Οι προσεγγίσεις στον νόμο αραιώσεως του Ostwald

Η μελέτη των προσεγγίσεων προϋποθέτει τη μελέτη χωρίς προσεγγίσεις. Από μαθηματικής σκοπιάς είτε έχουμε διάλυμα ασθενούς οξέος είτε διάλυμα ασθενούς βάσης η μελέτη είναι ίδια γι' αυτό θα μελετήσουμε μόνο την περίπτωση διαλύματος ασθενούς οξέος.

Μελέτη διαλύματος ασθενούς οξέος χωρίς προσεγγίσεις.

Έστω αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c και σταθεράς ιοντισμού K_a.

$$\begin{array}{lccccc} & HA + H_2O & \rightleftarrows & H_3O^+ & + & A^- \\ \text{αρχικά} & c & & & & \\ \text{μεταβολές} & -x & & x & & x \end{array}$$

$$\begin{array}{lccccc} & H_2O + H_2O & \rightleftarrows & H_3O^+ & + & OH^- \\ \text{μεταβολές} & -y & & y & & y \end{array}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} \qquad \text{άρα}$$

$$K_a = \frac{(x+y)\cdot x}{c-x} \qquad (1)$$

$$K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-] \qquad \text{άρα}$$

$$K_w = (x+y)\cdot y \qquad (2)$$

Οι περιορισμοί στις σχέσεις (1) και (2) που επιβάλλονται από τη χημεία είναι:

$$K_a > 0\,, \quad K_w > 0\,, \quad c > x > 0 \quad \text{και} \quad y > 0 \qquad (3)$$

Επίλυση του συστήματος.

Η επίλυση του συστήματος των (1) και (2) δίνει πάντα μία και μοναδική λύση ως προς x και y που να ικανοποιεί και τους περιορισμούς της (3) όπως προκύπτει είτε από τους νόμους της χημείας (μία και μοναδική χημική ισορροπία), είτε, όπως θα δείξουμε παρακάτω, με καθαρά μαθηματικό τρόπο.

Επιλύουμε την (1) ως προς y:

$$y = \frac{(c-x)\cdot K_a}{x} - x \qquad (4)$$

και με αντικατάσταση στη (2) προκύπτει:

$$K_w = \frac{(c-x)\cdot K_a}{x}\cdot\left(\frac{(c-x)\cdot K_a}{x} - x\right)$$

$$K_w = \frac{(c-x)^2\cdot K_a^2}{x^2} - (c-x)\cdot K_a \qquad (5)$$

Λατζώνης Πολυνίκης
Χημικός
polyneices@gmail.com

Αν θεωρήσουμε την (5) εξίσωση ως προς x και εκτελέσουμε τις πράξεις προκύπτει:

$$x^3 - \left(c + \frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a}} - K_\mathrm{a}\right)\cdot x^2 - 2\cdot c\cdot K_\mathrm{a}\cdot x + c^2\cdot K_\mathrm{a} = 0 \qquad (6)$$

Η (6) είναι μια πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού ως προς x άρα έχει τρεις ρίζες. Πολύ εύκολα αποδεικνύεται (Bolzano) ότι και οι τρεις ρίζες είναι πραγματικές, μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(-\infty, 0\right)$, μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(0, c\right)$ και μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(c, +\infty\right)$. Επομένως πάντα έχουμε μία και μοναδική λύση του συστήματος των (1) και (2) ως προς x που να ικανοποιεί την (3). Λόγω της (4), προκύπτει επομένως ότι πάντα έχουμε μία και μοναδική λύση του συστήματος των (1) και (2) ως προς y που να ικανοποιεί την (3). Ας δούμε όμως πως προκύπτει η εξίσωση που δίνει απευθείας την τιμή του y.

Επιλύσουμε την (2) ως προς x και αντικαθιστούμε στην (1) προκύπτει:

$$y^3 + \left(c + \frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a}}\right)\cdot y^2 - K_\mathrm{w}\cdot y - \frac{{K_\mathrm{w}}^2}{K_\mathrm{a}} = 0 \qquad (7)$$

Η (7) είναι μια πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού ως προς y άρα έχει τρεις ρίζες. Πολύ εύκολα αποδεικνύεται (Bolzano) ότι και οι τρεις ρίζες είναι πραγματικές, μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(-\infty, -\sqrt{K_\mathrm{w}}\right)$, μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(-\sqrt{K_\mathrm{w}}, 0\right)$ και μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(0, \sqrt{K_\mathrm{w}}\right)$. Επομένως πάντα έχουμε μία και μοναδική λύση του συστήματος των (1) και (2) ως προς y που να ικανοποιεί την (3).

Υπολογισμός του pH.

Επειδή ένας πολύ βασικός υπολογισμός είναι ο υπολογισμός του pH θέτουμε h την αριθμητική τιμή της συγκέντρωσης των οξωνίων σε mol/L, δηλαδή:

$$h = x + y \qquad (8)$$

οπότε το σύστημα των (1) και (2), με τους περιορισμούς της (3) γίνεται:

$$K_\mathrm{a} = \frac{h\cdot x}{c - x} \qquad (9)$$

$$K_\mathrm{w} = h\cdot(h - x) \qquad (10)$$

$$K_\mathrm{a} > 0\,,\quad K_\mathrm{w} > 0\,,\quad c > x > 0 \quad \text{και} \quad h > x \qquad (11)$$

Με απαλοιφή του h στο σύστημα των (9) και (10) και λαμβάνοντας υπόψιν την (11) προκύπτει, όπως φυσικά αναμένεται η (6).

Επιλύουμε την (9) ως προς x και αντικαθιστούμε στην (10) οπότε μετά τις πράξεις προκύπτει:

$$h^3 + K_\mathrm{a}\cdot h^2 - \left(c\cdot K_\mathrm{a} + K_\mathrm{w}\right)\cdot h - K_\mathrm{a}\cdot K_\mathrm{w} = 0 \qquad (12)$$

Από την ισοδυναμία του συστήματος (1), (2) και (3) με το σύστημα των (9), (10) και (11) προκύπτει η ύπαρξη και η μοναδικότητα της λύσης της (12). Εξετάζοντας την (12) βλέπουμε ότι είναι μια πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού ως προς h άρα έχει τρεις ρίζες. Πολύ εύκολα αποδεικνύεται (Bolzano) ότι και οι τρεις ρίζες είναι πραγματικές, μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(-\infty, -K_\mathrm{a}\right)$, μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(-K_\mathrm{a}, 0\right)$ και μία ρίζα ανήκει στο διάστημα $\left(0, +\infty\right)$. Προφανώς η μοναδική θετική ρίζα της (12) είναι και η ζητούμενη.

Ο «απόλυτος νόμος της αραίωσης».

Αν θεωρήσουμε την (5) εξίσωση ως προς K_a, μετά τις πράξεις προκύπτει:

$$K_\mathrm{a}^2 - \frac{x^2}{c-x}\cdot K_\mathrm{a} - \frac{x^2}{(c-x)^2}\cdot K_\mathrm{w} = 0 \qquad (13)$$

και λόγω της σχέσης (3):

$$K_\mathrm{a} = \frac{x^2 + x\sqrt{x^2 + 4\cdot K_\mathrm{w}}}{2(c-x)} \qquad (14)$$

Έστω η συνάρτηση: $f(x) = \dfrac{x^2 + x\sqrt{x^2 + 4\cdot K_\mathrm{w}}}{2(c-x)}$ με $x \in (0, c)$ και $\begin{cases} K_\mathrm{w} > 0 \\ c > 0 \end{cases}$

Εύκολα αποδεικνύεται ότι η $f(x)$ είναι γνησίως αύξουσα στο $(0, c)$ με πεδίο τιμών το $(0, +\infty)$ επομένως η (14) έχει πάντα μία και μοναδική λύση στο $(0, c)$ αφού $K_\mathrm{a} > 0$.

Επομένως οι εξισώσεις (6) και (14) είναι ισοδύναμες στο $(0, c)$.

Ο συντελεστής απόδοσης δίνεται από τη σχέση:

$$a = \frac{x}{c} \qquad \text{οπότε}$$

$$x = a\cdot c \qquad (15)$$

Η σχέση (6) λόγω της (15) γίνεται:

$$a^3 - \left(1 + \frac{K_\mathrm{w}}{c\cdot K_\mathrm{a}} - \frac{K_\mathrm{a}}{c}\right)\cdot a^2 - 2\frac{K_\mathrm{a}}{c}a + \frac{K_\mathrm{a}}{c} = 0 \qquad (16)$$

Η σχέση (16) είναι ισοδύναμη της (6) συνεπώς έχει πάντα μία και μοναδική ρίζα στο $(0,1)$. Άλλωστε πολύ εύκολα αποδεικνύεται ότι η (16) έχει τρεις πραγματικές ρίζες, μία στο $(-\infty, 0)$, μία στο $(0,1)$ και μία στο $(1, +\infty)$.

Η σχέση (14) λόγω της (15) γίνεται:

$$\boxed{K_\mathrm{a} = \frac{a}{2(1-a)}\left(a\cdot c + \sqrt{a^2\cdot c^2 + 4K_\mathrm{w}}\right)} \qquad (17)$$

Η σχέση (17) είναι ο ‘‘απόλυτος νόμος της αραίωσης’’ δηλαδή χωρίς προσεγγίσεις αλλά φυσικά είναι πολύ δύσχρηστη. Η σχέση (17) είναι ισοδύναμη της (14) συνεπώς με ανάλογο τρόπο αποδεικνύεται ότι έχει πάντα μία και μοναδική ρίζα στο $(0,1)$.

Μελέτη των προσεγγίσεων.

Το σύστημα των (1) και (2), παρόλο που μέσω υπολογιστή επιλύεται εύκολα, είναι πολύ δύσχρηστο. Μπορούμε όμως να δώσουμε μια πιο εύχρηστη μορφή μέσω της προσέγγισης:

$$x \gg y \tag{18}$$

οπότε το σύστημα των (1) και (2) γίνεται:

$$K_\mathrm{a} = \frac{x^2}{c - x} \tag{19}$$

$$K_\mathrm{w} = x \cdot y \tag{20}$$

Αν και η σχέση (19) είναι πάρα πολύ εύκολη στη λύση στις περισσότερες περιπτώσεις ικανοποιείται και η προσέγγιση:

$$c \gg x \tag{21}$$

οπότε το σύστημα των (19) και (20) γίνεται:

$$K_\mathrm{a} = \frac{x^2}{c} \tag{22}$$

$$K_\mathrm{w} = x \cdot y \tag{23}$$

Καταλήξαμε λοιπόν στο πανεύχρηστο σύστημα των εξισώσεων (22) και (23) αλλά γνωρίζοντας τα K_a, K_wκαι c πως θα ξέρουμε εκ των προτέρων αν ικανοποιούνται οι προσεγγίσεις (18) και (21); Αυτό το πρόβλημα θα το ξεπεράσουμε βρίσκοντας ισοδύναμες εκφράσεις των (18) και (21) στις οποίες θα μετέχουν μόνο τα K_a, K_w και c. Οι ισοδύναμες εκφράσεις όμως εξαρτώνται από το μέγεθος του σφάλματος που μας είναι αποδεκτό. Επομένως πρώτα θα καθορίσουμε πότε μια προσέγγιση είναι αποδεκτή.

Ας ξεκινήσουμε λοιπόν με την προσέγγιση (18) δηλαδή $x + y \approx x$.
Πότε μπορούμε να δεχτούμε αυτή την προσέγγιση;
Αν ισχύει $x > 10y$, $x > 100y$, $x > 1000y$ ...
Αυτό προφανώς εξαρτάται από την ακρίβεια που θέλουμε να επιτύχουμε.
Επειδή οι σχέσεις είναι γενικά πολύπλοκες θα θεωρήσουμε για ευκολία ότι έχουμε υδατικά διαλύματα θερμοκρασίας $\theta = 25\,^\circ\mathrm{C}$ με $K_\mathrm{w} = 10^{-14}$.

Έστω λοιπόν ότι δεχόμαστε πως η προσέγγιση (18) ικανοποιείται όταν:

$$x > 25y \tag{24}$$

οπότε από τη (2) προκύπτει ότι η (24) είναι ισοδύναμη πρακτικά με τις παρακάτω (25) και (26):

$$x > 5 \cdot 10^{-7} \tag{25}$$

$$y < 2 \cdot 10^{-8} \tag{26}$$

Επιλύουμε την (1) ως προς x και έχουμε:

$$x = \frac{-\left(y + K_\mathrm{a}\right) + \sqrt{\left(y + K_\mathrm{a}\right)^2 + 4 \cdot c \cdot K_\mathrm{a}}}{2} \tag{27}$$

και με αντικατάσταση στη (25) προκύπτει:

$$\frac{-\left(y + K_\mathrm{a}\right) + \sqrt{\left(y + K_\mathrm{a}\right)^2 + 4 \cdot c \cdot K_\mathrm{a}}}{2} > 5 \cdot 10^{-7}$$

μετά τις πράξεις:

$$\frac{4 \cdot c \cdot K_\mathrm{a} - 10^{-12}}{2 \cdot 10^{-6}} - K_\mathrm{a} > y$$

η οποία λόγω της (26) για να ισχύει αρκεί:

$$\frac{4 \cdot c \cdot K_a - 10^{-12}}{2 \cdot 10^{-6}} - K_a > 2 \cdot 10^{-8}$$

μετά τις πράξεις:

$$\boxed{c > 5 \cdot 10^{-7} + \frac{2{,}6 \cdot 10^{-13}}{K_a}} \qquad (28)$$

Από την (28) προκύπτει ότι πρέπει πάντα να ισχύει $c > 5 \cdot 10^{-7}$ M το οποίο έχει μόνο θεωρητικό ενδιαφέρον αφού πρακτικά ισχύει. Αν όμως η K_a είναι πολύ μικρή και η c είναι επίσης μικρή θα έχουμε μεγάλες αποκλίσεις.

Θα δούμε τώρα πως προκύπτει μια ισοδύναμη σχέση για την προσέγγιση $c - x \approx c$ ώστε από τη σχέση (19) να προκύψει η (22). Ας υποθέσουμε ότι η ακρίβεια που θέλουμε να πετύχουμε ικανοποιείται όταν:

$$c > 10x \qquad (29)$$

Επιλύουμε την (19) ως προς x και έχουμε:

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \cdot c \cdot K_a}}{2} \qquad (30)$$

και με αντικατάσταση στην (29) προκύπτει:

$$c > -5 \cdot K_a + 5\sqrt{K_a^2 + 4 \cdot c \cdot K_a}$$

$$c + 5 \cdot K_a > 5\sqrt{K_a^2 + 4 \cdot c \cdot K_a}$$

$$c^2 + 10 \cdot c \cdot K_a + 25 \cdot K_a^2 > 25 \cdot K_a^2 + 100 \cdot c \cdot K_a$$

$$c > 90 \cdot K_a$$

$$\frac{K_a}{c} < \frac{1}{90}$$

και με μια μικρή ενίσχυση της προσέγγισης προκύπτει:

$$\boxed{\frac{K_a}{c} < 10^{-2}} \qquad (31)$$

Η σχέση (31), όταν ισχύει, μας δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε στους υπολογισμούς μας τη σχέση (22) αντί της σχέσης (19) αλλά αν δεν ισχύει η (28) τότε και η (19) και η (22) δίνουν αποτελέσματα με μεγάλες αποκλίσεις σε σχέση με αυτά που προκύπτουν από το σύστημα των (1) και (2).

Με αντικατάσταση του x από τη σχέση (15) στις σχέσεις (19) και (22) προκύπτει:

$$\boxed{K_a = \frac{a^2 \cdot c}{1 - a}} \qquad (32)$$

$$\boxed{K_a = a^2 \cdot c} \qquad (33)$$

Οι σχέσεις (32) και (33) εκφράζουν τον γνωστό μας νόμο αραιώσεως του Ostwald.
Η προσέγγιση που μετατρέπει την (32) στην (33) είναι η $a \ll 1$ δηλαδή $1 - a \approx 1$ η οποία είναι ισοδύναμη της (21) και επιλέγουμε να τη χρησιμοποιήσουμε όταν ισχύει $a < 0{,}1$ που είναι ισοδύναμη της (29).