

Η (2) λόγω της (7) γίνεται:

$$\frac{K_w}{K_a} = \frac{\frac{K_w}{h} \cdot y}{c - y}$$
$$y = \frac{h \cdot c}{h + K_a} \quad (8)$$

Η (3) λόγω της (5) γίνεται:

$$K_w = h \cdot (y - x + h) \quad (9)$$

Με αντικατάσταση των x και y από τις (6) και (8) στην (9) προκύπτει:

$$K_w = h \cdot \left(\frac{h \cdot c}{h + K_a} - \frac{K_w \cdot c}{K_w + K_b \cdot h} + h \right) \quad (10)$$

Η (10) μετά τις πράξεις δίνει την τελική εξίσωση (11):

$$K_b h^4 + [K_b(c + K_a) + K_w]h^3 + K_w(K_a - K_b)h^2 - K_w[K_a(c + K_b) + K_w]h - K_a \cdot K_w^2 = 0$$

Μετά τον υπολογισμό του h εύκολα υπολογίζονται τα x και y από την (6) και (8) αντίστοιχα και κατόπιν το z από την (5).

Ο βαθμός αντίδρασης των ιόντων του άλατος είναι:

$$a(\text{HB}^+) = \frac{x}{c}$$

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

$$a(\text{A}^-) = \frac{y}{c}$$

$$a(\text{A}^-) = \frac{h}{h + K_a} \quad (13)$$

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

$h = 10^{-5}$ και $\text{pH} = 5$ καθώς και $a(\text{HB}^+) = 0,5$ ή 50% και $a(\text{A}^-) = 0,5$ ή 50%.

Αν χρησιμοποιούσαμε τους προσεγγιστικούς τύπους

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

πάλι τις ίδιες τιμές θα βρίσκαμε!!!

Ας δούμε και ένα παράδειγμα όπου ο προσεγγιστικός τύπος δίνει τιμή με σημαντική απόκλιση.

Αραιό υδατικό διάλυμα NH_4CN 10^{-4} M με $K_a(\text{HCN}) = 4 \cdot 10^{-10}$ και $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Χωρίς προσέγγιση $\text{pH} = 9,19$, $a(\text{HB}^+) = 0,46$ ή 46% και $a(\text{A}^-) = 0,62$ ή 62%.

Με προσέγγιση $\text{pH} = 9,33$, $a(\text{HB}^+) = 0,54$ ή 54% και $a(\text{A}^-) = 0,54$ ή 54%.

Είναι προφανές ότι θα βρίσκαμε $a(\text{HB}^+) = a(\text{A}^-)$ αφού η προσέγγισή μας ήταν $x \approx y$!!!

Η εξίσωση (11) είναι τετάρτου βαθμού ως προς h , έχει πάντα τέσσερις πραγματικές ρίζες όπως θα δείξουμε παρακάτω, τρεις αρνητικές (μη δεκτές) και μία θετική (δεκτή) που είναι και η ζητούμενη.

i. $K_a = K_b$

Η εξίσωση (11) όταν ισχύει η σχέση $K_a = K_b$ γίνεται:

$$(h^2 - K_w)[K_a h^2 + (K_a^2 + K_a \cdot c + K_w)h + K_a \cdot K_w] = 0$$

άρα $h = \sqrt{K_w}$ (δεκτή), $h = -\sqrt{K_w}$ (μη δεκτή), και οι δύο ρίζες της εξίσωσης:

$$K_a h^2 + (K_a^2 + K_a \cdot c + K_w)h + K_a \cdot K_w = 0$$

οι οποίες είναι πραγματικές ($\Delta > 0$) και αρνητικές (μη δεκτές), αφού το άθροισμά τους είναι αρνητικό και το γινόμενό τους θετικό.

ii. $K_a > K_b$

Η εξίσωση (11) όταν ισχύει η σχέση $K_a > K_b$ έχει μία θετική ρίζα (δεκτή) στο διάστημα:

$\left(\sqrt{K_w}, \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}\right)$ και τρεις αρνητικές (μη δεκτές) στα διαστήματα:

$\left(-\infty, -\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}\right)$, $\left(-\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}, -\sqrt{K_w}\right)$ και $\left(-\sqrt{K_w}, 0\right)$ αντίστοιχα.

iii. $K_a < K_b$

Η εξίσωση (11) όταν ισχύει η σχέση $K_a < K_b$ έχει μία θετική ρίζα (δεκτή) στο διάστημα:

$\left(\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}, \sqrt{K_w}\right)$ και τρεις αρνητικές (μη δεκτές) στα διαστήματα:

$\left(-\infty, -\sqrt{K_w}\right)$, $\left(-\sqrt{K_w}, -\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}\right)$ και $\left(-\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}, 0\right)$ αντίστοιχα.

Τα παραπάνω εξάγονται εύκολα αν φέρουμε την (11) στη μορφή:

$$(h + K_a)(K_b \cdot h + K_w)(h^2 - K_w) + K_b \cdot c \cdot h \left(h^2 - \frac{K_a \cdot K_w}{K_b}\right) = 0 \quad (14)$$

Ας εξετάσουμε τις αποκλίσεις που παρουσιάζει η τιμή της συγκέντρωσης των οξωνίων που υπολογίσαμε με προσέγγιση:

$$h = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$$

σε σχέση με την τιμή που δίνει η (11) ή η ισοδύναμή της η (14).

Ας θεωρήσουμε τη συνάρτηση:

$$g(h) = (h + K_a)(K_b \cdot h + K_w)(h^2 - K_w) + K_b \cdot c \cdot h \left(h^2 - \frac{K_a \cdot K_w}{K_b}\right)$$

Η εξίσωση $g(h) = 0$ είναι προφανώς ισοδύναμη της (11).

Η τιμή της $g(h)$ για $h = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}$, δηλαδή της τιμής που υπολογίστηκε με προσέγγιση, είναι:

$$g\left(\sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}}\right) = K_w \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}} \left(\sqrt{K_a} + \sqrt{\frac{K_w}{K_b}}\right) (K_a - K_b)$$

Παρατηρούμε αν $K_a \approx K_b$ τότε η προσέγγιση έχει σχεδόν μηδενική απόκλιση. Αναγκαία συνθήκη για μεγάλη απόκλιση είναι οι K_a και K_b να έχουν μεγάλη διαφορά τάξης μεγέθους. Προσοχή όμως δεν αποτελεί αυτό και ικανή συνθήκη!!! Για να καταλάβουμε το γιατί ας προσέξουμε τους δύο προσθετούς της $g(x)$ που ο καθένας έχει ως παράγοντα μια διαφορά. Αν ισχύει:

$$K_w \sqrt{\frac{K_a \cdot K_w}{K_b}} \left(\sqrt{K_a} + \sqrt{\frac{K_w}{K_b}} \right) \ll K_b \cdot c \cdot h$$

τότε η καθοριστική διαφορά δεν είναι η $h^2 - K_w$ αλλά η $h^2 - \frac{K_a \cdot K_w}{K_b}$ που δίνει πολύ καλή προσέγγιση ανεξάρτητα από τη διαφορά μεγέθους των K_a και K_b !!!

Επομένως για να έχουμε μεγάλη απόκλιση εκτός από τη μεγάλη διαφορά τάξης μεγέθους των K_a και K_b πρέπει να είναι μικρή και η συγκέντρωση του άλατος (c). Στην πράξη για τις συνηθισμένες τιμές των K_a , K_b και c η προσέγγιση δίνει αποτέλεσμα με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

Ας δώσουμε ακόμη μερικά αριθμητικά παραδείγματα:

Αν $c = 0,001 \text{ M}$, $K_a = 10^{-13}$, $K_b = 10^{-3}$ και $K_w = 10^{-14}$ τότε:
με προσέγγιση $\text{pH} = 12$ και χωρίς προσέγγιση $\text{pH} = 10,79$.

Αν $c = 2 \text{ M}$, $K_a = 10^{-13}$, $K_b = 10^{-3}$ και $K_w = 10^{-14}$ τότε:
με προσέγγιση $\text{pH} = 12$ και χωρίς προσέγγιση $\text{pH} = 11,99$.

Αν $c = 0,001 \text{ M}$, $K_a = 10^{-13}$, $K_b = 10^{-9}$ και $K_w = 10^{-14}$ τότε:
με προσέγγιση $\text{pH} = 8$ και χωρίς προσέγγιση $\text{pH} = 8$.

Αν $c = 0,001 \text{ M}$, $K_a = 10^{-8}$, $K_b = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$ τότε:
με προσέγγιση $\text{pH} = 9$ και χωρίς προσέγγιση $\text{pH} = 8,98$.

Αν $c = 2 \text{ M}$, $K_a = 10^{-8}$, $K_b = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$ τότε:
με προσέγγιση $\text{pH} = 9$ και χωρίς προσέγγιση $\text{pH} = 9$.