

# Παράμετροι που επηρεάζουν την τιμή του pH σε αραιά διαλύματα οξέων και βάσεων

## Ένα λογισμικό για Windows 95/98

Π. Μίχας, Γ. Παπαγεωργίου

### 1. Εισαγωγή

Το pH, ως έννοια, θεωρείται σήμερα από τις πλέον δύσκολα κατανοητές, ακόμη κι από μαθητές των τελευταίων τάξεων του Λυκείου [1]. Επιπλέον και η πειραματική προσέγγιση του θέματος (όπως αυτή μπορεί να γίνει με συμμετοχή του μαθητή σε περιβαλλοντικές ομάδες ή με βασικά εργαστηριακά μαθήματα) μπορεί να απογοητεύσει ή και να μπερδέψει ακόμη περισσότερο το μαθητή [2]. Η απλή περίπτωση, για παράδειγμα, της μέτρησης pH καθαρού νερού (απεσταγμένου) θα του δώσει μια τιμή μεταξύ 5,5 και 6,0, ενώ η τιμή του πόσιμου νερού ποικίλλει κατά περίπτωση και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 7,5 και 8,0. Αλλά και οι μετρήσεις διαλυμάτων οξέων και βάσεων συμφωνούν με τις γνώσεις του μαθητή σε μια πολύ περιορισμένη περιοχή συγκεντρώσεων (συνήθως  $10^{-4}$ - $10^{-10}$  F). Έτσι, αναπάντητα ερωτήματα μπορεί να προκύψουν, σχετικά με τις συνθήκες και τις παραμέτρους που διαμορφώνουν κάθε φορά την τιμή του pH;

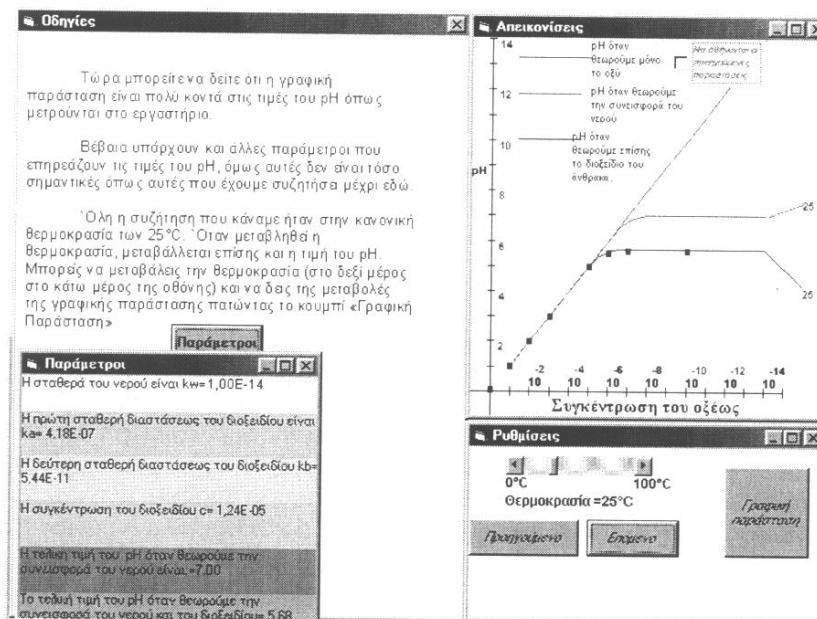
Με την εξάπλωση της χρήσης των Η/Υ στην εκπαίδευση ερωτήματα όπως τα παραπάνω, μπορούν να απαντηθούν μέσα από την ενασχόληση του μαθητή με κατάλληλα σχεδιασμένα λογισμικά [3,4], ώστε να γίνει αυτό πολύ πιο ευχάριστα, με ενεργή συμμετοχή του μαθητή, με ανακάλυψη και αλληλοδραστικότητα, με αποτέλεσμα την καλύτερη αποθήκευση των πληροφοριών αυτών στη μακρόχρονη μνήμη του μαθητή. Προς την κατεύθυνση αυτή κινείται το λογισμικό που σχεδιάσαμε και παρουσιάζουμε στη συνέχεια.

### 2. Χαρακτηριστικά και λειτουργία του λογισμικού

Το λογισμικό έχει δημιουργηθεί από τους συγγραφείς με χρήση της Visual Basic 5.0 ως εργαλείο προγραμματισμού και λειτουργεί σε περιβάλλον Windows 95/98.

Κύριοι στόχοι του λογισμικού είναι:

1. Να ασχοληθεί ο μαθητής περισσότερο ενεργά (ανακαλυπτικά) με την έννοια του pH, ώστε να την κατανοήσει καλύτερα.
2. Να γνωρίσει ο μαθητής τις παραμέτρους εκείνες που επηρεάζουν σε πραγματικές συνθήκες την τιμή του pH.
3. Να προβληματιστεί σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν οι παράμετροι αυτές την τιμή του pH.



Σχήμα 1: Μία από τις οθόνες του λογισμικού. Ο μαθητής έχει ενεργοποιήσει την επιλογή που τον δίνει τη δυνατότητα να παρακολουθεί τις τιμές των παραμέτρων που εξετάζει. Η θερμοκρασία έχει ρυθμιστεί στους 25°C, ενώ επιλογή του μαθητή είναι να εμφανίζονται και προηγούμενα διαγράμματα που έχουν ήδη μελετηθεί, ώστε να μπορούν να γίνουν σχετικές συγκρίσεις.

Με την εκκίνηση του λογισμικού, ο χρήστης βρίσκεται μπροστά σε μια οθόνη που έχει τρεις επιμέρους χώρους (φόρμες). Οι φόρμες αυτές επιγράφονται ως: "Οδηγίες", "Ρυθμίσεις" και "Απεικονίσεις". Η φόρμα με τις οδηγίες σκοπό έχει να καθοδηγήσει το χρήστη (μαθητή) στις κινήσεις που θα κάνει κατά τη διάρκεια της χρήσης του λογισμικού, ώστε να εκπληρωθούν οι βασικοί στόχοι του λογισμικού. Από τη φόρμα με τις ρυθμίσεις, ο μαθητής μπορεί να υλοποιεί τις προτροπές που δέχεται από τη φόρμα των οδηγιών, να εξετάζει την επίδραση των παραμέτρων που επιθυμεί στην τελική τιμή του pH και να ελέγχει τη ροή του λογισμικού. Σύμφωνα με τις εντολές που δίνει ο μαθητής στη φόρμα των ρυθμίσεων, παρουσιάζονται αντίστοιχα στη φόρμα των απεικονίσεων τα αποτελέσματα με μορφή διαγραμμάτων. Ο μαθητής έχει τη δυνατότητα να ελέγχει τις ακριβείς τιμές των παραμέτρων που εξετάζει, αλλά και των "σταθερών" ( $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_w$ ) που σχετίζονται με αυτές, από σχετική επιλογή που παρέχει το λογισμικό.

Οι παράμετροι που εξετάζονται ως προς την επίδραση τους στην τιμή του pH είναι: α) η

συγκέντρωση του οξέως ή της βάσης, β) η θερμοκρασία, γ) η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας στο νερό δ) ο βαθμός διάστασης οξέων, βάσεων, καθο'κ και του νερού. Τονίζεται ότι, στη μελέτη που γίνεται με τη χρήση του λογισμικού δίνεται έμφαση σε περιπτώσεις αραιών διαλυμάτων και συνεπώς εξετάζεται το μέγεθος της "συγκέντρωσης" και όχι της "ενεργότητας".

### 3. Σχετικά με τους υπολογισμούς

Η τιμή του pH καθορίζεται από τη σχέση:  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , όπου  $\text{H}^+$  είναι η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου.

Ας θεωρήσουμε την περίπτωση ενός διαλύματος υδροχλωρίου. Αν δεχθούμε ότι στο διάλυμα υπάρχει μόνο ο ιονισμός του οξέος, τότε  $[\text{H}^+] = [\text{HCl}]$ . Αντίθετα, αν θεωρήσουμε ότι ο ιονισμός του νερού είναι σημαντικός σε σχέση με αυτόν του οξέος, τότε η τιμή του  $\text{H}^+$  θα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$[\text{H}^+] = (-C + (C^2 + 4K_w)^{1/2})/2 \quad (1)$$

όπου  $C$  η συγκέντρωση του οξέος

Αν όμως δεχθούμε επιπλέον και τον ιονισμό του σχηματιζόμενου ανθρακικού οξέος (από τη διάλυση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα), τότε η τιμή του  $\text{H}^+$  θα υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3(K_{a1} - C) + [\text{H}^+]^2(K_{a1}K_{a2} - K_w - K_{a1}Y - K_{a1}C) - [\text{H}^+](K_{a1}K_{a2}C + K_{a1}K_w + 2K_{a1}K_{a2}Y) - K_{a1}K_{a2}K_w = 0 \quad (2)$$

όπου  $C$  η συγκέντρωση του οξέος

και  $Y$  η συγκέντρωση του ανθρακικού οξέος στο νερό ( $1,2 \times 10^{-5} \text{ M}$  σε  $25^\circ \text{C}$  [5])

Η παραπάνω εξίσωση (2) (η οποία μπορεί να καλείται  $f([\text{H}^+])$ ) επιλύεται αριθμητικά με τη χρήση αλγορίθμου, με βάση το εξής σκεπτικό: θεωρούμε στο χαμηλότερο όριο τη συνεισφορά του νερού και του υδροχλωρικού οξέος ( $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}}$ ) και στο ανώτερο όριο τη συνεισφορά επιπλέον του ανθρακικού οξέος ( $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ ). Η συνεισφορά από το νερό και το υδροχλωρικό οξύ υπολογίζεται από την εξίσωση (1), ενώ για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς του ανθρακικού οξέος χρησιμοποιούμε την προσεγγιστική σχέση  $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{CO}_3} = (K_{a1} + (K_{a1}^2 + 4YK_{a1})^{1/2})/2$ . Έτσι έχουμε:

$$[\text{H}^+]_{\text{upper}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \text{και} \quad [\text{H}^+]_{\text{lower}} = [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}^+]_{\text{HCl}} \quad \text{οπότε, η εξίσωση (2) παίρνει αντίστοιχα τις τιμές: } y_1 = f([\text{H}^+]_{\text{upper}}) \quad \text{και} \quad y_2 = f([\text{H}^+]_{\text{lower}})$$

$$\text{Ακόμη, } \Delta[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{\text{upper}} - [\text{H}^+]_{\text{lower}}$$

Αν  $y_1, y_2 > 0$  τότε δεν υπάρχει λύση στη συγκεκριμένη περιοχή. Αν  $y_1, y_2 < 0$  τότε θα πρέπει να υπάρχει λύση. Μπορούμε να κάνουμε μια προσέγγιση υποδιπλασιάζοντας το

$$\text{διάστημα: } [\text{H}^+]_{\text{mid}} = [\text{H}^+]_{\text{lower}} + \Delta[\text{H}^+]/2$$

Έτσι, βρίσκουμε αντίστοιχα την  $y_{\text{mid}} = f([\text{H}^+]_{\text{mid}})$  και τη συγκρίνουμε με τα δύο όρια. Διαλέγουμε το διάστημα όπου  $y_1 \cdot y_{\text{mid}} < 0$  ( $i = 1$  ή  $2$  ανάλογα με την προηγούμενη επιλογή μας). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, μέχρι τα αποτελέσματα να κριθούν ικανοποιητικά.

Για τις τιμές των σταθερών  $K_w$ ,  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  σε κάθε θερμοκρασία, καθώς και για τις συγκεντρώσεις  $Y$  στις θερμοκρασίες αυτές, χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα [6] που προσαρμόστηκαν στις ακόλουθες εξισώσεις:

$$K_w = 1,63 \times 10^{-5} \exp(-6348,71/T)$$

$$K_{a1} = 2,18 \times 10^{-5} \exp(-1178,76/T)$$

$$K_{a2} = 2,84 \times 10^{-9} \exp(-1178,76/T)$$

$$Y = 1,68 \times 10^{-5} \exp(-2708,81/T)$$

### Αναφορές

1. Κόκκοτας, Π. (1988) *Διδακτική των Φυσικών Επιστημών*, εκδ. Γρηγόρη, Αθήνα, 121.
2. Schmitz.G. (1994) "The uncertainty of pH" *J. Chem. Educ.* 71(2), 117-118.
3. Companario, J. M and Ballesteros. R. (1990) "A short program for the automatic calculation of pH in solutions having many acids or bases" *J. Chem. Educ.* 67(12), 1036-1037.
4. Malinowski, E. R. (1990) "Methods for calculating the pH of aqueous solution of salts of monoprotic acids and bases" *J. Chem. Educ.* 67(6), 502-504.
5. Ebbing, D. (1996) *General Chemistry*, 5th edn. Houghton Mifflin Company, Boston, p. 677.
6. Weast, R. C, Lide, D. R., Astle. M. J. and Beyer, W. H. (1989-1990) *Handbook of Chemistry and Physics*, 70<sup>th</sup> edn, CRC Press. Florida, p. D-165, D-166.
7. Garcia-Domenech. R., De Julian-Ortiz, J.V., Anton-Fos, G.M. and Galvez Alvarez, J. (1996) "Determination of the dissociation constant for a monoprotic acid by simple pH measurements" *J. Chem. Educ.* 73(8), 792-793.