

pH και ανάμιξη διαλυμάτων

Το διάλυμα που προκύπτει από την ανάμιξη δύο διαλυμάτων Δ_1 και Δ_2 με pH_1 και pH_2 αντίστοιχα, όπου $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$, έχει pH_f για το οποίο ισχύει η σχέση: $\text{pH}_1 < \text{pH}_f < \text{pH}_2$

Απόδειξη:

Κατ' αρχάς θα θέσουμε το πλαίσιο μέσα στο οποίο θα γίνει η απόδειξη.

- Θεωρούμε ότι η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι σταθερή και η ίδια για όλα τα διαλύματα (τα δύο αρχικά και το τελικό).
- Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι ίσος με το άθροισμα των όγκων των δύο διαλυμάτων που αναμίχτηκαν.
- Οι νόμοι της χημικής ισορροπίας ισχύουν σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων.
- Δεν έχουμε προσθήκη ή αποβολή κάποιας ουσίας.
- Το pH ορίζεται από τη σχέση:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

όπου $[\text{H}_3\text{O}^+]$: η συγκέντρωση των οξωνίων σε mol/L.

- Κάθε αντίδραση μετά την ανάμιξη των διαλυμάτων που μπορεί να μεταβάλλει το pH του διαλύματος (δηλαδή τη συγκέντρωση των οξωνίων), είναι μια αντίδραση εξουδετέρωσης κατά Brønsted–Lowry που συμβολίζεται με τη γενική εξίσωση:



η οποία εκφράζει και τον αυτοϊοντισμό του νερού:



Η θεωρία στο παραπάνω πλαίσιο που καθορίσαμε είναι αυτοσυνεπής.

Στο διάλυμα που προκύπτει από την ανάμιξη των Δ_1 και Δ_2 οι αντιδράσεις που μπορούν να μεταβάλλουν το pH του έχουν τη γενική μορφή της (1) και μπορούν να διακριθούν στις παρακάτω τρεις περιπτώσεις.



Οι αντιδράσεις της περίπτωσης (3) είναι οι αντιδράσεις που υπάρχουν στο Δ_1 αλλά όχι στο Δ_2 , οι αντιδράσεις της περίπτωσης (4) είναι οι αντιδράσεις που υπάρχουν στο Δ_2 αλλά όχι στο Δ_1 και οι αντιδράσεις της περίπτωσης (5) είναι οι αντιδράσεις που υπάρχουν και στο Δ_1 και στο Δ_2 . Στο τελικό διάλυμα ίσως δεν υπάρχουν αντιδράσεις της περίπτωσης (3) ή (και) της (4) αλλά υπάρχει τουλάχιστον μία αντίδραση της περίπτωσης (5) (ο αυτοϊοντισμός του νερού).

Στην απόδειξή μας θα θεωρήσουμε ότι υπάρχουν αντιδράσεις και των τριών περιπτώσεων γιατί, όπως θα δειχτεί, δεν επηρεάζεται αν αντιδράσεις κάποιας περίπτωσης δεν υπάρχουν.

Στο διάλυμα Δ_1 η εφαρμογή του νόμου της ιοντικής ισορροπίας δίνει:

$$K_a(\text{H}\Gamma) = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot \frac{[\Gamma^-]_1}{[\text{H}\Gamma]_1} \quad (6)$$

$$K_a(\text{H}\text{K}) = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot \frac{[\text{K}^-]_1}{[\text{H}\text{K}]_1} \quad (7)$$

Στο διάλυμα Δ_2 η εφαρμογή του νόμου της ιοντικής ισορροπίας δίνει:

$$K_a(\text{H}\Delta) = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 \cdot \frac{[\Delta^-]_2}{[\text{H}\Delta]_2} \quad (8)$$

$$K_a(\text{H}\text{K}) = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 \cdot \frac{[\text{K}^-]_2}{[\text{H}\text{K}]_2} \quad (9)$$

Στο διάλυμα που προκύπτει μετά την ανάμιξη των Δ_1 και Δ_2 αν θεωρήσουμε ότι δε συμβαίνει καμιά απολύτως αντίδραση για τις συγκεντρώσεις των ουσιών θα ισχύει:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot V_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 < [\text{H}_3\text{O}^+]_i < [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \quad (10)$$

$$\frac{[\Gamma^-]_i}{[\text{H}\Gamma]_i} = \frac{\frac{[\Gamma^-]_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}}{\frac{[\text{H}\Gamma]_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}}$$

$$\frac{[\Gamma^-]_i}{[\text{H}\Gamma]_i} = \frac{[\Gamma^-]_1}{[\text{H}\Gamma]_1} \quad (11)$$

$$\frac{[\Delta^-]_i}{[\text{H}\Delta]_i} = \frac{\frac{[\Delta^-]_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}}{\frac{[\text{H}\Delta]_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}}$$

$$\frac{[\Delta^-]_i}{[\text{H}\Delta]_i} = \frac{[\Delta^-]_2}{[\text{H}\Delta]_2} \quad (12)$$

$$\frac{[\text{K}^-]_i}{[\text{H}\text{K}]_i} = \frac{\frac{[\text{K}^-]_1 \cdot V_1 + [\text{K}^-]_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}}{\frac{[\text{H}\text{K}]_1 \cdot V_1 + [\text{H}\text{K}]_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}} = \frac{[\text{K}^-]_1 \cdot V_1 + [\text{K}^-]_2 \cdot V_2}{[\text{H}\text{K}]_1 \cdot V_1 + [\text{H}\text{K}]_2 \cdot V_2}$$

$$\frac{[\text{K}^-]_1}{[\text{H}\text{K}]_1} < \frac{[\text{K}^-]_i}{[\text{H}\text{K}]_i} < \frac{[\text{K}^-]_2}{[\text{H}\text{K}]_2} \quad (13)$$

Όταν λοιπόν λαμβάνουν χώρα όλες οι αντιδράσεις και το διάλυμα φτάνει στην τελική χημική ισορροπία η εφαρμογή του νόμου της ιοντικής ισορροπίας δίνει:

$$K_a(\text{H}\Gamma) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot \frac{[\Gamma^-]_f}{[\text{H}\Gamma]_f} \quad (14)$$

$$K_a(\text{H}\Delta) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot \frac{[\Delta^-]_f}{[\text{H}\Delta]_f} \quad (15)$$

$$K_a(\text{HK}) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot \frac{[\text{K}^-]_f}{[\text{HK}]_f} \quad (16)$$

Αν στην τελική ισορροπία ισχύει:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_i \leq [\text{H}_3\text{O}^+]_f \quad (17)$$

Για τις αντιδράσεις της περίπτωσης (3) από τις (6), (11) και (14) λόγω της (17) προκύπτει:

$$\frac{[\Gamma^-]_f}{[\text{H}\Gamma]_f} \leq \frac{[\Gamma^-]_i}{[\text{H}\Gamma]_i} \quad (18)$$

επομένως όλες οι αντιδράσεις της περίπτωσης (3) αμέσως μετά την ανάμιξη ή μετατοπίζονται αριστερά ή δεν μετατοπίζονται καθόλου.

Με ανάλογο σκεπτικό προκύπτει ότι όλες οι αντιδράσεις της περίπτωσης (4) αμέσως μετά την ανάμιξη μετατοπίζονται αριστερά.

Για τις αντιδράσεις της περίπτωσης (5) από τις (7), (13) και (16) λόγω της (17) προκύπτει:

$$\frac{[\text{K}^-]_f}{[\text{HK}]_f} < \frac{[\text{K}^-]_i}{[\text{HK}]_i} \quad (19)$$

επομένως όλες οι αντιδράσεις της περίπτωσης (5) αμέσως μετά την ανάμιξη μετατοπίζονται αριστερά.

Επομένως η τελική συγκέντρωση των οξωνίων ($[\text{H}_3\text{O}^+]_f$) θα πρέπει να είναι μικρότερη από την αρχική αμέσως μετά την ανάμιξη ($[\text{H}_3\text{O}^+]_i$) η οποία είναι μικρότερη της $[\text{H}_3\text{O}^+]_1$, όπως δείξαμε στη (10), άρα είναι αδύνατο να ισχύει η (17).

Με ανάλογο σκεπτικό μπορούμε να αποδείξουμε ότι είναι αδύνατο να ισχύει:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 \geq [\text{H}_3\text{O}^+]_f \quad (20)$$

Επομένως ισχύει:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 < [\text{H}_3\text{O}^+]_f < [\text{H}_3\text{O}^+]_1$$

$$\text{pH}_1 < \text{pH}_f < \text{pH}_2$$

Κονδύλης Παναγιώτης

Χημικός

pkondylis@hotmail.com

Λατζώνης Πολυνίκης

Χημικός

polyneices@gmail.com

<http://chemistrytopics.xyz>