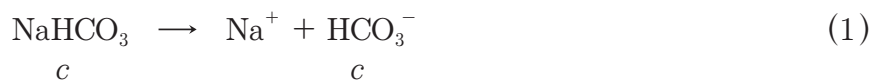


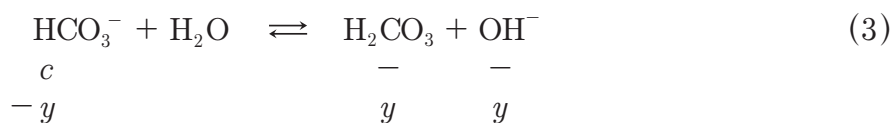
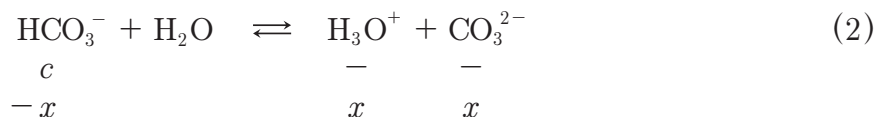
Να υπολογίσετε το pH αραιού υδατικού διάλυμα άλατος NaHCO_3 συγκέντρωσης $c = 0,01 \text{ M}$.
 Δίνεται: $\theta = 25^\circ\text{C}$, $K_w = 10^{-14}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Λύση:

Το άλας διίσταται σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



και στο διάλυμα που προκύπτει έχουμε τις ισορροπίες:



για τις οποίες ο νόμος της χημικής ισορροπίας σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις δίνει:

$$K_a(\text{HCO}_3^-) = K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{(x-z) \cdot x}{c-x-y} \quad (5)$$

$$K_b(\text{HCO}_3^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{(y-z) \cdot y}{c-x-y} \quad (6)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

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

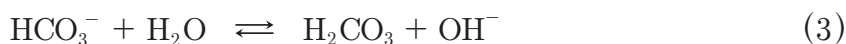
Για το σύστημα των τριών εξισώσεων (5), (6) και (7) έχουμε τους παρακάτω περιορισμούς:

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

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:



προχωρούν σε μεγάλο βαθμό σε σχέση με τη διαφορά τους (η διαφορά μεταξύ των CO_3^{2-} και H_2CO_3 που παράγονται είναι ίση με τη διαφορά μεταξύ των οξωνίων 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:

$$\frac{x^2}{(c - 2x)^2} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$
$$\frac{x}{c - 2x} = \sqrt{\frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}} \quad (10)$$

Ισχύει:

$$K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(c - 2x) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{x} \stackrel{(10)}{=} K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) \sqrt{\frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}} \quad \text{άρα}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (11)$$

Από τη (10) μπορούμε να υπολογίσουμε το x :

$$\frac{x}{c - 2x} = \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}$$
$$\frac{x}{c} = \frac{\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}}{1 + 2\sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}}$$
$$x = \frac{\sqrt{K_{a2}}}{\sqrt{K_{a1}} + 2\sqrt{K_{a2}}} \cdot c \quad (12)$$

και από τις (9) και (12) το y :

$$y = \frac{\sqrt{K_{a2}}}{\sqrt{K_{a1}} + 2\sqrt{K_{a2}}} \cdot c \quad (13)$$

Το z υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ x - z &= \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ z &= x - \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ z &= \frac{\sqrt{K_{a2}}}{\sqrt{K_{a1}} + 2\sqrt{K_{a2}}} \cdot c - \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}\end{aligned}\quad (14)$$

Ο βαθμός αντίδρασης του ιόντος HCO_3^- δίνεται από τη σχέση:

$$a(\text{HCO}_3^-) = \frac{x + y}{c}$$

η οποία λόγω των (12) και (13) γίνεται:

$$a(\text{HCO}_3^-) = \frac{2\sqrt{K_{a2}}}{\sqrt{K_{a1}} + 2\sqrt{K_{a2}}}\quad (15)$$

Ο βαθμός αντίδρασης του ιόντος HCO_3^- ξεχωριστά για κάθε αντίδραση δίνεται από τις σχέσεις:

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}) = \frac{\sqrt{K_{a2}}}{\sqrt{K_{a1}} + 2\sqrt{K_{a2}}}\quad (16)$$

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{\sqrt{K_{a2}}}{\sqrt{K_{a1}} + 2\sqrt{K_{a2}}}\quad (17)$$

Με εφαρμογή των δεδομένων της άσκησης στις σχέσεις (11), (15), (16) και (17) παίρνουμε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ M και } \text{pH} = 8,33$$

$$a(\text{HCO}_3^-) = 0,02 \text{ ή } 2\%$$

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}) = 0,01 \quad \text{ή } 1\%$$

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3) = 0,01 \quad \text{ή } 1\%.$$

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 οξονίων με σημαντική απόκλιση σε σχέση με την πραγματική όταν η c είναι πολύ μικρή και η διαφορά τάξης μεγέθους των $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ και $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ είναι πολύ μεγάλη.

Συνήθως ο βαθμός αντίδρασης του HCO_3^- είναι πολύ μικρός και έτσι μπορούμε να βρούμε μια σχέση μεγαλύτερης ακρίβειας από την (11) κάνοντας την προσέγγιση:

$$c - x - y \approx c \quad (18)$$

Θέτουμε $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$ M άρα

$$h = x - z \quad (19)$$

Επιλύουμε την (5) ως προς x και λόγω των (18) και (19) προκύπτει:

$$x = \frac{K_{a2} \cdot c}{h} \quad (20)$$

Επιλύουμε την (6) ως προς y και λόγω των (7), (18) και (19) προκύπτει:

$$y = \frac{h \cdot c}{K_{a1}} \quad (21)$$

Η (7) λόγω των (19), (20) και (21) γίνεται:

$$\begin{aligned} K_w &= (x - z) \cdot (y - z) \\ &= h \cdot (y - x + h) \\ &= h \cdot \left(\frac{h \cdot c}{K_{a1}} - \frac{K_{a2} \cdot c}{h} + h \right) \end{aligned}$$

και επιλύοντας ως προς h προκύπτει:

$$h = \sqrt{\frac{c \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot K_w}{c + K_{a1}}} \quad (22)$$

Από την (22) υπολογίζεται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ με μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με την (11). Αν δεχτούμε και τις προσεγγίσεις $c \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} \gg K_{a1} \cdot K_w$ και $c \gg K_{a1}$ η (22) μεταπίπτει στην (11).