Η διπλανή κλεψύδρα περιέχει στο πάνω μέρος της υδατικό διάλυμα NaOH 1 M και όγκου 1 L ενώ το κάτω μέρος της κλεψύδρας περιέχει υδατικό διάλυμα HCl 1 M και όγκου επίσης 1 L. Τα δύο διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C και η στρόφιγγα στο μέσο της κλεψύδρας είναι κλειστή. Με ειδικό πεχάμετρο ακριβείας μπορούμε να μετράμε το pH μόνο του κάτω διαλύματος της κλεψύδρας. Την στιγμή $t = 0$ ανοίγουμε ακαριαία την στρόφιγγα που παρουσιάζει σταθερή παροχή $\Pi = 10\,\mathrm{mL/s}$. Μετά από 50 s αναποδογυρίζουμε ακαριαία την κλεψύδρα και συνεχίζουμε να παίρνουμε μετρήσεις του pH του διαλύματος που βρίσκεται πάντα στο κάτω δοχείο ενώ η παροχή συνεχίζει να είναι ίδια με την αρχική.

Να γίνει το ποιοτικό διάγραμμα του pH του κάτω πάντα διαλύματος σαν συνάρτηση του χρόνου μέχρι την στιγμή που θα σταματήσει η ροή.

Δίνεται: $K_\mathrm{w} = 10^{-14}$

Λύση

$$\Pi = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = 10\frac{\mathrm{mL}}{\mathrm{s}} = \frac{1}{100}\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{s}} = \text{σταθ.} \qquad \text{άρα}$$

$$\Delta V = \Pi \cdot \Delta t \qquad (1)$$

i. $t \in [0, 50]$ (t σε s)

Έστω τη χρονική στιγμή t όγκος του πάνω διαλύματος ίσος με x L έπεσε στο κάτω διάλυμα. Από τη σχέση (1) προκύπτει:

$$x = \frac{t}{100} \qquad (t \text{ σε s}) \qquad (2)$$

Από τη σχέση (2) προκύπτει: $x \in [0,\ 0,5]$

Για τις συγκεντρώσεις των ουσιών του κάτω διαλύματος έχουμε:

$$[\mathrm{NaOH}] = \frac{1\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot x\,\mathrm{L}}{(1+x)\,\mathrm{L}} = \frac{x}{1+x}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$[\mathrm{HCl}] = \frac{1\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 1\,\mathrm{L}}{(1+x)\,\mathrm{L}} = \frac{1}{1+x}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$\begin{array}{ccc}
\mathrm{NaOH} & \longrightarrow & \mathrm{Na^+} + \mathrm{OH^-} \\
\frac{x}{1+x} & & \qquad \frac{x}{1+x} \\
\mathrm{HCl} + \mathrm{H_2O} & \longrightarrow & \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{Cl^-} \\
\frac{1}{1+x} & & \frac{1}{1+x} \\
\mathrm{H_3O^+} + \mathrm{OH^-} & \rightleftarrows & \mathrm{H_2O} + \mathrm{H_2O} \\
-y \qquad -y & &
\end{array}$$

Για την εξουδετέρωση (ισορροπία αυτοϊοντισμού του νερού) ισχύει:

$$K_w = \left[H_3O^+\right]\cdot\left[OH^-\right] = \left(\frac{1}{1+x} - y\right)\cdot\left(\frac{x}{1+x} - y\right) \quad \text{άρα}$$

$$\left(\frac{1}{1+x} - y\right)\cdot\left(\frac{x}{1+x} - y\right) = 10^{-14}$$

$$y^2 - y + \frac{x}{(1+x)^2} - 10^{-14} = 0$$

$$y = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4\left(\dfrac{x}{(1+x)^2} - 10^{-14}\right)}}{2} =$$

$$= \frac{1 \pm \dfrac{\sqrt{(1+x)^2 - 4\left(x - (1+x)^2\cdot 10^{-14}\right)}}{1+x}}{2} =$$

$$= \frac{1 + x \pm \sqrt{(1-x)^2 + 4\cdot(1+x)^2\cdot 10^{-14}}}{2(1+x)}$$

Αν $y = \dfrac{1 + x + \sqrt{(1-x)^2 + 4\cdot(1+x)^2\cdot 10^{-14}}}{2(1+x)}$ τότε:

$$\left[OH^-\right]\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{-1} = \frac{x}{1+x} - y = \frac{x}{1+x} - \frac{1 + x + \sqrt{(1-x)^2 + 4\cdot(1+x)^2\cdot 10^{-14}}}{2(1+x)} =$$

$$= \frac{x - 1 - \sqrt{(1-x)^2 + 4\cdot(1+x)^2\cdot 10^{-14}}}{2(1+x)} < 0 \qquad \text{άτοπο άρα:}$$

$$y = \frac{1 + x - \sqrt{(1-x)^2 + 4\cdot(1+x)^2\cdot 10^{-14}}}{2(1+x)} \tag{3}$$

Επομένως για το pH προκύπτει:

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{1}{1+x} - y\right) \overset{(3)}{=}$$

$$= -\log\left(\frac{1}{1+x} - \frac{1 + x - \sqrt{(1-x)^2 + 4\cdot(1+x)^2\cdot 10^{-14}}}{2(1+x)}\right) =$$

$$= -\log\frac{1 - x + \sqrt{(1-x)^2 + 4\cdot(1+x)^2\cdot 10^{-14}}}{2(1+x)} \overset{(2)}{=}$$

$$= -\log\frac{1 - \dfrac{t}{100} + \sqrt{\left(1 - \dfrac{t}{100}\right)^2 + 4\cdot\left(1 + \dfrac{t}{100}\right)^2\cdot 10^{-14}}}{2\left(1 + \dfrac{t}{100}\right)} =$$

$$= -\log\frac{100 - t + \sqrt{(100-t)^2 + 4\cdot(100+t)^2\cdot 10^{-14}}}{2(100+t)}$$

ii. $t \in (50,\ 200]$ $\quad (t \text{ σε s})$

Έστω τη χρονική στιγμή t όγκος του πάνω διαλύματος ίσος με x L έπεσε στο κάτω διάλυμα. Από τη σχέση (1) προκύπτει:

$$x = \frac{t - 50}{100} \qquad (t \text{ σε s}) \tag{4}$$

Από τη σχέση (4) προκύπτει: $x \in (0,\ 1{,}5]$

Για τις συγκεντρώσεις των ουσιών του κάτω διαλύματος έχουμε:

$$[\mathrm{NaOH}] = \frac{1\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}5\,\mathrm{L} + \frac{0{,}5}{1{,}5}\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot x\,\mathrm{L}}{(0{,}5 + x)\,\mathrm{L}} = \frac{0{,}5 + \frac{x}{3}}{0{,}5 + x}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$[\mathrm{HCl}] = \frac{\frac{1}{1{,}5}\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot x\,\mathrm{L}}{(0{,}5 + x)\,\mathrm{L}} = \frac{\frac{2x}{3}}{0{,}5 + x}\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{NaOH} & \longrightarrow & \mathrm{Na^+} + \mathrm{OH^-} \\ \dfrac{0{,}5 + \frac{x}{3}}{0{,}5 + x} & & \quad \dfrac{0{,}5 + \frac{x}{3}}{0{,}5 + x} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{HCl} + \mathrm{H_2O} & \longrightarrow & \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{Cl^-} \\ \dfrac{\frac{2x}{3}}{0{,}5 + x} & & \dfrac{\frac{2x}{3}}{0{,}5 + x} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{OH^-} & \rightleftarrows & \mathrm{H_2O} + \mathrm{H_2O} \\ -y \qquad -y & & \end{array}$$

Για την εξουδετέρωση (ισορροπία αυτοϊοντισμού του νερού) ισχύει:

$$K_\mathrm{w} = [\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{OH^-}] = \left(\frac{\frac{2x}{3}}{0{,}5 + x} - y\right) \cdot \left(\frac{0{,}5 + \frac{x}{3}}{0{,}5 + x} - y\right) \quad \text{άρα}$$

$$\left(\frac{\frac{2x}{3}}{0{,}5 + x} - y\right) \cdot \left(\frac{0{,}5 + \frac{x}{3}}{0{,}5 + x} - y\right) = 10^{-14}$$

$$y^2 - y + \frac{\frac{2x}{3} \cdot \left(0{,}5 + \frac{x}{3}\right)}{(0{,}5 + x)^2} - 10^{-14} = 0$$

$$y = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4\left(\dfrac{\frac{2x}{3} \cdot \left(0{,}5 + \frac{x}{3}\right)}{(0{,}5 + x)^2} - 10^{-14}\right)}}{2}$$

$$y = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4\left(\frac{\frac{2x}{3}\cdot\left(0{,}5 + \frac{x}{3}\right)}{\left(0{,}5 + x\right)^{2}} - 10^{-14}\right)}}{2} =$$

$$= \frac{1 \pm \frac{\sqrt{\left(0{,}5 + x\right)^{2} - 4\left(\frac{2x}{3}\cdot\left(0{,}5 + \frac{x}{3}\right) - \left(0{,}5 + x\right)^{2}\cdot 10^{-14}\right)}}{0{,}5 + x}}{2}$$

$$= \frac{0{,}5 + x \ \pm \ \sqrt{\left(\frac{1}{2} - \frac{x}{3}\right)^{2} + \left(4x^{2} + 4x + \frac{1}{4}\right)\cdot 10^{-14}}}{2\left(0{,}5 + x\right)}$$

Αν $y = \dfrac{0{,}5 + x + \sqrt{\left(\frac{1}{2} - \frac{x}{3}\right)^{2} + \left(4x^{2} + 4x + \frac{1}{4}\right)\cdot 10^{-14}}}{2\left(0{,}5 + x\right)}$ τότε:

$$\left[H_3O^+\right]\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}\right)^{-1} = \frac{\frac{2x}{3}}{0{,}5 + x} - y =$$

$$= \frac{-1{,}5 + x - 3\sqrt{\left(\frac{1}{2} - \frac{x}{3}\right)^{2} + \left(4x^{2} + 4x + \frac{1}{4}\right)\cdot 10^{-14}}}{6\left(0{,}5 + x\right)} < 0$$ άτοπο άρα:

$$y = \frac{0.5 + x - \sqrt{\left(\frac{1}{2} - \frac{x}{3}\right)^{2} + \left(4x^{2} + 4x + \frac{1}{4}\right)\cdot 10^{-14}}}{2\left(0.5 + x\right)} \qquad (5)$$

Επομένως για το pH προκύπτει:

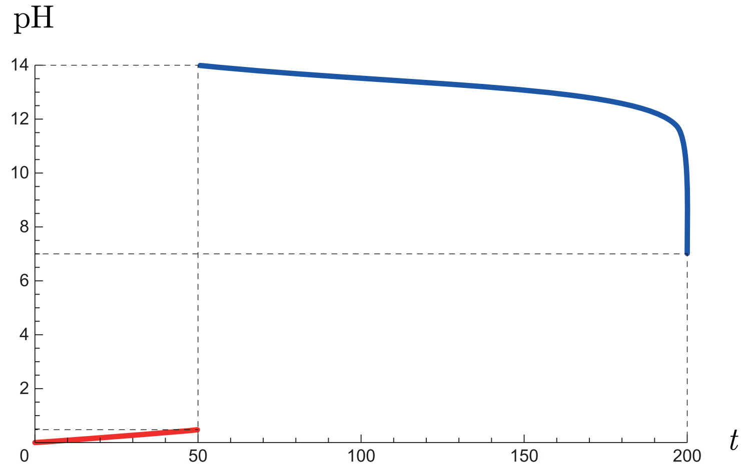
$$\mathrm{pH} = -\log\left(\frac{\frac{2x}{3}}{0{,}5 + x} - y\right) \overset{(5)}{=}$$

$$= -\log\frac{-1.5 + x + 3\sqrt{\left(\frac{1}{2} - \frac{x}{3}\right)^{2} + \left(4x^{2} + 4x + \frac{1}{4}\right)\cdot 10^{-14}}}{6\left(0.5 + x\right)} \overset{(4)}{=}$$

$$= -\log\frac{-\left(200 - t\right) + \sqrt{\left(200 - t\right)^{2} + 36\cdot 10^{-14}\cdot t^{2}}}{6\,t}$$

Συνολικά λοιπόν η σχέση που δίνει το pH σε συνάρτηση με το χρόνο είναι:

$$\mathrm{pH} = \begin{cases} -\log \dfrac{100 - t + \sqrt{(100-t)^2 + 4\cdot(100+t)^2\cdot 10^{-14}}}{2\,(100+t)} & , \ \text{αν}\; t \in [0,50] \qquad (t \text{ σε s}) \\[2ex] -\log \dfrac{-(200-t) + \sqrt{(200-t)^2 + 36\cdot 10^{-14}\cdot t^2}}{6\,t} & , \ \text{αν}\; t \in (50,\ 200] \qquad (t \text{ σε s}) \end{cases}$$



Η άσκηση είναι έμπνευση του Χρήστου Ελευθερίου. Μπορείτε να βρείτε και άλλες παραλλαγές στη διεύθυνση: *http://to5othemaximias.blogspot.gr/2016/11/blog-post_18.html*

Κονδύλης Παναγιώτης
Χημικός
pkondylis@hotmail.com

Λατζώνης Πολυνίκης
Χημικός
polyneices@gmail.com

http://chemistrytopics.xyz