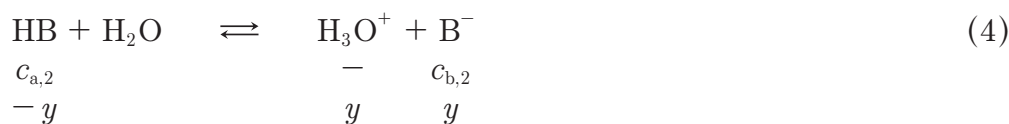
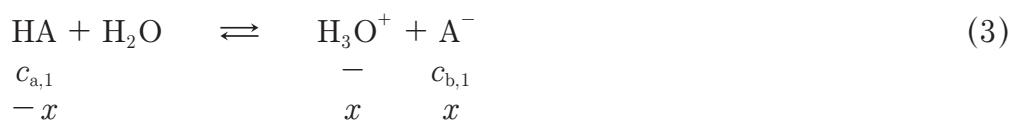
Λύση:

Μετά την ανάμιξη οι συγκεντρώσεις των ουσιών στο τελικό διάλυμα είναι:

$$[\text{HA}] = \frac{c_{a,01} \cdot V_1}{V_1 + V_2} = c_{a,1} \quad , \quad [\text{NaA}] = \frac{c_{b,01} \cdot V_1}{V_1 + V_2} = c_{b,1}$$

$$[\text{HB}] = \frac{c_{a,02} \cdot V_2}{V_1 + V_2} = c_{a,2} \quad , \quad [\text{NaB}] = \frac{c_{b,02} \cdot V_2}{V_1 + V_2} = c_{b,2}$$

Μετά την αποκατάσταση όλων των ισορροπιών στο τελικό διάλυμα:



Η συγκέντρωση των οξωνίων είναι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y + z = h \quad \text{άρα}$$

$$h = x + y + z \quad (6)$$

Για την ισορροπία (3) ισχύει:

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{h \cdot (c_{b,1} + x)}{c_{a,1} - x} \quad \text{άρα}$$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{h \cdot (c_{b,1} + x)}{c_{a,1} - x} \quad (7)$$

Για την ισορροπία (4) ισχύει:

$$K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{h \cdot (c_{b,2} + y)}{c_{a,2} - y} \quad \text{άρα}$$

$$K_a(\text{HB}) = \frac{h \cdot (c_{b,2} + y)}{c_{a,2} - y} \quad (8)$$

Για την ισορροπία (5) ισχύει:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = h \cdot z \quad \text{άρα}$$

$$K_w = h \cdot z \tag{9}$$

Από την (7) προκύπτει:

$$x = \frac{(c_{a,1} + c_{b,1})K_a(\text{HA})}{h + K_a(\text{HA})} - c_{b,1} \tag{10}$$

Από την (8) προκύπτει:

$$y = \frac{(c_{a,2} + c_{b,2})K_a(\text{HB})}{h + K_a(\text{HB})} - c_{b,2} \tag{11}$$

Από την (9) προκύπτει:

$$z = \frac{K_w}{h} \tag{12}$$

Με αντικατάσταση των x, y και z από τις (10), (11) και (12) στην (6) προκύπτει:

$$h = \frac{(c_{a,1} + c_{b,1})K_a(\text{HA})}{h + K_a(\text{HA})} - c_{b,1} + \frac{(c_{a,2} + c_{b,2})K_a(\text{HB})}{h + K_a(\text{HB})} - c_{b,2} + \frac{K_w}{h} \quad \text{άρα}$$

$$\begin{aligned} & h^4 + (c_{b,1} + c_{b,2} + K_a(\text{HA}) + K_a(\text{HB})) \cdot h^3 \\ & + (K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB}) - K_w - c_{a,1} \cdot K_a(\text{HA}) - c_{a,2} \cdot K_a(\text{HB}) + c_{b,1} \cdot K_a(\text{HB}) + c_{b,2} \cdot K_a(\text{HA})) \cdot h^2 \\ & - (K_a(\text{HA}) \cdot K_w + K_a(\text{HB}) \cdot K_w + c_{a,1} \cdot K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB}) + c_{a,2} \cdot K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB})) \cdot h \\ & - K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB}) \cdot K_w = 0 \end{aligned} \tag{13}$$

Η εξίσωση (13) είναι μια πολυωνυμική εξίσωση τετάρτου βαθμού της μορφής $f(h) = 0$. Επειδή ισχύει $f(0) < 0$ έχει πάντα μια θετική και μια αρνητική ρίζα και το γινόμενο των ριζών της είναι αρνητικό επομένως οι άλλες δύο ρίζες είναι είτε δύο συζυγείς μιγαδικοί αριθμοί είτε δύο αρνητικοί αριθμοί είτε δύο θετικοί αριθμοί. Για να έχει λοιπόν η $f(h) = 0$ και άλλη θετική ρίζα πρέπει η $f'(h) = 0$ να έχει τουλάχιστον δύο θετικές ρίζες. Η $f'(h) = 0$ όμως ως πολυωνυμική τρίτου βαθμού έχει τρεις ρίζες που έχουν άθροισμα αρνητικό και γινόμενο θετικό άρα άτοπο. Επομένως η εξίσωση (13) έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα που είναι και η ζητούμενη.

Είναι προφανές ότι αν θέλουμε να βρούμε την συγκέντρωση των οξωνίων χωρίς τη χρήση υπολογιστή πρέπει να καταφύγουμε σε προσεγγίσεις ώστε να καταλήξουμε σε πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια εξίσωση. Προς τούτο ας δούμε πως μετατοπίζονται οι ισορροπίες (3) και (4). Αν το pH του Δ_1 είναι μεγαλύτερο από το pH του Δ_2 αφού το τελικό pH πρέπει να έχει ενδιάμεση τιμή η (3) μετατοπίζεται δεξιά κατά $x > 0$ και η (4) αριστερά κατά $-y > 0$.

Από την (6) προκύπτει:

$$\begin{aligned} x + y + z &= h \\ x &= h - z - y = [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] - y \\ x &\approx [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] - y \\ x &\approx -y \end{aligned} \tag{14}$$

Η προσέγγιση (14) προκύπτει αν θεωρήσουμε ότι οι μετατοπίσεις αυτές (x και $-y$) είναι σημαντικές ώστε η διαφορά $h - z$ να είναι αμελητέα σε σχέση με αυτές.

Με διαίρεση κατά μέλη των των (7) και (8) και λαμβάνοντας υπόψη τη (14) προκύπτει:

$$\frac{(c_{b,1} + x) \cdot (c_{a,2} + x)}{(c_{a,1} - x) \cdot (c_{b,2} - x)} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})} \quad (15)$$

Η εξίσωση (15) είναι δευτεροβάθμια ως προς x και μπορεί να λυθεί και χωρίς χρήση υπολογιστή και στην περίπτωση που ισχύει $c_{a,1} = c_{b,2}$ και $c_{a,2} = c_{b,1}$ γίνεται πρωτοβάθμια:

$$\frac{(c_{b,1} + x)}{(c_{a,1} - x)} = \sqrt{\frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})}} \quad (16)$$

οπότε από τις (7) και (16) προκύπτει:

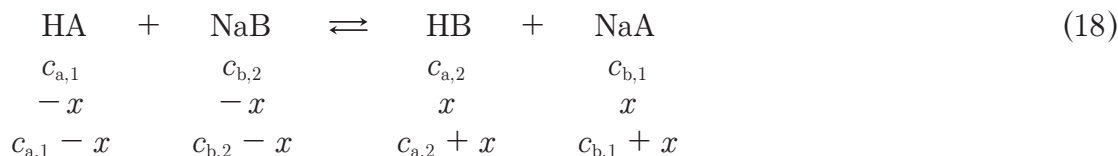
$$h = \sqrt{K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB})} \quad (17)$$

Αν το pH του Δ_1 είναι μικρότερο από το pH του Δ_2 εργαζόμενοι αναλόγως καταλήγουμε πάλι στην σχέση (17). Στην περίπτωση που το pH του Δ_1 είναι ίσο από το pH του Δ_2 τότε κατά την ανάμιξη εύκολα αποδεικνύεται ότι το pH δεν μεταβάλλεται.

Προσοχή!!! Η (17) ισχύει στην περίπτωση που το pH του Δ_1 είναι διαφορετικό από το pH του Δ_2 , $c_{a,1} = c_{b,2}$, $c_{a,2} = c_{b,1}$ και ισχύει η προσέγγιση $x \approx -y$.

Σχολιασμός μιας λύσης που βασίζεται στη χρήση “τεχνάσματος”.

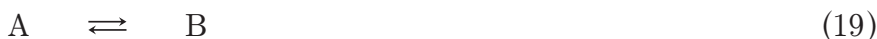
Έστω το HA ισχυρότερο του HB. Θεωρούμε την αντίδραση μεταξύ του ισχυρότερου οξέος με την ισχυρότερη βάση.



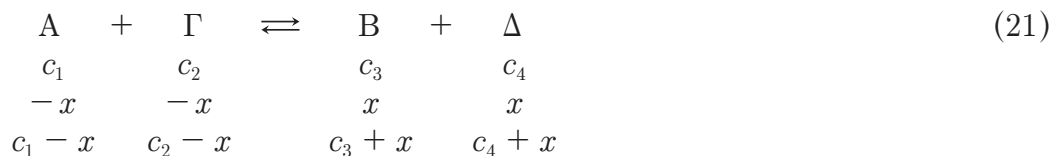
$$K_c = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})} = \frac{(c_{b,1} + x) \cdot (c_{a,2} + x)}{(c_{a,1} - x) \cdot (c_{b,2} - x)} \quad \text{δηλαδή η (15)}$$

Η αντίδραση (18) προκύπτει από την πρόσθεση κατά μέλη της (3) και της αντεστραμμένης (4) με απλοποίηση των οξωνίων. Είναι όμως αυτό σωστό; Ας δούμε ένα παράδειγμα.

Έστω σε ένα κλειστό δοχείο γίνονται οι δύο αντιδράσεις:



Με πρόσθεση κατά μέλη των (19) και (20) προκύπτει:



Είναι το πινακάκι σωστό; Προφανώς όχι!!! Δεν μπορούμε να γράψουμε ότι όταν αντιδρά x από το A αντιδρά x και από το Γ εκτός και αν το αποδείξουμε για τη συγκεκριμένη περίπτωση. Δηλαδή στην (18) δεν μπορούμε να απλοποιήσουμε τα οξώνια εκτός και αν αποδείξουμε ότι η ποσότητα που

παράγει η μία αντίδραση είναι ίση με την ποσότητα που καταναλώνει η άλλη, δηλαδή η προσέγγιση (14). Με λίγα λόγια το τέχνασμα της (18) αποκρύπτει την προσέγγιση (14). Η (18) δεν είναι αντίδραση!!! Είναι η πρόσθεση δύο διαφορετικών αντιδράσεων στην οποία αυθαίρετα ενσωματώσαμε την επιθυμητή στοιχειομετρία. Όταν λέμε ότι η (18) δεν είναι αντίδραση εννοούμε ότι δεν μπορεί να αντικαταστήσει τις (3) και (4) και όχι ότι δεν θα μπορούσε να γίνει παράλληλα. Η χρήση της (18) για τη λύση της άσκησης χωρίς την αναφορά για την προσέγγιση (14) είναι χημικό λάθος!!! Μια αυθαίρετη λύση που όταν ισχύει η προσέγγιση (14) δίνει το σωστό αποτέλεσμα ενώ όταν δεν ισχύει δεν δείχνει που βρίσκεται το λάθος. Επίσης έχει προταθεί ως αιτιολόγηση για τη χρήση της (18) η μεγαλύτερη K_c αλλά και αυτό είναι λάθος γιατί υπάρχουν συνδιασμοί με ακόμη μεγαλύτερη K_c όπως για παράδειγμα η (22), καταφανέστατη αυθαιρεσία:



Κονδύλης Παναγιώτης

Χημικός

pkondylis@hotmail.com

Λατζώνης Πολυνίκης

Χημικός

polyneices@gmail.com

<http://chemistrytopics.xyz>