pH αραιωμένου ρυθμιστικού διαλύματος.

Ρυθμιστικό διάλυμα $HA - NaA$ με συγκεντρώσεις c_a και c_b αντίστοιχα, αρχικού όγκου V_0, αραιώνεται με προσθήκη νερού. Να βρεθεί η σχέση που συνδέει το pH του διαλύματος με τον όγκο V της προστιθέμενης ποσότητας του νερού.
Δίνονται: K_a και K_w.

Έστω ότι μετά την αραίωση ο όγκος του διαλύματος που προκύπτει είναι V_τ, οι συγκεντρώσεις των HA και NaA είναι $c_{a,\tau}$ και $c_{b,\tau}$ αντίστοιχα και η συγκέντρωση των οξωνίων είναι h $\left([H_3O^+] = h\right)$.

$$V_\tau = V_0 + V \tag{1}$$

$$c_{a,\tau} = \frac{V_0}{V_\tau} c_o \tag{2}$$

$$c_{b,\tau} = \frac{V_0}{V_\tau} c_b \tag{3}$$

$$\begin{array}{ccccc}
NaA & \longrightarrow & Na^+ & + & A^- \\
c_{b,\tau} & & & & c_{b,\tau} \\
 & & & & \\
HA + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & A^- \\
c_{a,\tau} & & - & & c_{b,\tau} \\
-x & & x & & x \\
 & & & & \\
H_2O + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & OH^- \\
-y & & y & & y
\end{array}$$

$$h = x + y \tag{4}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} \quad \text{άρα}$$

$$K_a = \frac{(x+y)\cdot(c_{b,\tau}+x)}{c_{a,\tau}-x} \tag{5}$$

και λόγω της (4)

$$K_a = \frac{h\cdot(c_{b,\tau}+x)}{c_{a,\tau}-x} \tag{6}$$

$$K_w = [H_3O^+]\cdot[OH^-] \quad \text{άρα}$$

$$K_w = (x+y)\cdot y \tag{7}$$

Με απαλοιφή των πέντε μεταβλητών, V_τ, $c_{a,\tau}$, $c_{b,\tau}$, x και y, από το παραπάνω σύστημα των έξι εξισώσεων, προκύπτει η ζητούμενη σχέση.
Από την (6) προκύπτει:

$$\begin{aligned}
K_a\cdot c_{a,\tau} - K_a\cdot x &= h\cdot c_{b,\tau} + h\cdot x \\
K_a\cdot x + h\cdot x &= K_a\cdot c_{a,\tau} - h\cdot c_{b,\tau} \\
x &= \frac{K_a\cdot c_{a,\tau} - h\cdot c_{b,\tau}}{K_a + h}
\end{aligned}$$

με αντικατάσταση των $c_{\mathrm{a},\tau}$ και $c_{\mathrm{b},\tau}$ από τις (2) και (3):

$$x = \frac{K_\mathrm{a}\cdot\dfrac{V_0}{V_\tau}\cdot c_\mathrm{a} - h\cdot\dfrac{V_0}{V_\tau}\cdot c_\mathrm{b}}{K_\mathrm{a}+h}$$

και με αντικατάσταση του V_τ από την (1):

$$x = \frac{K_\mathrm{a}\cdot c_\mathrm{a} - h\cdot c_\mathrm{b}}{K_\mathrm{a}+h}\cdot\frac{V_0}{V_0+V} \tag{8}$$

Από τις (4) και (7) προκύπτει:

$$y = \frac{K_\mathrm{w}}{h} \tag{9}$$

Με αντικατάσταση των x και y από τις (8) και (9) αντίστοιχα στην (4) προκύπτει:

$$h = \frac{K_\mathrm{a}\cdot c_\mathrm{a} - h\cdot c_\mathrm{b}}{K_\mathrm{a}+h}\cdot\frac{V_0}{V_0+V} + \frac{K_\mathrm{w}}{h}$$

$$h - \frac{K_\mathrm{w}}{h} = \frac{K_\mathrm{a}\cdot c_\mathrm{a} - h\cdot c_\mathrm{b}}{K_\mathrm{a}+h}\cdot\frac{V_0}{V_0+V}$$

$$\boxed{\frac{h^2 - K_\mathrm{w}}{h} = \left(K_\mathrm{a} - \frac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}}h\right)\cdot\frac{c_\mathrm{a}V_0}{(K_\mathrm{a}+h)\cdot(V_0+V)}} \tag{10}$$

Η σχέση (10) ως αποτέλεσμα της απόλυτης εφαρμογής (χωρίς προσεγγίσεις) των νόμων της χημικής ισορροπίας ισχύει πάντα για κάθε αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος. Τα μεγέθη c_a, c_b, V_0, K_a και K_w πρέπει να είναι θετικά και για τον όγκο του προστιθέμενου νερού ισχύει $V \geq 0$. Εφόσον καταλήγουμε πάντα σε ισορροπία πρέπει η (10) να ικανοποιείται από μία μόνο θετική τιμή του h.

Διακρίνουμε τρεις περιπτώσεις:

1. $\boxed{K_\mathrm{a} = \frac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}}\sqrt{K_\mathrm{w}}}$

Με αντικατάσταση στην (10) και μετά από πράξεις προκύπτει:

$$\left(h - \sqrt{K_\mathrm{w}}\right)\cdot\left(\frac{h+\sqrt{K_\mathrm{w}}}{h} + \frac{c_\mathrm{b}V_0}{(K_\mathrm{a}+h)\cdot(V_0+V)}\right) = 0$$

με προφανή ρίζα την $h = \sqrt{K_\mathrm{w}}$ η οποία αφενός μεν είναι και η μοναδική, αφού η παράσταση:

$$\frac{h+\sqrt{K_\mathrm{w}}}{h} + \frac{c_\mathrm{b}V_0}{(K_\mathrm{a}+h)\cdot(V_0+V)}$$

για οποιαδήποτε θετική τιμή του h είναι θετική, αφετέρου δε είναι ανεξάρτητη του V. Επομένως το pH του αρχικού ρυθμιστικού διαλύματος, για $V = 0$, όπως και το pH του διαλύματος που προκύπτει μετά την προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας νερού είναι: $\mathrm{pH} = -\lg h = -\lg\sqrt{K_\mathrm{w}}$ δηλαδή ίσο με το pH του νερού (ουδέτερο διάλυμα) άρα

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\frac{1}{2}\lg K_\mathrm{w}}$$

2. $\boxed{K_a > \frac{c_b}{c_a}\sqrt{K_w}}$

Από την (10) προκύπτει ότι $\sqrt{K_w} < h < \frac{c_a}{c_b}K_a$.

Αυτό αποδεικνύεται με τον παρακάτω συλλογισμό.
Αν $h = \sqrt{K_w}$ τότε το πρώτο μέρος της σχέσης (10) θα ήταν μηδέν ενώ το δεύτερο όχι, άρα άτοπο. Αν $h < \sqrt{K_w}$ τότε το πρώτο μέρος της σχέσης (10) θα ήταν αρνητικό ενώ το δεύτερο θετικό, άρα άτοπο.
Εφόσον λοιπόν $h > \sqrt{K_w}$ το πρώτο μέρος της σχέσης (10) είναι θετικό άρα πρέπει και το δεύτερο να είναι θετικό άρα: $K_a > \frac{c_b}{c_a}h$ επομένως $h < \frac{c_a}{c_b}K_a$.

Επιλύουμε τη (10) ως προς V και μετά από πράξεις προκύπτει:

$$V = \left[\left(\frac{c_a}{c_b}K_a - h\right)\cdot\frac{c_b V_0}{(K_a + h)\cdot\left(h - \frac{K_w}{h}\right)} - 1\right]\cdot V_0 \qquad (11)$$

Αν θεωρήσουμε την (11) συνάρτηση του V ως προς h με πεδίο ορισμού το $\left(\sqrt{K_w}\,,\ \frac{c_a}{c_b}K_a\right)$, εύκολα αποδεικνύεται ότι είναι γνησίως φθίνουσα.
Ισχύει: $\lim\limits_{h\to\sqrt{K_w}^+} V(h) = +\infty$ και $\lim\limits_{h\to\frac{c_a}{c_b}K_a^-} V(h) = -V_0$

επομένως από Bolzano προκύπτει ότι υπάρχει μία ρίζα $h_1 \in \left(\sqrt{K_w}\,,\ \frac{c_a}{c_b}K_a\right)$ η οποία φυσικά είναι και μοναδική λόγω της μονοτονίας.
Για να βρούμε την h_1 από την (11) για $V = 0$ και μετά από πράξεις προκύπτει:

$$h^3 + (K_a + c_b)h^2 - (K_a c_a + K_w)h - K_a K_w = 0 \qquad (12)$$

Η (12) είναι εξίσωση 3ου βαθμού ως προς h και όπως εύκολα φαίνεται έχει μία και μοναδική θετική ρίζα (γινόμενο ριζών θετικό, άθροισμα αρνητικό) την h_1. Με την εύρεση της h_1 ολοκληρώνεται και η εύρεση του πεδίου ορισμού της (11) στη δεύτερη περίπτωση που είναι το $\left(\sqrt{K_w}\,,\ h_1\right]$.
Η εύρεση της h_1 επιβάλλεται γιατί το πεδίο τιμών της (11) πρέπει να είναι το $[0,\ +\infty)$.

Τελικά στη δεύτερη περίπτωση ο όγκος του προστιθέμενου νερού ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των οξωνίων δίνεται από τη γνησίως φθίνουσα συνάρτηση:

$$V = f_1(h) = \left(\frac{(K_a c_a - c_b h)h}{(h^2 - K_w)(K_a + h)} - 1\right)V_0\,,\quad h \in \left(\sqrt{K_w}, h_1\right],\quad h_1 > 0 \quad \text{και} \quad f_1(h_1) = 0$$

της οποίας το πεδίο τιμών είναι το $[0,\ +\infty)$.
Επομένως ορίζεται η αντίστροφή της που είναι η γνησίως φθίνουσα συνάρτηση $h = f_1^{-1}(V)$ με πεδίο ορισμού το $[0,\ +\infty)$ και πεδίο τιμών το $\left(\sqrt{K_w}\,,\ h_1\right]$ άρα η ζητούμενη συνάρτηση στη δεύτερη περίπτωση εκφράζεται με τη σχέση:

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\lg f_1^{-1}(V)}$$

και φυσικά είναι γνησίως αύξουσα (λόγω του προσήμου $-$) με πεδίο ορισμού το $[0,\ +\infty)$ και πεδίο τιμών το $\left[-\lg h_1, -\frac{1}{2}\lg K_w\right)$.

3. $\boxed{K_\mathrm{a} < \dfrac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}}\sqrt{K_\mathrm{w}}}$

Από την (10) προκύπτει ότι $\sqrt{K_\mathrm{w}} > h > \dfrac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}$.

Αυτό αποδεικνύεται με τον παρακάτω συλλογισμό.
Αν $h = \sqrt{K_\mathrm{w}}$ τότε το πρώτο μέρος της σχέσης (10) θα ήταν μηδέν ενώ το δεύτερο όχι, άρα άτοπο. Αν $h > \sqrt{K_\mathrm{w}}$ τότε το πρώτο μέρος της σχέσης (10) θα ήταν θετικό ενώ το δεύτερο αρνητικό, άρα άτοπο.
Εφόσον λοιπόν $h < \sqrt{K_\mathrm{w}}$ το πρώτο μέρος της σχέσης (10) είναι αρνητικό άρα πρέπει και το δεύτερο να είναι αρνητικό άρα: $K_\mathrm{a} < \dfrac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}}h$ επομένως $h > \dfrac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}$.

Επιλύουμε τη (10) ως προς V και μετά από πράξεις προκύπτει:

$$V = \left[\left(h - \frac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}\right)\cdot\frac{c_\mathrm{b}V_0}{\left(\dfrac{K_\mathrm{a}}{h}+1\right)\cdot(K_\mathrm{w}-h^2)} - 1\right]\cdot V_0 \tag{13}$$

Αν θεωρήσουμε την (13) συνάρτηση του V ως προς h με πεδίο ορισμού το $\left(\dfrac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}\,,\ \sqrt{K_\mathrm{w}}\right)$, εύκολα αποδεικνύεται ότι είναι γνησίως αύξουσα.
Ισχύει: $\lim\limits_{h\to\sqrt{K_\mathrm{w}}^-} V(h) = +\infty$ και $\lim\limits_{h\to\frac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}^+} V(h) = -V_0$

επομένως από Bolzano προκύπτει ότι υπάρχει μία ρίζα $h_2 \in \left(\dfrac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}\,,\ \sqrt{K_\mathrm{w}}\right)$ η οποία φυσικά είναι και μοναδική λόγω της μονοτονίας.
Για να βρούμε την h_2 από την (13) για $V = 0$ και μετά από πράξεις προκύπτει:

$$h^3 + (K_\mathrm{a} + c_\mathrm{b})h^2 - (K_\mathrm{a}c_\mathrm{a} + K_\mathrm{w})h - K_\mathrm{a}K_\mathrm{w} = 0 \tag{14}$$

Η (14) είναι εξίσωση 3ου βαθμού ως προς h και όπως εύκολα φαίνεται έχει μία και μοναδική θετική ρίζα (γινόμενο ριζών θετικό, άθροισμα αρνητικό) την h_2. Με την εύρεση της h_2 ολοκληρώνεται και η εύρεση του πεδίου ορισμού της (13) στην τρίτη περίπτωση που είναι το $\left[h_2\,,\ \sqrt{K_\mathrm{w}}\right)$.
Η εύρεση της h_1 επιβάλλεται γιατί το πεδίο τιμών της (13) πρέπει να είναι το $[0,\ +\infty)$.

Τελικά στην τρίτη περίπτωση ο όγκος του προστιθέμενου νερού ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των οξωνίων δίνεται από τη γνησίως αύξουσα συνάρτηση:

$$V = f_2(h) = \left(\frac{(K_\mathrm{a}c_\mathrm{a} - c_\mathrm{b}h)h}{(h^2 - K_\mathrm{w})(K_\mathrm{a}+h)} - 1\right)V_0\,,\quad h\in\left[h_2\,,\ \sqrt{K_\mathrm{w}}\right),\quad h_2 > 0 \quad \text{και} \quad f_2(h_2) = 0$$

της οποίας το πεδίο τιμών είναι το $[0,\ +\infty)$.
Επομένως ορίζεται η αντίστροφή της που είναι η γνησίως αύξουσα συνάρτηση $h = f_2^{-1}(V)$ με πεδίο ορισμού το $[0,\ +\infty)$ και πεδίο τιμών το $\left[h_2\,,\ \sqrt{K_\mathrm{w}}\right)$ άρα η ζητούμενη συνάρτηση στην τρίτη περίπτωση εκφράζεται με τη σχέση:

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\lg f_2^{-1}(V)}$$

και φυσικά είναι γνησίως φθίνουσα (λόγω του προσήμου $-$) με πεδίο ορισμού το $[0,\ +\infty)$ και πεδίο τιμών το $\left(-\dfrac{1}{2}\lg K_\mathrm{w}\,,\ -\lg h_2\right]$.

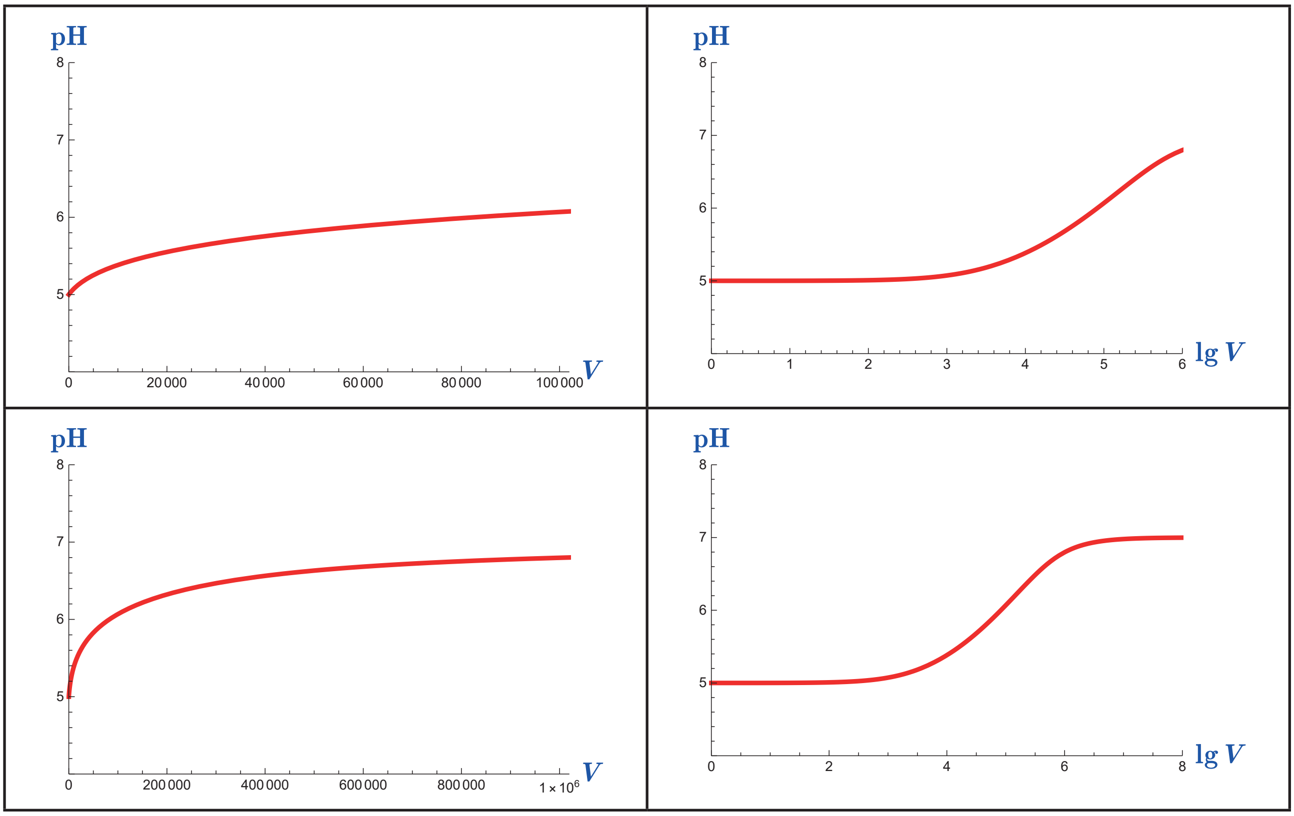
Όλα τα προηγούμενα συμπεράσματα δίνονται συνοπτικά στον επόμενο πίνακα.

$$\mathrm{pH} = \begin{cases} \boxed{\mathrm{pH} = -\dfrac{1}{2}\lg K_\mathrm{w}} & \text{αν} \quad K_\mathrm{a} = \dfrac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}}\sqrt{K_\mathrm{w}} \\[2ex] \boxed{\mathrm{pH} = -\lg f_1^{-1}(V)} & \text{αν} \quad K_\mathrm{a} > \dfrac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}}\sqrt{K_\mathrm{w}} \quad \text{όπου} \\ & V = f_1(h) = \left(\dfrac{(K_\mathrm{a}c_\mathrm{a} - c_\mathrm{b}h)h}{(h^2 - K_\mathrm{w})(K_\mathrm{a} + h)} - 1\right)V_0\,, \quad h \in \left(\sqrt{K_\mathrm{w}}, h_1\right] \\ & h_1 \in \left(\sqrt{K_\mathrm{w}}\,,\ \dfrac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}\right) \quad \text{και} \quad f_1(h_1) = 0 \\[2ex] \boxed{\mathrm{pH} = -\lg f_2^{-1}(V)} & \text{αν} \quad K_\mathrm{a} < \dfrac{c_\mathrm{b}}{c_\mathrm{a}}\sqrt{K_\mathrm{w}} \quad \text{όπου} \\ & V = f_2(h) = \left(\dfrac{(K_\mathrm{a}c_\mathrm{a} - c_\mathrm{b}h)h}{(h^2 - K_\mathrm{w})(K_\mathrm{a} + h)} - 1\right)V_0\,, \quad h \in \left[h_2, \sqrt{K_\mathrm{w}}\right) \\ & h_2 \in \left(\dfrac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}}K_\mathrm{a}\,,\ \sqrt{K_\mathrm{w}}\right) \quad \text{και} \quad f_2(h_2) = 0 \end{cases}$$

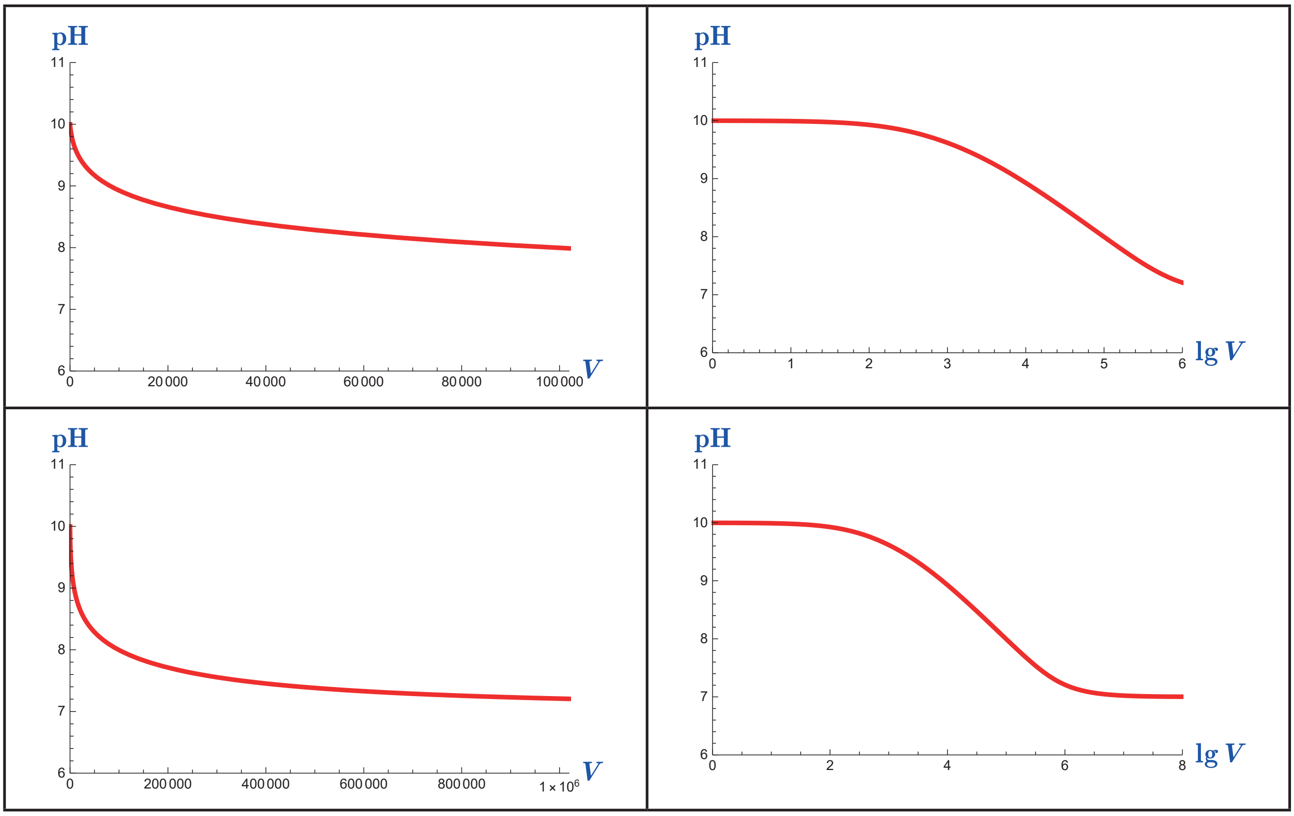
Μετά την παραπάνω γενική αντιμετώπιση της μεταβολής του pH κατά την αραίωση ενός ρυθμιστικού διαλύματος ας εξετάσουμε μερικά ειδικά θέματα.

1. Διαγράμματα.

$$\boxed{c_\mathrm{a} = c_\mathrm{b} = 0{,}1\,\mathrm{M}, \quad K_\mathrm{a} = 10^{-5}, \quad K_\mathrm{w} = 10^{-14}}$$



$$\boxed{c_{\mathrm{a}} = c_{\mathrm{b}} = 0{,}1\,\mathrm{M}, \quad K_{\mathrm{a}} = 10^{-10}, \quad K_{\mathrm{w}} = 10^{-14}}$$



2. Ισχύς παραδοχών εξίσωσης Henderson–Hasselbalch κατά την αραίωση.

Η εξίσωση Henderson–Hasselbalch εξάγεται από την εξίσωση (6) με την παραδοχή ότι το x είναι αμελητέο σε σχέση με τα $c_{\mathrm{a},\tau}$ και $c_{\mathrm{b},\tau}$ οπότε:

$$K_{\mathrm{a}} = \frac{h\cdot(c_{\mathrm{b},\tau}+x)}{c_{\mathrm{a},\tau}-x} = \frac{h\cdot\left(c_{\mathrm{b},\tau}+\cancel{x}\right)}{c_{\mathrm{a},\tau}-\cancel{x}} \approx \frac{h\cdot c_{\mathrm{b},\tau}}{c_{\mathrm{a},\tau}} \overset{(2),(3)}{=} \frac{h\cdot c_{\mathrm{b}}}{c_{\mathrm{a}}}$$

$$h = K_{\mathrm{a}}\cdot\frac{c_{\mathrm{b}}}{c_{\mathrm{a}}} \tag{15}$$

Η εξίσωση H–H είναι ισοδύναμη με την (15) αφού εξάγεται απαυτήν με λογαρίθμιση.

Έστω $\dfrac{c_{\mathrm{b},\tau}}{c_{\mathrm{a},\tau}} = \lambda$ οπότε από τις (2) και (3) προκύπτει: $\lambda = \dfrac{c_{\mathrm{b}}}{c_{\mathrm{a}}}$ και προφανώς ισχύει: $\lambda > 0$.

Αν λοιπόν δεχτούμε μια προσέγγιση έως 10% τότε αρκεί να ισχύει η σχέση:

$$\frac{|x|}{c} \leq \frac{1}{10} \qquad \text{όπου} \quad c = \begin{cases} c_{\mathrm{a},\tau} & \text{αν} \quad 1 \leq \lambda \\ c_{\mathrm{b},\tau} & \text{αν} \quad 1 > \lambda \end{cases} \tag{16}$$

Ας εξετάσουμε τις τρεις περιπτώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω:

1. $\boxed{K_{\mathrm{a}} = \dfrac{c_{\mathrm{b}}}{c_{\mathrm{a}}}\sqrt{K_{\mathrm{w}}} = \lambda\sqrt{K_{\mathrm{w}}}}$

Στην περίπτωση αυτή ισχύει $h = \sqrt{K_{\mathrm{w}}}$ και με αντικατάσταση στην (8) προκύπτει $x = 0$. Επομένως οι προσεγγίσεις ισχύουν για κάθε αραίωση.

2. $\boxed{K_a > \frac{c_b}{c_a}\sqrt{K_w} = \lambda\sqrt{K_w}}$

Διακρίνουμε δύο υποπεριπτώσεις.

2i. $\boxed{\lambda \geq 1}$

Από την (8) προκύπτει:

$$x = \frac{K_a - \lambda \cdot h}{K_a + h} \cdot \frac{c_a V_0}{V_0 + V} = \frac{K_a - \lambda \cdot h}{K_a + h} \cdot c_{a,\tau}$$

και όπως έχει αποδειχτεί γιαυτή την περίπτωση:

$$\sqrt{K_w} < h < \frac{c_a}{c_b} K_a$$

$$K_a > \frac{c_b}{c_a} \cdot h = \lambda \cdot h$$

$$x > 0$$

Επομένως

$$\frac{|x|}{c} = \frac{K_a - \lambda \cdot h}{K_a + h} \qquad (17)$$

Όπως έχουμε δείξει σαυτήν την περίπτωση με την αύξηση του V το h μειώνεται άρα ο λόγος $\frac{|x|}{c}$ αυξάνεται επομένως το όριο δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{K_a - \lambda \cdot h}{K_a + h} = \frac{1}{10}$$

$$h = \frac{9K_a}{1 + 10\lambda} \qquad (18)$$

Αντικαθιστούμε το h από τη (18) στη (12) και επιλύουμε ως προς c:

$$c = \frac{10\left[81K_a^2 - (1 + 10\lambda)^2 K_w\right]}{9(1 + 10\lambda)K_a} \qquad (19)$$

και για $\lambda = 1$

$$c = \frac{10\left(81K_a^2 - 121K_w\right)}{99K_a} \qquad (20)$$

Με αντικατάσταση του c από τη (2) στη (19) και (20) μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγιστο όγκο νερού που μπορούμε να προσθέσουμε ώστε να ισχύουν οι παραδοχές.

Παρατηρούμε όμως ότι το c στην (19) και στην (20) μπορεί να πάρει μηδενική ή και αρνητική τιμή όταν ισχύει:

$$\lambda\sqrt{K_w} < K_a \leq \frac{1 + 10\lambda}{9}\sqrt{K_w}$$

Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί για οποιαδήποτε αραίωση να ισχύσει η σχέση:

$$\frac{|x|}{c} = \frac{1}{10}$$

άρα οι παραδοχές ισχύουν πάντα.

Παρατηρούμε επίσης ότι ο μέγιστος όγκος νερού εξαρτάται από τα c_a, c_b, K_a και K_w.

2ii. $\boxed{\lambda < 1}$

Από την (8) προκύπτει:

$$x = \frac{\frac{K_\mathrm{a}}{\lambda} - h}{K_\mathrm{a} + h} \cdot \frac{c_\mathrm{b} V_0}{V_0 + V} = \frac{\frac{K_\mathrm{a}}{\lambda} - h}{K_\mathrm{a} + h} \cdot c_{\mathrm{b},\tau}$$

και όπως έχει αποδειχτεί γιαυτή την περίπτωση:

$$\sqrt{K_\mathrm{w}} < h < \frac{c_\mathrm{a}}{c_\mathrm{b}} K_\mathrm{a}$$

$$\frac{K_\mathrm{a}}{\lambda} - h > 0$$

$$x > 0$$

Επομένως

$$\frac{|x|}{c} = \frac{\frac{K_\mathrm{a}}{\lambda} - h}{K_\mathrm{a} + h} \tag{21}$$

Όπως έχουμε δείξει σαυτήν την περίπτωση με την αύξηση του V το h μειώνεται άρα ο λόγος $\frac{|x|}{c}$ αυξάνεται επομένως το όριο δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\frac{K_\mathrm{a}}{\lambda} - h}{K_\mathrm{a} + h} = \frac{1}{10}$$

$$h = \frac{(10 - \lambda) K_\mathrm{a}}{11\lambda} \tag{22}$$

Αντικαθιστούμε το h από την (22) στη (12) και επιλύουμε ως προς c:

$$c = \frac{10\left[(10 - \lambda)^2 K_\mathrm{a}^2 - 121\lambda^2 K_\mathrm{w}\right]}{11(10 - \lambda)\lambda^2 K_\mathrm{a}} \tag{23}$$

Με αντικατάσταση του c από την (3) στην (23) μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγιστο όγκο νερού που μπορούμε να προσθέσουμε ώστε να ισχύουν οι παραδοχές.

Παρατηρούμε όμως ότι το c στην (23) μπορεί να πάρει μηδενική ή και αρνητική τιμή όταν ισχύει:

$$\lambda\sqrt{K_\mathrm{w}} < K_\mathrm{a} \leq \frac{11\lambda}{10 - \lambda}\sqrt{K_\mathrm{w}}$$

Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί για οποιαδήποτε αραίωση να ισχύσει η σχέση:

$$\frac{|x|}{c} = \frac{1}{10}$$

άρα οι παραδοχές ισχύουν πάντα.

3. $\boxed{K_a < \frac{c_b}{c_a}\sqrt{K_w} = \lambda\sqrt{K_w}}$

Διακρίνουμε δύο υποπεριπτώσεις.

3i. $\boxed{\lambda \geq 1}$

Από την (8) προκύπτει:

$$x = \frac{K_a - \lambda \cdot h}{K_a + h} \cdot \frac{c_a V_0}{V_0 + V} = \frac{K_a - \lambda \cdot h}{K_a + h} \cdot c_{a,\tau}$$

και όπως έχει αποδειχτεί γιαυτή την περίπτωση:

$$\sqrt{K_w} > h > \frac{c_a}{c_b} K_a$$

$$K_a < \frac{c_b}{c_a} \cdot h = \lambda \cdot h$$

$$x < 0$$

Επομένως

$$\frac{|x|}{c} = \frac{\lambda \cdot h - K_a}{K_a + h} = \frac{(\lambda + 1)h}{K_a + h} - 1 = \frac{\lambda + 1}{\frac{K_a}{h} + 1} - 1 \qquad (24)$$

Όπως έχουμε δείξει σαυτήν την περίπτωση με την αύξηση του V το h αυξάνεται άρα ο λόγος $\frac{|x|}{c}$ αυξάνεται επομένως το όριο δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\lambda \cdot h - K_a}{K_a + h} = \frac{1}{10}$$

$$h = \frac{11K_a}{10\lambda - 1} \qquad (25)$$

Αντικαθιστούμε το h από την (25) στη (14) και επιλύουμε ως προς c:

$$c = \frac{10\left[(10\lambda - 1)^2 K_w - 121K_a^2\right]}{11(10\lambda - 1)K_a} \qquad (26)$$

και για $\lambda = 1$

$$c = \frac{10\left(81K_w - 121K_a^2\right)}{99K_a} \qquad (27)$$

Με αντικατάσταση του c από τη (2) στην (26) και (27) μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγιστο όγκο νερού που μπορούμε να προσθέσουμε ώστε να ισχύουν οι παραδοχές.

Παρατηρούμε όμως ότι το c στην (26) και στην (27) μπορεί να πάρει μηδενική ή και αρνητική τιμή όταν ισχύει:

$$\frac{10\lambda - 1}{11}\sqrt{K_w} \leq K_a < \lambda\sqrt{K_w}$$

Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί για οποιαδήποτε αραίωση να ισχύσει η σχέση:

$$\frac{|x|}{c} = \frac{1}{10}$$

άρα οι παραδοχές ισχύουν πάντα.

3ii. $\boxed{\lambda < 1}$

Από την (8) προκύπτει:

$$x = \frac{\frac{K_a}{\lambda} - h}{K_a + h} \cdot \frac{c_b V_0}{V_0 + V} = \frac{\frac{K_a}{\lambda} - h}{K_a + h} \cdot c_{b,\tau}$$

και όπως έχει αποδειχτεί γιαυτή την περίπτωση:

$$\frac{c_a}{c_b} K_a < h < \sqrt{K_w}$$

$$\frac{K_a}{\lambda} - h < 0$$

$$x < 0$$

Επομένως

$$\frac{|x|}{c} = \frac{h - \frac{K_a}{\lambda}}{K_a + h} = \frac{\lambda \cdot h - K_a}{\lambda(K_a + h)} = \frac{(\lambda + 1)\cdot h}{\lambda(K_a + h)} - \frac{1}{\lambda} = \frac{\lambda + 1}{\lambda\left(\frac{K_a}{h} + 1\right)} - \frac{1}{\lambda} \qquad (28)$$

Όπως έχουμε δείξει σαυτήν την περίπτωση με την αύξηση του V το h αυξάνεται άρα ο λόγος $\frac{|x|}{c}$ αυξάνεται επομένως το όριο δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{h - \frac{K_a}{\lambda}}{K_a + h} = \frac{1}{10}$$

$$h = \frac{(10 + \lambda)K_a}{9\lambda} \qquad (29)$$

Αντικαθιστούμε το h από την (29) στη (14) και επιλύουμε ως προς c:

$$c = \frac{10\left[81\lambda^2 K_w - (10 + \lambda)^2 K_a^2\right]}{9\lambda^2(10 + \lambda)K_a} \qquad (30)$$

Με αντικατάσταση του c από την (3) στην (30) μπορούμε να υπολογίσουμε το μέγιστο όγκο νερού που μπορούμε να προσθέσουμε ώστε να ισχύουν οι παραδοχές.

Παρατηρούμε όμως ότι το c στην (30) μπορεί να πάρει μηδενική ή και αρνητική τιμή όταν ισχύει:

$$\frac{9\lambda}{10 + \lambda}\sqrt{K_w} \leq K_a < \lambda\sqrt{K_w}$$

Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί για οποιαδήποτε αραίωση να ισχύσει η σχέση:

$$\frac{|x|}{c} = \frac{1}{10}$$

άρα οι παραδοχές ισχύουν πάντα.

Κονδύλης Παναγιώτης
Χημικός
pkondylis@hotmail.com

Λατζώνης Πολυνίκης
Χημικός
polyneices@gmail.com