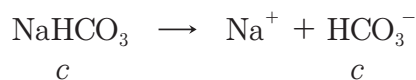


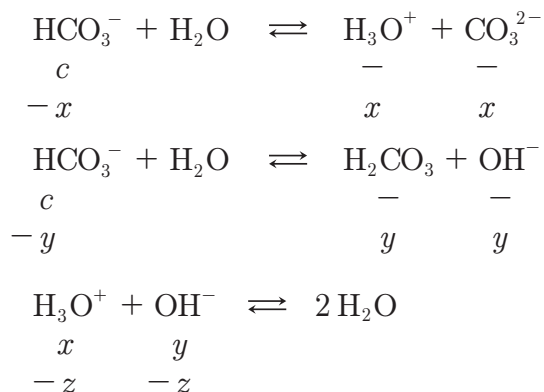
Να υπολογίσετε το pH αραιού υδατικού διάλυμα άλατος NaHCO_3 συγκέντρωσης $c = 0,01 \text{ M}$.
 Δίνεται: $\theta = 25^\circ\text{C}$, $K_w = 10^{-14}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

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:

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

$$K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{(x - z) \cdot x}{c - x - y} \tag{1}$$

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

$$\frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{(y - z) \cdot y}{c - x - y} \tag{2}$$

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

$$K_w = (x - z) \cdot (y - z) \tag{3}$$

Έστω h η συγκέντρωση των οξωνίων. Επειδή ο στόχος μας είναι ο υπολογισμός του pH προσθέτουμε και την εξίσωση:

$$h = x - z \tag{4}$$

και επιλύουμε το σύστημα των τεσσάρων εξισώσεων (1), (2), (3) και (4) ως προς h .

Από την (4) προκύπτει:

$$z = x - h \tag{5}$$

Με διαίρεση κατά μέλη των (1) και (2) προκύπτει:

$$\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_w} = \frac{(x - z) \cdot x}{(y - z) \cdot y}$$

η οποία λόγω των (3) και (4) γίνεται:

$$\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_w} = \frac{h \cdot x}{\frac{K_w}{h} \cdot y}$$

$$y = \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \cdot x \quad (6)$$

Η (1) λόγω της (4) και (6) γίνεται:

$$K_{a2} = \frac{h \cdot x}{c - x - \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \cdot x}$$

$$\frac{K_{a2}}{h + K_{a2}} = \frac{x}{c - \frac{h^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \cdot x}$$

και επιλύοντας ως προς x έχουμε:

$$x = \frac{c \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (7)$$

Η (6) λόγω της (7) γίνεται:

$$y = \frac{c \cdot h^2}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (8)$$

Η (3) λόγω της (5) γίνεται:

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

Με αντικατάσταση στην (9) των x και y από τις (7) και (8) αντίστοιχα παίρνουμε:

$$K_w = h \cdot \left(\frac{c \cdot h^2}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} - \frac{c \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} + h \right) \quad (10)$$

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

$$h^4 + (c + K_{a1})h^3 + (K_{a1} \cdot K_{a2} - K_w)h^2 - K_{a1}(c \cdot K_{a2} + K_w)h - K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_w = 0 \quad (11)$$

Μετά τον υπολογισμό του h εύκολα υπολογίζονται τα x και y από την (7) και (8) αντίστοιχα και κατόπιν το z από την (5).

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

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

η οποία λόγω των (7) και (8) γίνεται:

$$a(\text{HCO}_3^-) = \frac{h^2 + K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (12)$$

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

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (13)$$

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (14)$$

Με εφαρμογή των δεδομένων της άσκησης στις σχέσεις (11), (12), (13) και (14) παίρνουμε:

$$h = 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ και } \text{pH} = 8,33$$

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

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}) = 0,0099 \approx 0,01 \text{ ή } 1\%$$

$$a(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3) = 0,0101 \approx 0,01 \text{ ή } 1\%.$$

Παρατηρούμε ότι οι τιμές που υπολογίσαμε μέσω των προσεγγιστικών τύπων αποκλίνουν πρακτικά αμελητέα σε σχέση με τις τιμές που υπολογίζουμε χωρίς προσέγγιση.

Μια πολωνυμική εξίσωση τετάρτου βαθμού με πραγματικούς συντελεστές έχει τέσσερις ρίζες οι οποίες μπορεί να είναι όλες πραγματικές ή δύο πραγματικές και δύο μιγαδικές ή όλες μιγαδικές. Η εξίσωση (11) είναι μια τέτοια πολωνυμική εξίσωση. Θα δείξουμε ότι η συγκεκριμένη εξίσωση έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα (δεκτή).

Έστω η συνάρτηση:

$$g(h) = h^4 + (c + K_{a1})h^3 + (K_{a1} \cdot K_{a2} - K_w)h^2 - K_{a1}(c \cdot K_{a2} + K_w)h - K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_w$$

Ισχύει ότι $\lim_{h \rightarrow -\infty} g(x) = +\infty$, $g(0) < 0$ και $\lim_{h \rightarrow +\infty} g(x) = +\infty$

άρα η εξίσωση $g(h) = 0$ έχει οπωσδήποτε μία θετική και μία αρνητική ρίζα (Bolzano).

Αφού αποδείξαμε την ύπαρξη της θετικής ρίζας αρκεί να αποδείξουμε και την μοναδικότητά της.

Έστω λοιπόν ότι έχει και δεύτερη θετική ρίζα. Το γινόμενο των ριζών είναι αρνητικό άρα θα πρέπει να έχει τρεις θετικές και μία αρνητική ρίζα. Τότε για $h > 0$ θα εμφάνιζε δύο τοπικά ακρότατα άρα η $g'(h) = 0$ θα έπρεπε να έχει δύο θετικές ρίζες. Η συνάρτηση $g'(h)$ δίνεται από τη σχέση:

$$g'(h) = 4h^3 + 3(c + K_{a1})h^2 + 2(K_{a1} \cdot K_{a2} - K_w)h - K_{a1}(c \cdot K_{a2} + K_w)$$

Ισχύει ότι $\lim_{h \rightarrow -\infty} g'(x) = -\infty$, $g'(0) < 0$ και $\lim_{h \rightarrow +\infty} g'(x) = +\infty$

άρα η εξίσωση $g'(h) = 0$ έχει οπωσδήποτε μία θετική ρίζα (Bolzano). Το γινόμενο των ριζών είναι θετικό άρα για να έχει και δεύτερη θετική ρίζα πρέπει να έχει τρεις θετικές. Τότε για $h > 0$ θα εμφάνιζε δύο τοπικά ακρότατα άρα η $g''(h) = 0$ θα έπρεπε να έχει δύο θετικές ρίζες. Η συνάρτηση $g''(h)$ δίνεται από τη σχέση:

$$g''(h) = 12h^2 + 6(c + K_{a1})h + 2(K_{a1} \cdot K_{a2} - K_w)$$

και όπως εύκολα φαίνεται το άθροισμα των ριζών είναι αρνητικό άρα δεν είναι δυνατόν να έχουμε δύο θετικές ρίζες οπότε ούτε η $g'(h) = 0$ μπορεί να έχει τρεις θετικές και άρα ούτε η $g(h) = 0$ μπορεί να έχει τρεις θετικές ρίζες.

Επομένως η $g(h) = 0$ έχει μία και μοναδική θετική ρίζα που είναι και η ζητούμενη.

Σχετικά με την τιμή της θετικής ρίζας της $g(h) = 0$:

i. $K_{a1} \cdot K_{a2} = K_w$

Η εξίσωση (11) γίνεται:

$$[h^2 + (c + K_{a1})h + K_{a1} \cdot K_{a2}] \cdot (h^2 - K_w) = 0$$

άρα η θετική ρίζα είναι $h = \sqrt{K_w}$ και το διάλυμα είναι ουδέτερο.

ii. $K_{a1} \cdot K_{a2} > K_w$

Η θετική ρίζα της εξίσωσης (11) ανήκει στο διάστημα: $(\sqrt{K_w}, \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}})$ και το διάλυμα είναι όξινο.

iii. $K_{a1} \cdot K_{a2} < K_w$

Η θετική ρίζα της εξίσωσης (11) ανήκει στο διάστημα: $(\sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}, \sqrt{K_w})$ και το διάλυμα είναι βασικό.

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

$$(h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}) \cdot (h^2 - K_w) + c \cdot h \cdot (h^2 - K_{a1} \cdot K_{a2}) = 0 \quad (15)$$

Ας εξετάσουμε τις αποκλίσεις που παρουσιάζει η τιμή της συγκέντρωσης των οξωνίων που υπολογίσαμε με προσέγγιση: $h = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$ σε σχέση με την τιμή που δίνει η (11) ή η ισοδύναμή της η (15).

Ας θεωρήσουμε τη συνάρτηση:

$$g(h) = (h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}) \cdot (h^2 - K_w) + c \cdot h \cdot (h^2 - K_{a1} \cdot K_{a2})$$

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

Η τιμή της $g(h)$ για $h = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$, δηλαδή της τιμής που υπολογίστηκε με προσέγγιση, είναι:

$$g(\sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}) = K_{a1} (2K_{a2} + \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}) (K_{a1} \cdot K_{a2} - K_w)$$

Παρατηρούμε αν $K_{a1} \cdot K_{a2} \approx K_w$ τότε η προσέγγιση έχει σχεδόν μηδενική απόκλιση. Αναγκαία συνθήκη για μεγάλη απόκλιση είναι οι παράγοντες $K_{a1} \cdot K_{a2}$ και K_w να έχουν μεγάλη διαφορά τάξης μεγέθους. Προσοχή όμως δεν αποτελεί αυτό και ικανή συνθήκη!!! Για να καταλάβουμε το γιατί ας προσέξουμε τους δύο προσθετέους της $g(x)$ που ο καθένας έχει ως παράγοντα μια διαφορά. Αν ισχύει:

$$(h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}) \ll c \cdot h$$

τότε η καθοριστική διαφορά δεν είναι η $h^2 - K_w$ αλλά η $h^2 - K_{a1} \cdot K_{a2}$ που δίνει πολύ καλή προσέγγιση ανεξάρτητα από τη διαφορά μεγέθους των $K_{a1} \cdot K_{a2}$ και K_w !!!

Επομένως για να έχουμε μεγάλη απόκλιση εκτός από τη μεγάλη διαφορά τάξης μεγέθους των $K_{a1} \cdot K_{a2}$ και K_w πρέπει να είναι πολύ μικρή και η συγκέντρωση του άλατος (c). Στην πράξη για τις συνηθισμένες τιμές των K_{a1} , K_{a2} και c η προσέγγιση δίνει αποτέλεσμα με πολύ μεγάλη ακρίβεια.

Ας δώσουμε και δύο αριθμητικά παραδείγματα όπου έχουμε απόκλιση:

i. $c = 10^{-4} \text{ M}$, $K_{a1} = 10^{-4}$, $K_{a2} = 10^{-8}$

ii. $c = 10^{-4} \text{ M}$, $K_{a1} = 10^{-7}$, $K_{a2} = 10^{-13}$

χωρίς προσέγγιση:

i. $\text{pH} = 6,15$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+) = 0,013$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{OH}^-) = 0,007$

ii. $\text{pH} = 8,5$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+) = 0,00003$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{OH}^-) = 0,03$

με προσέγγιση:

i. $\text{pH} = 6$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+) = 0,010$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{OH}^-) = 0,010$

ii. $\text{pH} = 10$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+) = 0,001$, $a(\text{HA}^- \rightarrow \text{OH}^-) = 0,001$