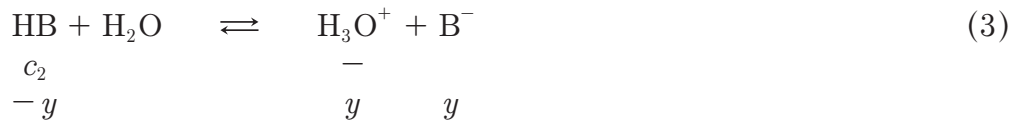
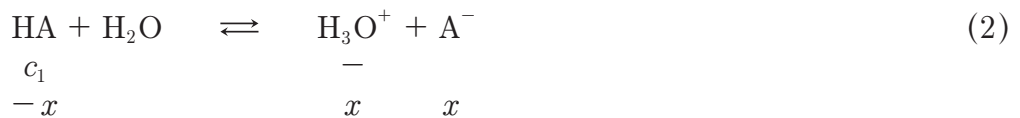


Μερική εξουδετέρωση διαλύματος HA - HB από NaOH.

Σε διάλυμα των ασθενών οξέων HA και HB με συγκεντρώσεις c_1 και c_2 αντίστοιχα προστίθεται ποσότητα στερεού NaOH που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση c ($c < c_1 + c_2$). Να βρείτε το pH του διαλύματος που προκύπτει. Κατά την προσθήκη του NaOH ο όγκος του διαλύματος δεν μεταβάλλεται. Δίνονται: $K_a(\text{HA})$, $K_a(\text{HB})$ και K_w .

Λύση:

Μετά την προσθήκη του NaOH στο τελικό διάλυμα:



Η συγκέντρωση των οξωνίων είναι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x + y - z = h \quad \text{άρα}$$

$$h = x + y - z \quad (5)$$

Για την ισορροπία (2) ισχύει:

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{h \cdot x}{c_1 - x} \quad \text{άρα}$$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{h \cdot x}{c_1 - x} \quad (6)$$

Για την ισορροπία (3) ισχύει:

$$K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{h \cdot y}{c_2 - y} \quad \text{άρα}$$

$$K_a(\text{HB}) = \frac{h \cdot y}{c_2 - y} \quad (7)$$

Για την ισορροπία (4) ισχύει:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = h \cdot (c - z) \quad \text{άρα}$$

$$K_w = h \cdot (c - z) \quad (8)$$

Από την (6) προκύπτει:

$$x = \frac{c_1 \cdot K_a(\text{HA})}{h + K_a(\text{HA})} \quad (9)$$

Από την (7) προκύπτει:

$$y = \frac{c_2 \cdot K_a(\text{HB})}{h + K_a(\text{HB})} \quad (10)$$

Από την (8) προκύπτει:

$$z = c - \frac{K_w}{h} \quad (11)$$

Με αντικατάσταση των x , y και z από τις (9), (10) και (11) στην (5) προκύπτει:

$$h = \frac{c_1 \cdot K_a(\text{HA})}{h + K_a(\text{HA})} + \frac{c_2 \cdot K_a(\text{HB})}{h + K_a(\text{HB})} - c + \frac{K_w}{h} \quad \text{άρα}$$

$$\begin{aligned} & h^4 + (c + K_a(\text{HA}) + K_a(\text{HB})) \cdot h^3 \\ & + (K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB}) + c \cdot K_a(\text{HA}) + c \cdot K_a(\text{HB}) - K_w - c_1 \cdot K_a(\text{HA}) - c_2 \cdot K_a(\text{HB})) \cdot h^2 \\ & - [K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB})(c_1 + c_2 - c) + (K_a(\text{HA}) + K_a(\text{HB}))K_w] \cdot h \\ & - K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB}) \cdot K_w = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

Η εξίσωση (12) 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 (12) έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα που είναι και η ζητούμενη.

Είναι προφανές ότι αν θέλουμε να βρούμε την συγκέντρωση των οξωνίων χωρίς τη χρήση υπολογιστή πρέπει να καταφύγουμε σε προσεγγίσεις ώστε να καταλήξουμε σε πρωτοβάθμια ή δευτεροβάθμια εξίσωση.

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= c - z \\ z &= c - [\text{OH}^-] \\ z &\approx c - [\text{OH}^-] \\ z &\approx c \end{aligned} \quad (13)$$

Από την (5) προκύπτει:

$$\begin{aligned} x + y - z &= h \\ x + y &= h + z = [\text{H}_3\text{O}^+] + c \\ x + y &\approx [\text{H}_3\text{O}^+] + c \\ x + y &\approx c \end{aligned} \quad (14)$$

Με διαίρεση κατά μέλη των των (6) και (7) και λαμβάνοντας υπόψη τη (14) προκύπτει:

$$\frac{x \cdot (c_2 - c + x)}{(c - x) \cdot (c_1 - x)} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})} \quad (15)$$

Η εξίσωση (15) είναι δευτεροβάθμια ως προς x και μπορεί να λυθεί και χωρίς χρήση υπολογιστή και στην περίπτωση που ισχύει $c_1 = c_2 = c$ γίνεται πρωτοβάθμια:

$$\frac{x}{c_1 - x} = \sqrt{\frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB})}} \quad (16)$$

οπότε από τις (6) και (16) προκύπτει:

$$h = \sqrt{K_a(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HB})} \quad (17)$$

Προσοχή!!! Η (17) ισχύει όταν ισχύει η σχέση $c_1 = c_2 = c$ και οι προσεγγίσεις (13) και (14).

Κονδύλης Παναγιώτης

Χημικός

pkondylis@hotmail.com

Λατζώνης Πολυνίκης

Χημικός

polyneices@gmail.com

<http://chemistrytopics.xyz>