

Υπολογισμός pH – Διαλύματα πολλών ηλεκτρολυτών - 1^ο Μέρος

Σε ένα υδατικό διάλυμα μπορεί να βρίσκονται διαλυμένοι περισσότεροι από ένα ηλεκτρολύτες οι οποίοι αλληλεπιδρούν έμμεσα ή άμεσα μεταξύ τους. Πρακτικά σε οποιοδήποτε διάλυμα γίνεται αυτό καθώς συνυπάρχει το οξύ και η συζυγής του βάση αλλά στα απλά διαλύματα η μια μορφή βρίσκεται σε ελάχιστη ποσότητα η οποία δεν μπορεί να επηρεάσει σε βαθμό που να παίζει ρόλο το διάλυμα. Όπως είδαμε στα διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολυτών η ιοντική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα προϊόντα ενώ στους ασθενείς προς τα αντιδρώντα.

Εδώ θα μελετήσουμε περιπτώσεις που οι παρόντες ηλεκτρολύτες είναι σε σημαντική ποσότητα στο διάλυμα. Αν και σε όλες τις περιπτώσεις οι ηλεκτρολύτες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω του αυτοϊοντισμού του νερού καθώς η εξίσωση ιοντισμού τους θα περιλαμβάνει είτε H_3O^+ είτε OH^- , εντούτοις για λόγους απλούστευσης μπορούμε να μελετάμε την αλληλεπίδρασή τους ως άμεση.

Για παράδειγμα έστω ότι έχουμε ένα διάλυμα NH_4Cl . Στο διάλυμα φυσικά δεν υπάρχει καθόλου NH_4Cl καθώς ως ιοντική ένωση έχει διασταθεί πλήρως σε NH_4^+ και Cl^- .

Το Cl^- θεωρούμε ότι δεν αντιδρά με το νερό (απειροελάχιστα μόρια του το κάνουν) ως συζυγής βάση του ισχυρού HCl .

Το NH_4^+ ως ασθενές οξύ δίνει μια μικρή ποσότητα NH_3 η οποία όμως είναι πολύ μικρή για να παίζει περεταίρω ρόλο και μια μικρή ποσότητα H_3O^+ η οποία αν και μικρή επηρεάζει την τιμή του pH (του οποίου η κλίμακα είναι πολύ ευαίσθητη σε μεταβολές κοντά στο 7).

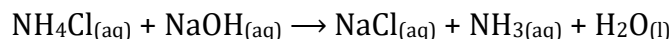
Πρακτικά λοιπόν στο διάλυμα μας έχουμε την ισορροπία $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

Αν προσθέσουμε στο διάλυμα μας μια ποσότητα NaOH , αυτό θα διασταθεί δίνοντας OH^- .

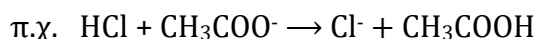
Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επηρεαστεί η αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού:

$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ η οποία μετατοπίζεται σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier προς τα αριστερά για να μειωθεί η $[\text{OH}^-]$ ενώ παράλληλα μειώνεται και η $[\text{H}_3\text{O}^+]$, της οποίας η μείωση μετατοπίζει με τη σειρά της τον ιοντισμό του NH_4^+ προς τα δεξιά. Έτσι μειώνεται πολύ η $[\text{NH}_4^+]$ και αυξάνεται η $[\text{NH}_3]$.

Αντί για αυτή την πολύπλοκη περιγραφή και μελέτη, γράφουμε και υπολογίζουμε σαν οι δυο ηλεκτρολύτες να αντιδράσαν άμεσα μεταξύ τους:



Οι ηλεκτρολύτες μπορούν φυσικά να αντιδράσουν μεταξύ τους άμεσα,



αλλά λόγω της διαφοράς συγκεντρώσεως τους με το νερό (το οποίο υπενθυμίζεται ότι έχει σταθερή πρακτικά συκέντρωση ως διαλύτης και είναι περίπου 55,5M) είναι πολύ πιο πιθανό να αντιδράσουν με αυτό και να επηρεάσει ο ένας τον άλλο έμμεσα. Εν τούτοις για πρακτικούς λόγους προτιμούμε να γράφουμε την άμεση αντίδρασή τους.

Μίγμα ηλεκτρολυτών μπορεί να προκύψει είτε με διάλυση ηλεκτρολύτη σε υδατικό διάλυμα ενός άλλου ηλεκτρολύτη, ή με ανάμιξη διαλυμάτων διαφορετικών ηλεκτρολυτών. Η διαφορά είναι ότι στην πρώτη περίπτωση ο όγκος του διαλύματος παραμένει πρακτικά σταθερός ενώ στη δεύτερη το τελικό διάλυμα έχει όγκο πρακτικά το άθροισμα των όγκων

των διαλυμάτων (οι διαφορές που προκύπτουν και στις δυο περιπτώσεις θεωρούνται αμελητέες). Ας δούμε όλες τις περιπτώσεις όμως που προκύπτουν:

Διαλύματα από ανάμιξη ηλεκτρολυτών που δεν αντιδρούν μεταξύ τους.

ΠΡΟΣΟΧΗ! Σε όλες τις περιπτώσεις όπου έχουμε ανάμιξη διαλυμάτων πρέπει να υπολογίζουμε τις νέες συγκεντρώσεις των ηλεκτρολυτών στο τελικό διάλυμα, καθώς ο διαλύτης του ενός αραιώνει το άλλο. Χρησιμοποιούμε τον νόμο αραιώσης για κάθε ηλεκτρολύτη ($C_{\text{αρχ}}V_{\text{αρχ}} = C_{\text{τελ}}V_{\text{τελ}}$). Αν έχουμε προσθήκη ηλεκτρολύτη σε διάλυμα, απλά μετατρέπουμε τα mol του σε Molarity. Όταν δεν έχω αντίδραση μεταξύ ηλεκτρολυτών εξυπηρετεί να φτιάχνω τα πινακάκια σε Molarity.

A1. Διάλυμα Ισχυρού Οξέος HA και ισχυρού οξέος HB.

Τα δυο οξέα θεωρούμε ότι βρίσκονται στην ιοντισμένη τους μορφή 100%, οπότε η $[H_3O^+]$ στο διάλυμα είναι το άθροισμα των συγκεντρώσεών τους. Καθώς θεωρούμε τους ιοντισμούς τους μονόδρομες αντιδράσεις δεν επηρεάζονται το ένα από την παρουσία του άλλου. Το pH υπολογίζεται από τη συνολική $[H_3O^+]$.

A2. Διάλυμα Ισχυρής Βάσης M₁ και ισχυρής βάσης M₂.

Ομοίως με την προηγούμενη περίπτωση αλλά αυτή τη φορά βρίσκουμε την συνολική $[OH^-]$, από αυτή το pOH και στη συνέχεια το pH από τη σχέση $pH = 14 - pOH$

B1. Διάλυμα Ισχυρού Οξέος HA και ασθενούς οξέος HB.

Ο μικρός βαθμός ιοντισμού του HB μειώνεται ακόμη περισσότερο από την Επίδραση Κοινού Ιόντος (Ε.Κ.Ι.) με τα $[H_3O^+]$ που παράγονται από τον ιοντισμό του ισχυρού οξέος, το οποίο φυσικά δεν επηρεάζεται. Το pH υπολογίζεται μόνο από τη συγκέντρωση του HA εκτός αν το διάλυμα του HA είναι πολύ πιο αραιό από του HB. Ωστόσο λαμβάνοντας υπόψιν την μαθηματική πολυπλοκότητα αυτών των περιπτώσεων, η μόνη πιθανή περίπτωση άσκησης είναι τα δυο διαλύματα να έχουν ίδιο pH.

B2. Διάλυμα Ισχυρής Βάσης M₁ και ασθενούς βάσης M₂.

Αντιστοίχως, βρίσκουμε το pOH μόνο από την ισχυρή βάση και από αυτό το pH.

Γ1. Διάλυμα ασθενούς οξέος HA και ασθενούς οξέος HB.

Οι δυο ισορροπίες επηρεάζουν η μια την άλλη μέσω Ε.Κ.Ι. (τα H_3O^+ στα προϊόντα). Γράφουμε και τους δυο ιοντισμούς. Έστω ότι ιοντίζονται x M HA και y M HB, δεν ξεχνάμε να βάλουμε στη $[H_3O^+]$ στην Ιοντική Ισορροπία και στις δυο εξισώσεις x+y. Από τις δυο K_a των οξέων παίρνουμε τις δυο εξισώσεις που χρειαζόμαστε για να υπολογίσουμε το x και το y και την συνολική $[H_3O^+]$. Πάλι για λόγους απλότητας είναι πολύ πιθανό τα αρχικά δ/τα να έχουν ίδιο pH.

Γ2. Διάλυμα Ασθενούς Βάσης M₁ και Ασθενούς βάσης M₂.

Αντιστοίχως, με x και y οι συγκεντρώσεις των OH^- .

Δ1. Διάλυμα Ασθενούς Οξέος και της συζυγούς του ασθενούς Βάσης.

Όπως προαναφέρθηκε εξετάζουμε περιπτώσεις που και οι δυο ηλεκτρολύτες είναι σε σημαντική συγκέντρωση, όχι απλά διαλύματα του ενός που υπάρχει λόγω ιοντισμού μια μικρή ποσότητα από το συζυγές του ζεύγος. Η συζυγής βάση (ή οξύ) μπορεί να εισαχθεί είτε με τη μορφή άλατος του οξέος (ή της βάσης αντίστοιχα), είτε να προκύψει με μερική αντίδραση του οξέος (ή της βάσης) με κάποια ισχυρή βάση (ή οξύ). Τα διαλύματα αυτά συνήθως είναι Ρυθμιστικά Διαλύματα (Ρ.Δ.) και λόγω της σημασίας τους θα αναφερθούμε σε αυτά πιο αναλυτικά.

ΠΡΟΣΟΧΗ!

Σε ασκήσεις με ανάμιξη δυο όξινων ή δυο βασικών διαλυμάτων, ελέγχουμε πριν την ανάμιξη αν τα διαλύματα αυτά έχουν ίδιο pH. Αυτό απλοποιεί την επίλυση της άσκησης καθώς ανάμιξη διαλυμάτων με ίδιο pH σε οποιαδήποτε αναλογία και ανεξαρτήτως ισχύος των ηλεκτρολυτών έχει σαν αποτέλεσμα διάλυμα με pH ίδιο με το αρχικό.

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Πόσα g HNO_3 πρέπει να προστεθούν σε 500 mL διαλύματος HBr 0,08M για να αποκτήσει $\text{pH}=1$. Θεωρήστε ότι δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος κατά την προσθήκη και η θερμοκρασία είναι 25°C .

2. Να υπολογίσετε το pH διαλύματος NH_3 0,1M όγκου 300 mL πριν και μετά την προσθήκη 0,12g NaOH . Θεωρήστε ότι δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος κατά την προσθήκη και η θερμοκρασία είναι 25°C . Δίνεται η $K_b \text{ NH}_3 = 10^{-5}$.

3. Με ποια αναλογία πρέπει να αναμιχθεί διάλυμα HCl 0,125/2 M με διάλυμα HClO_4 0,25M ώστε να προκύψει διάλυμα με $\text{pH}=1$. Η θερμοκρασία είναι 25°C .

4. Πόσα ml διαλύματος KOH με $\text{pH} = 13$ πρέπει να προστεθούν σε 2L διαλύματος CH_3ONa με $\text{pH} = 11$ ώστε να προκύψει διάλυμα με $\text{pH}=12$; Η θερμοκρασία είναι 25°C .

5. Δίνονται τα διαλύματα:

Υ1: HCOOH 0,1 M $K_a (\text{HCOOH}) = 10^{-4}$

Υ2: CH_3COOH 1 M $K_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$

Αναμειγνύονται 500 mL του διαλύματος Υ1 με 500 mL του διαλύματος Υ2, οπότε προκύπτει διάλυμα Υ3. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Υ3.

6. Αναμειγνύονται 200ml διαλύματος KOH 10^{-3}M με 400ml διαλύματος NH_3 0,1M. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που προκύπτει. Η θερμοκρασία είναι 25°C και στη θερμοκρασία αυτή η $K_b \text{ NH}_3 = 10^{-5}$.