

Ανάμιξη ρυθμιστικών διαλυμάτων

Έστω τα ρυθμιστικά διαλύματα Y_1 και Y_2 :

Y_1 : Υδατικό διάλυμα HA - NaA με συγκεντρώσεις $c_{a,01}$ και $c_{b,01}$ αντίστοιχα,

Y_2 : Υδατικό διάλυμα HB - NaB με συγκεντρώσεις $c_{a,02}$ και $c_{b,02}$ αντίστοιχα,

όπου HA και HB ασθενή οξέα.

Να βρεθεί το pH του διαλύματος που προκύπτει από την ανάμιξη των διαλυμάτων Y_1 και Y_2 με αναλογία όγκων $V_1 : V_2$ αντίστοιχα.

Δίνονται: $K_a(\text{HA})$, $K_a(\text{HB})$ και K_w .

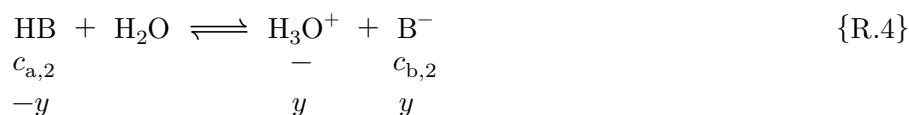
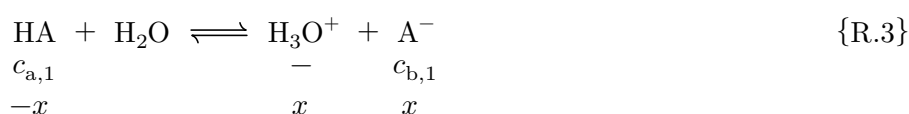
Λύση

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:



Έστω h η συγκέντρωση των οξωνίων. Από τις χημικές εξισώσεις $\{\text{R.3}\}$, $\{\text{R.4}\}$ και $\{\text{R.5}\}$ προκύπτει:

$$h = x + y + z \quad (1)$$

Από την ισορροπία ιοντισμού του HA, $\{\text{R.3}\}$, προκύπτει:

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

Από την ισορροπία ιοντισμού του HB, $\{\text{R.4}\}$, προκύπτει:

$$K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

$$K_a(\text{HB}) = \frac{h \cdot (c_{b,2} + y)}{c_{a,2} - y} \quad (3)$$

Από την ισορροπία αυτοϊοντισμού του H_2O , {R.5}, προκύπτει:

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

$$K_w = h \cdot z \quad (4)$$

Επιλύουμε τις εξισώσεις (2), (3) και (4) ως προς x, y και z αντίστοιχα, αντικαθιστούμε τις τιμές τους στην εξίσωση (1) οπότε προκύπτει:

$$h = \frac{(c_{a,1} + c_{b,1}) \cdot K_a(HA)}{h + K_a(HA)} - c_{b,1} + \frac{(c_{a,2} + c_{b,2}) \cdot K_a(HB)}{h + K_a(HB)} - c_{b,2} + \frac{K_w}{h} \quad (5)$$

Μετά την εκτέλεση των πράξεων, η εξίσωση (5) παίρνει τη μορφή:

$$\left. \begin{aligned} &h^4 + [c_{b,1} + c_{b,2} + K_a(HA) + K_a(HB)] \cdot h^3 \\ &+ [K_a(HA) \cdot K_a(HB) - K_w - (c_{a,1} - c_{b,2}) \cdot K_a(HA) - (c_{a,2} - c_{b,1}) \cdot K_a(HA)] \cdot h^2 \\ &- ([K_a(HA) + K_a(HA)] \cdot K_w + (c_{a,1} + c_{a,2}) \cdot K_a(HA) \cdot K_a(HA)) \cdot h \\ &- K_a(HA) \cdot K_a(HA) \cdot K_w = 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Η εξίσωση (6) 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 (6) έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα που είναι και η ζητούμενη.

Ειδικές περιπτώσεις

Με τη χρήση υπολογιστή υπολογίζουμε εύκολα τη θετική ρίζα της εξίσωσης (6) που είναι η τιμή της συγκεντρώσεως των οξονίων του τελικού διαλύματος μετά την ανάμιξη. Ας δούμε όμως σε ποιες περιπτώσεις μπορούμε να υπολογίσουμε το pH του τελικού διαλύματος χωρίς τη χρήση της εξίσωσης (6). Θα διακρίνουμε δύο περιπτώσεις:

1η περίπτωση: $pH_1 = pH_2$

Αμέσως μετά την ανάμιξη και θεωρώντας ότι δεν λαμβάνει χώρα καμιά αντίδραση υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων που συμμετέχουν στον νόμο της ιοντικής ισορροπίας για τις ισορροπίες {R.3}, {R.4} και {R.5} οπότε εύκολα διαπιστώνουμε ότι οι συγκεντρώσεις αυτές ικανοποιούν τις αντίστοιχες σχέσεις των σταθερών ιοντισμού άρα είναι συγκεντρώσεις ισορροπίας. Επομένως για το pH του τελικού διαλύματος (pH_f) ισχύει:

$$pH_f = pH_1 = pH_2$$

2η περίπτωση: $pH_1 \neq pH_2$

Αν μία τουλάχιστον από τις αντιδράσεις {R.3}, {R.4} γίνεται σε σημαντικό βαθμό έτσι ώστε η διαφορά των συγκεντρώσεων οξονίων και υδροξειδίων της ισορροπίας να θεωρείται αμελητέα ως προς τη μεταβολή της συγκεντρώσεως του HA ή του HB δηλαδή

$$x - ([H_3O^+] - [OH^-]) \approx x$$

ή (και)

$$y - ([H_3O^+] - [OH^-]) \approx y$$

τότε από την (1) έχουμε:

$$\begin{aligned} h &= x + y + z \\ x + y - (h - z) &= 0 \\ x + y - ([H_3O^+] - [OH^-]) &= 0 \\ x + y - \cancel{([H_3O^+] - [OH^-])} &\approx 0 \\ x &\approx -y \end{aligned} \quad (7)$$

Η σχέση (7) από χημικής άποψης σημαίνει ότι η μία από τις ισορροπίες {R.3}, {R.4} μετατοπίζεται δεξιά και η άλλη αριστερά ώστε όσα οξώνια παράγονται από τη μια τόσα περίπου καταναλώνονται από την άλλη δηλαδή αν μία από τις αντιδράσεις {R.3}, {R.4} γίνεται σε σημαντικό βαθμό σε σχέση με τη διαφορά των συγκεντρώσεων οξονίων και υδροξειδίων της ισορροπίας τότε το ίδιο ισχύει και για την άλλη.

Με διαίρεση κατά μέλη των των (2) και (3) και λαμβάνοντας υπόψη την (7) προκύπτει:

$$\frac{(c_{b,1} + x) \cdot (c_{a,2} + x)}{(c_{a,1} - x) \cdot (c_{b,2} - x)} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})} \quad (8)$$

Η εξίσωση (8) είναι δευτεροβάθμια ως προς x και μπορεί να λυθεί και χωρίς χρήση υπολογιστή.

Στην περίπτωση που ισχύει $c_{a,1} = c_{b,2}$ και $c_{a,2} = c_{b,1}$ η εξίσωση (8) γίνεται πρωτοβάθμια:

$$\frac{(c_{b,1} + x)}{(c_{a,1} - x)} = \sqrt{\frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})}} \quad (9)$$

οπότε από τις (2) και (9) προκύπτει:

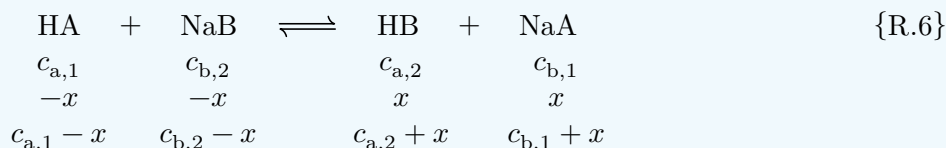
$$h = \sqrt{K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB})} \quad (10)$$

Προσοχή!!! Η (10) ισχύει στην περίπτωση που το pH του Y_1 είναι διαφορετικό από το pH του Y_2 , $c_{a,1} = c_{b,2}$, $c_{a,2} = c_{b,1}$ και ισχύει η σχέση (7) δηλαδή η προσέγγιση $x \approx -y$.

Σχολιασμός μιας λύσης που βασίζεται στη χρήση «τεχνάσματος»

Σε φροντιστηριακά βιβλία και στο διαδίκτυο έχει προταθεί η παρακάτω συνοπτική λύση ώστε να μπορεί να θεωρηθεί πιθανό θέμα για τις πανελλαδικές εξετάσεις. Καταρχάς η θέση μας είναι ότι το παραπάνω θέμα είναι εκτός ύλης των πανελλαδικών εξετάσεων.

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



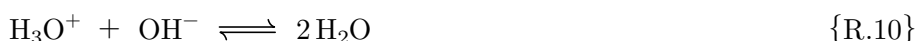
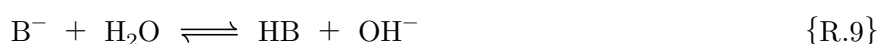
$$K_c = \frac{[\text{HB}] \cdot [\text{NaA}]}{[\text{HA}] \cdot [\text{NaB}]} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})} = \frac{(c_{b,1} + x) \cdot (c_{a,2} + x)}{(c_{a,1} - x) \cdot (c_{b,2} - x)} \quad (11)$$

Η έκφραση «Θεωρούμε την αντίδραση μεταξύ του ισχυρότερου οξέος με την ισχυρότερη βάση.» χρησιμοποιείται για να δηλώσει ότι η αντίδραση διπλής αντικατάστασης $\text{HA} + \text{NaB} \longrightarrow \text{HB} + \text{NaA}$ είναι δυνατή, δεν έχει κάποια σχέση με την περίπτωσή μας όπου έχουμε όλα τα σώματα και η μετατόπιση της ισορροπίας εξαρτάται και από τις συγκεντρώσεις. Είναι καλύτερα να αντικατασταθεί από την έκφραση: «Θεωρούμε την ισορροπία:».

Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες NaA και NaB δίστανται πλήρως επομένως η αντίδραση {R.6} πρέπει να αντικατασταθεί από την αντίδραση {R.7}



Η αντίδραση {R.7} προκύπτει ως άθροισμα των αντιδράσεων {R.8}, {R.9} και {R.10}.



Επομένως για να ισχύει το πινακάκι της {R.6} πρέπει η ποσότητα (σε mol) του ΗΑ που αντιδρά στην {R.8} να είναι περίπου ίση με την ποσότητα (σε mol) του B^- που αντιδρά στην {R.9} δηλαδή η προσέγγιση (7).

Η σχέση (11) που προκύπτει μετά το τέχνασμα είναι η σχέση (8) που προκύπτει μετά την προσέγγιση. Δηλαδή μέσω της αντίδρασης {R.6} «κρύβεται» η προσέγγιση (7).

Κονδύλης Παναγιώτης

Χημικός

pkondylis@hotmail.com

Λατζώνης Πολυνίκης

Χημικός

polyneices@gmail.com

<http://chemistrytopics.xyz/>