

Ako Popoluška prekabátila Martinka Klingáča - riešenie

Benko Ján · Prírodné vedy

17.08.2009



V predošlej časti zajaľ zákerný Martinko Klingáč Popolušku a nechal ju riešiť úlohu a zobral jej baterky z kalkulačky. Myslel si že úlohu nevyrieši ale prerátal sa. Popoluška si vyrobila galvanický článok z jabĺčok a drôťkov a úlohu hravo vyriešila.

Tu je riešenie Popoluškinej úlohy:

pH roztoku je definované ako záporný logaritmus aktivity H_3O^+ iónov, rovnica (1)

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad (1)$$

Aktivita sa dá vyjadriť pomocou koncentrácie a aktivného koeficientu, rovnica (2)

$$a_{H_3O^+} = \gamma_{\pm} c_{H_3O^+} \quad (2)$$

kde γ_{\pm} je stredný aktivný koeficient.

Aktivný koeficient HCl dobre vyjadruje rovnica (3), ktorá vychádza z Debyeovej a Hückelovej teórie silných elektrolytov iónov sa dá vypočítať e podľa rovnice

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0.508\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.1I \quad (3)$$

kde I je iónová sila, ktorá je vyjadrená pomocou rovnice (4)

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (4)$$

c_i je koncentrácia príslušného iónov silného elektrolytu a z_i je jeho náboj. Pre uni - uni valentný elektrolyt, ktorým je aj HCl platí že $c=I$.

Ak $-\log a_{H_3O^+} = 1$ potom zlogaritmovaním rovnice (2) dostaneme rovnicu (5)

$$I = -\log \gamma_{\pm} - \log c \quad (5)$$

dosadením rovnice (3) do rovnice (5) dostaneme rovnicu (6)

$$I = -\frac{0.508\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}} - 0.1c - \log 0.1c \quad (6)$$

Takáto rovnica sa nedá riešiť analyticky. Takúto rovnicu môžeme riešiť iteračne alebo graficky

a) Iteračné riešenie

V prvom priblížení budeme považovať aktivný koeficient $\gamma_{\pm} = 1$. V takomto prípade by mal roztok o koncentrácii $c_{\text{HCl}} = 0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$ a $I_{(0)} = 1$. Dosadením tejto hodnoty do rovnice (3) a vypočítame aktivný koeficient v *prvej iterácii*

$$\gamma_{\pm(1)} = 10^{\left(\frac{0.508 \cdot \sqrt{0.1}}{1 + \sqrt{0.1}} - 0.1 \cdot 0.1\right)} = 0.7726$$

Hodnotu $\gamma_{\pm(1)} = 0.7726$ použijeme v *druhej iterácii*. V tomto prípade bude na základe rovnice (2) $c_2 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{0.1}{0.7726} = 0.1294 \text{ mol.dm}^{-3}$ a túto hodnotu opäť dosadíme za do rovnice (3)

$$\gamma_{\pm(2)} = 10^{\left(\frac{0.508 \cdot \sqrt{0.1294}}{1 + \sqrt{0.1294}} - 0.1 \cdot 0.1294\right)} = 0.7560$$

Hodnotu $\gamma_{\pm(2)} = 0.7560$ použijeme v *tretej iterácii*. V tomto prípade bude koncentrácia $c_2 = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{0.1}{0.7560} = 0.1323 \text{ mol.dm}^{-3}$ a opäť ju použijeme na výpočet aktivného koeficientu $\gamma_{\pm(3)} = 10^{\left(\frac{0.508 \cdot \sqrt{0.1223}}{1 + \sqrt{0.1223}} - 0.1 \cdot 0.1223\right)} = 0.7546$

$$c_{(3)} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{0.1}{0.7546} = 0.1325 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Z rozdielu hodnôt koncentrácií HCl po druhej a tretej iterácii vyplýva, že ďalšia iterácia nemá význam. Vodný roztok HCl s koncentráciou $0.1325 \text{ mol.dm}^{-3}$ má $\text{pH}=1$.

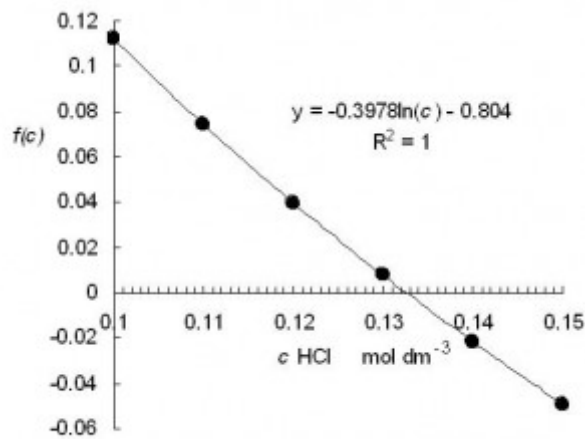
b) Grafické riešenie

Úpravou rovnice (6) dostaneme funkciu $f(c)$ (7) ktorú môžeme znázorniť graficky. Zvolíme si niekoľko koncentrácií HCl tak, aby funkcia $f(c)$ nadobúdala kladné aj záporné hodnoty. Hľadaná koncentrácia HCl je tá, pri ktorej $f(c) = 0$. Táto závislosť je znázornená na obr. 3.

$$f(c) = \frac{0.508\sqrt{c}}{1+\sqrt{c}} - 0.1c - \log c - 1 \quad (7)$$

$c_{\text{HCl}}/\text{mol.dm}^{-3}$	$f(c)$
0.1	0.112049
0.11	0.074129
0.12	0.039519
0.13	0.00768
0.14	-0.02181
0.15	-0.04927

Tabuľka 1 Závislosť $f(c)$ od koncentrácie HCl



Obr. 1 Závislosť $f(c)$ od koncentrácie HCl

Závislosť na obr. 1 bola vyhodnotená programom EXCEL. Z tejto závislosti vidno, že funkcia $f(c) = 0$ pri $c = 0.1325 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ čo je tá istá hodnota ako hodnota po tretej iterácii. Závislosť na obr. 1 sa dala dobre aproximovať rovnicou (8)

$$f(c) = -0.3978 \ln c_{\text{HCl}} - 0.804 \quad (8)$$

z tejto rovnice môžeme tiež vypočítať koncentráciu HCl. Pre $f(c) = 0$ bude koncentrácia $c_{\text{HCl}} = e^{-\frac{0.804}{0.3978}} = 0.1325 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ rovnaká hodnota ako v predchádzajúcich výpočtoch.