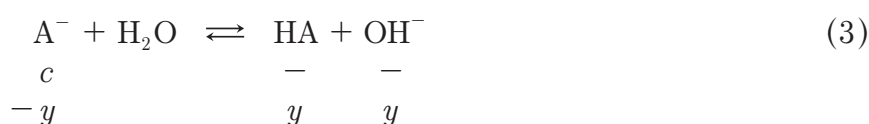
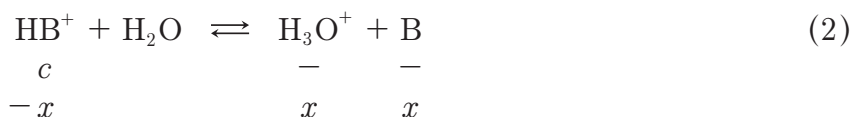


Να υπολογίσετε το pH αραιού υδατικού διάλυμα άλατος ΒΗΑ, της ασθενούς βάσης Β και του ασθενούς οξέος ΗΑ, συγκέντρωσης $c = 0,1 \text{ M}$.

Δίνεται: $\theta = 25^\circ\text{C}$, $K_w = 10^{-14}$, $K_a(\text{HA}) = 10^{-5}$, $K_b(\text{B}) = 10^{-9}$.

Απόδειξη:



$$K_a(\text{HB}^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{B})} = \frac{(x-z) \cdot x}{c-x} \quad (5)$$

$$K_b(\text{A}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})} = \frac{(y-z) \cdot y}{c-y} \quad (6)$$

$$K_w = (x-z) \cdot (y-z) \quad (7)$$

Για το σύστημα των τριών εξισώσεων (5), (6) και (7) έχουμε τους παρακάτω περιορισμούς:

$$c > x, \quad c > y, \quad x > z, \quad y > z, \quad x > 0, \quad y > 0 \quad (8)$$

Το σύστημα των τριών εξισώσεων (5), (6) και (7) έχει πάντοτε μία και μοναδική λύση που να ικανοποιεί τις συνθήκες των σχέσεων (8).

Επειδή η πλήρης επίλυση του συστήματος των τριών εξισώσεων (5), (6) και (7) είναι επίπονη διαδικασία μπορούμε να κάνουμε την παρακάτω προσέγγιση που απλοποιεί σημαντικά τη διαδικασία:

Οι δύο αντιδράσεις:



λόγω της αντίδρασης:



αφενός μεν προχωρούν σε μεγάλο ποσοστό, αφετέρου δε διαφέρουν σε μικρό ποσοστό (η διαφορά μεταξύ των HB^+ και A^- που αντιδρούν είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ των οξονίων και υδροξειδίων της ισορροπίας). Επομένως μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

$$x \approx y \quad (9)$$

Πολλαπλασιάζουμε τις (5) και (6) κατά μέλη, διαιρούμε με την (7) και λόγω της (9) έχουμε:

$$\frac{x^2}{(c-x)^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$
$$\frac{x}{c-x} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \quad (10)$$

Ισχύει:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{K_a \cdot x}{c-x} \stackrel{(10)}{=} K_a \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w} \quad (11)$$

Ο βαθμός αντίδρασης των ιόντων του άλατος είναι:

$$a(\text{HB}^+) = \frac{x}{c} \quad \text{και λόγω της (10) έχουμε:}$$

$$a(\text{HB}^+) = \frac{\sqrt{K_w}}{\sqrt{K_w} + \sqrt{K_a \cdot K_b}} \quad (12)$$

$$a(\text{A}^-) = \frac{y}{c} \quad \text{και λόγω των (9) και (10) έχουμε:}$$

$$a(\text{A}^-) = \frac{\sqrt{K_w}}{\sqrt{K_w} + \sqrt{K_a \cdot K_b}} \quad (13)$$

Με εφαρμογή των δεδομένων της άσκησης στις εξισώσεις (11), (12) και (13) παίρνουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M} \quad \text{και} \quad \text{pH} = 5 \quad \text{καθώς και} \quad a(\text{HB}^+) = 0,5 \quad \text{ή} \quad 50\% \quad \text{και} \quad a(\text{A}^-) = 0,5 \quad \text{ή} \quad 50\%.$$

Από το pH και το σύστημα των τριών εξισώσεων (5), (6) και (7) είναι πλέον εύκολος ο υπολογισμός των x , y και z .

Από την (11) προκύπτει ότι το pH δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση του άλατος. Φυσικά αυτό είναι σωστό με την προϋπόθεση να ισχύει η προσέγγιση (9).

Η σχέση (11) δίνει τη συγκέντρωση των οξωνίων με σημαντική απόκλιση σε σχέση με την πραγματική όταν η c είναι πολύ μικρή και η διαφορά τάξης μεγέθους των K_a και K_b είναι πολύ μεγάλη.