

Και το pH ρυθμίζεται...

Έστω δύο διαλύματα X και Y. Το διάλυμα X περιέχει το ασθενές οξύ HA, σταθεράς $K_{a1}=10^{-4}$ με συγκέντρωση $C_1=1M$. Το Y περιέχει το οξύ HB σταθεράς $K_{a2}=10^{-4}$ και συγκέντρωσης $C_2=1M$ και το αλάτι με νάτριο NaB συγκέντρωσης $C_3=1M$.

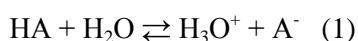
i) Να βρεθεί το pH των διαλυμάτων X και Y και ο βαθμός ιοντισμού κάθε οξέος στο διάλυμα που περιέχεται

ii) Κατασκευάζουμε ένα διάλυμα Δ όγκου 1L, στο οποίο περιέχονται 1mol HA, 1mol HB και 1mol NaB. Να βρεθεί το pH του διαλύματος Δ καθώς και ο βαθμός ιοντισμού του οξέος HA στο διάλυμα αυτό.

Θεωρείστε ως δεδομένο ότι ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις, ενώ $\theta=25^\circ$ και $K_w=10^{-14}$.

Απάντηση:

i) Το διάλυμα X που περιέχει το ασθενές οξύ HA έχουμε:



$$K_{a1} = \frac{x^2}{C_1 - x} \rightarrow x \approx 10^{-2} M$$

$$pH=2 \text{ και } \alpha=x/C_1=0,01=1\%$$

Το διάλυμα Y:



$$K_{a2} = \frac{x(x+C_3)}{C_2-x} \approx \frac{x \cdot C_3}{C_2} \rightarrow x = 10^{-4} M$$

$$pH=4 \text{ και } \alpha=x/C_2=10^{-4}=0,01\%$$

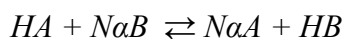
Εναλλακτικά, το διάλυμα Y είναι ρυθμιστικό και από την εξίσωση H-H παίρνουμε:

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_{\beta\acute{o}\sigma\eta\varsigma}}{C_{\omicron\acute{\alpha}\epsilon\omicron\varsigma}} = 4 + \log 1 = 4$$

ii) Στο διάλυμα Δ έχουμε επίδραση κοινού ιόντος **και** μεταξύ των δύο οξέων, αλλά τότε η ισορροπία (2) μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Τι σημαίνει αυτό; Ότι H_3O^+ δεσμεύονται από B^- δίνοντας αδιάστατα μόρια HB. Μας θυμίζει κάτι;

Μα, αυτό που κάνουμε όταν σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα HB-NaB προσθέσουμε ένα ισχυρό οξύ!!!

Η μόνη διαφορά είναι ότι εδώ, το οξύ HA είναι ασθενές, πράγμα που σημαίνει ότι η αντίδραση:

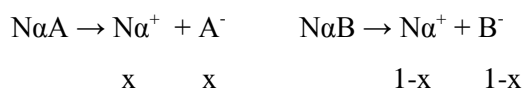


Είναι αμφίδρομη και οδηγείτε σε ισορροπία.

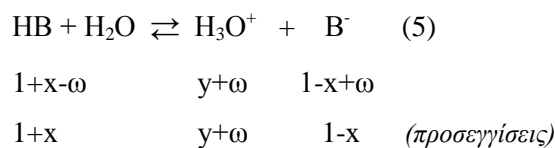
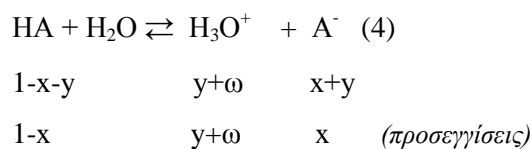
Ας συμπληρώσουμε λοιπόν για την παραπάνω ισορροπία τον παρακάτω πίνακα:

Mol/L	HA + NaB \rightleftharpoons NaA + HB			
αρχικά	1	1		1
Αντιδρούν/παράγονται	-x	-x	x	x
τελικά	1-x	1-x	x	1+x

Αλλά τότε τελικά μέσα στο δοχείο, αφού τα άλατα δίστανται:



έχουν αποκατασταθεί οι ισορροπίες (δουλεύουμε με συγκεντρώσεις mol/L):



Παίρνοντας τις σταθερές των δύο οξέων θα έχουμε:

$$K_{a1} = \frac{(y+\omega)x}{1-x} \quad (6) \quad \text{και} \quad K_{a2} = \frac{(y+\omega)(1-x)}{1+x} \quad (7)$$

Αλλά λόγω ισότητας των δύο σταθερών έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{(y+\omega)x}{1-x} &= \frac{(y+\omega)(1-x)}{1+x} \rightarrow \\ (1-x)^2 &= x(1+x) \rightarrow \\ 1-2x+x^2 &= x+x^2 \\ x &= \frac{1}{3} \end{aligned}$$

Οπότε επιστρέφοντας στην (6) παίρνουμε:

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= K_{a1} \frac{1-x}{x} = 10^{-4} \frac{1-\frac{1}{3}}{\frac{1}{3}} = 2 \cdot 10^{-4} M \rightarrow \\ pH &= 3,7. \end{aligned}$$

Ενώ $[A^-]=x=0,33M$.

Σχόλια:

- 1) Το διάλυμα HB-NaB είναι ρυθμιστικό, οπότε θα έλεγε κάποιος ότι, το pH θα έπρεπε να είναι σταθερό και ίσο με το pH του διαλύματος Y, δηλαδή 4, ενώ με την προσθήκη του οξέος HA έγινε 3,7. Γιατί συνέβη αυτό;
 - i) Το pH δεν παραμένει σταθερό. Παραμένει **πρακτικά** σταθερό, αλλά προφανώς όταν προσθέτουμε οξύ μειώνεται, ενώ με προσθήκη βάσης αυξάνεται.
 - ii) Εδώ, προσθέσαμε πολύ μεγάλη ποσότητα οξέος HA. Ουσιαστικά προσθέσαμε ίση ποσότητα με το αλάτι NaB. Σκεφτείτε να είχαμε προσθέσει 1mol ισχυρού οξέος!!! Προφανώς το διάλυμα δεν θα ήταν πλέον ρυθμιστικό, αφού δεν θα υπήρχε τελικά αλάτι στο διάλυμα, παρά μόνο ασθενές οξύ HB.
- 2) Θα μπορούσαμε όμως να εξασφαλίσουμε ώστε το pH να παρέμεινε σε σταθερή τιμή (pH=4). Αρκεί να προσθέταμε λίγο μεγαλύτερη ποσότητα άλατος NaB στο διάλυμα Δ. Έτσι αν C η συγκέντρωση του άλατος NaB στο διάλυμα Δ, όπου pH=4, τότε από την (6) θα παίρναμε $x=0,5M$ και η (7) θα έδινε:

$$K_{a2} = \frac{(y + \omega)(C - x)}{I + x} \rightarrow C - x = I + x \rightarrow C = 2M$$

Συνεπώς λέγοντας «ρυθμίζουμε το pH», μπορούμε αν αντί να βάλουμε 1mol NaB, να βάζαμε 2mol. Με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαμε να εξασφαλίσουμε σταθερή τιμή pH=4. Αλλά τότε στην περίπτωση αυτή, θα είχαμε τελικά στο διάλυμα:

$$[A^-]=0,5M \text{ και } [H_3O^+] = 10^{-4}M$$

- 3) Και στο ερώτημα ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του οξέος HA στο διάλυμα Δ, τι απάντηση δίνεται; Υπολογίζουμε το κλάσμα:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA,app}} = \frac{I}{3} = 0,33$$

ή με βάση την (4) το ηλίκο

$$\alpha = \frac{y}{I - x}$$

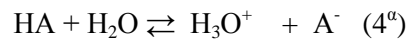
Προσωπικά, αν και αναγνωρίζω ένα πρόβλημα «ορισμού», θεωρώ ότι η απάντηση πρέπει να είναι η πρώτη εκδοχή, η οποία έχει κάποιο πρακτικό νόημα. Μας λέει ότι το 33% των μορίων του HA που αρχικά προσθέσαμε στο δοχείο Δ, δεν υπάρχουν πια, αλλά έχουν αντικατασταθεί από ανιόντα A^- .

Αν δεχτούμε τη δεύτερη εκδοχή ποια ουσιαστική πληροφορία εξάγεται; Νομίζω καμιά...

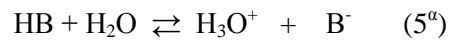
Γιατί;

Ας ξαναδούμε την τελευταία περίπτωση του διαλύματος Δ, από μια άλλη οπτική γωνία:

Στο διάλυμα Δ αποκαθίστανται οι ισορροπίες:



$$1-x \qquad \qquad y \qquad \qquad x$$



$$1+\omega \qquad \qquad y \qquad \qquad 1-\omega$$

Όπου η ισορροπίας (4^α) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και η (5^α) προς τα αριστερά, εξαιτίας του ότι:

Τα οξώνια που παράγονται από την (4^α) δεσμεύονται από τα B⁻, δίνοντας αδιάστατα μόρια HB.

Αλλά αφού το διάλυμα είναι ουδέτερο θα έχουμε:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \rightarrow$$

$$1 = x + (1 - \omega) \rightarrow$$

$$x = \omega$$

και από τις σταθερές ιοντισμού θα έχουμε:

$$K_{a1} = \frac{y \cdot x}{1-x} \quad (6^{\text{a}}) \quad \text{και} \quad K_{a2} = \frac{y \cdot (1-x)}{1+x} \quad (7^{\text{a}})$$

Από όπου:

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

$$\frac{x}{1-x} = \frac{1-x}{1+x} \rightarrow (1-x)^2 = x(1+x) \rightarrow$$

$$x = \frac{1}{3}$$

Δηλαδή να μην εμφανίσουμε πουθενά αντίδραση μεταξύ του HA και του NaB!!! Οπότε τι νόημα θα

είχε ο δεύτερος τρόπος ($\alpha = \frac{y}{1-x}$) για τον υπολογισμό του βαθμού ιοντισμού;

dmargaris@gmail.com