Να υπολογίσετε το pH αραιού υδατικού διάλυμα άλατος $(BH)_2A$, της ασθενούς μονόξινης βάσης B και του ασθενούς διπρωτικού οξέος $H_2A$, συγκέντρωσης $c$.
Δίνονται: $K_w$, $K_{a1}(H_2A)$, $K_{a2}(H_2A)$, $K_b(B)$.

**Εφαρμογή**

**i.** $(NH_4)_2CO_3$ 0,1 M
$K_{a1}(H_2CO_3) = 4{,}47 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2}(H_2CO_3) = 4{,}68 \cdot 10^{-11}$, $K_b(NH_3) = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$

**ii.** $(NH_4)_2S$ 0,1 M
$K_{a1}(H_2S) = 8{,}91 \cdot 10^{-8}$, $K_{a2}(H_2S) = 10^{-19}$, $K_b(NH_3) = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$

**iii.** $(COONH_4)_2$ 0,1 M
$K_{a1}(COOH)_2 = 5{,}62 \cdot 10^{-2}$, $K_{a2}(COOH)_2 = 1{,}55 \cdot 10^{-4}$, $K_b(NH_3) = 1{,}78 \cdot 10^{-5}$

Δίνεται: $\theta = 25\,^\circ C$, $K_w = 1{,}01 \cdot 10^{-14}$.

**Απόδειξη:**

$$\begin{array}{ccc} (BH)_2A & \longrightarrow & 2\,HB^+ + A^{2-} \\ c & & 2c \quad\quad c \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} HB^+ + H_2O & \rightleftarrows & H_3O^+ + B \\ 2c & & - \quad\quad - \\ -x & & x \quad\quad x \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} A^{2-} + H_2O & \rightleftarrows & HA^- + OH^- \\ c & & - \quad\quad - \\ -y & & y \quad\quad y \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} HA^- + H_2O & \rightleftarrows & H_2A + OH^- \\ y & & - \quad\quad - \\ -z & & z \quad\quad z \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} H_3O^+ + OH^- & \rightleftarrows & 2\,H_2O \\ -\omega \quad\quad -\omega & & \end{array}$$

$$K_a(HB^+) = \frac{K_w}{K_b(B)} = \frac{(x-\omega)\cdot x}{2c - x} \qquad (1)$$

$$K_b(A^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}(H_2A)} = \frac{(y-z)\cdot(y+z-\omega)}{c-y} \qquad (2)$$

$$K_b(HA^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(H_2A)} = \frac{z\cdot(y+z-\omega)}{y-z} \qquad (3)$$

$$K_w = (x-\omega)\cdot(y+z-\omega) \qquad (4)$$

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

$$h = x - \omega \qquad (5)$$

και επιλύουμε το σύστημα των πέντε εξισώσεων (1), (2), (3), (4) και (5) ως προς $h$.

*Λατζώνης Πολυνίκης*
*Χημικός*
*polyneices@gmail.com*

## Πλήρης επίλυση του συστήματος.

(Χωρίς προσεγγίσεις.)

Από τις (1) και (5) προκύπτει:

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{h \cdot x}{2c - x}$$

$$x = \frac{2cK_w}{K_w + K_b h} \qquad (6)$$

Από τις (3) και (5) προκύπτει:

$$\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{z \cdot \dfrac{K_w}{h}}{y - z}$$

$$z = \frac{y \cdot h}{K_{a1} + h} \qquad (7)$$

Από τις (2), (5) και (7) προκύπτει:

$$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{\left(y - \dfrac{y \cdot h}{K_{a1} + h}\right) \cdot \dfrac{K_w}{h}}{c - y}$$

$$\frac{h}{K_{a2}} = \frac{y \cdot \dfrac{K_{a1}}{K_{a1} + h}}{c - y}$$

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

Από τις (7) και (8) προκύπτει:

$$z = \frac{ch^2}{(K_{a1} + h)h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \qquad (9)$$

Από τις (4) και (5) προκύπτει:

$$K_w = h \cdot (y + z - x + h) \qquad (10)$$

Με αντικατάσταση στην (10) των $x, y$ και $z$ από τις (6), (8) και (9) προκύπτει:

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

$$K_w = h \cdot \left(\frac{2ch^2 + cK_{a1}h}{(K_{a1} + h)h + K_{a1} \cdot K_{a2}} - \frac{2cK_w}{K_w + K_b h} + h\right) \qquad (11)$$

Από την (11) μετά την εκτέλεση των πράξεων προκύπτει:

$$\boxed{\begin{aligned} K_b h^5 + (2cK_b + K_w + K_b K_{a1})h^4 + (cK_b K_{a1} - K_b K_w + K_{a1} K_w + K_b K_{a1} K_{a2})h^3 \\ + (-cK_{a1} K_w - K_b K_{a1} K_w - K_w^2 + K_w K_{a1} K_{a2})h^2 \\ - K_{a1} K_w (2cK_{a2} + K_b K_{a2} + K_w)h - K_{a1} K_{a2} K_w^2 = 0 \end{aligned}} \qquad (12)$$

Η εξίσωση (12), όπως θα αποδειχθεί παρακάτω, έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα που είναι και η ζητούμενη.

## Επίλυση του συστήματος με προσεγγίσεις.

Από τις (1) και (5) προκύπτει:

$$\frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{b}} = \frac{h \cdot x}{2c - x}$$

$$x = \frac{2cK_\mathrm{w}}{K_\mathrm{w} + K_\mathrm{b} h} \tag{6}$$

Λόγω της μεγάλης διαφοράς στην τάξη μεγέθους των $\dfrac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a2}}$ και $\dfrac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a1}}$ μπορούμε να θεωρήσουμε:

$$\boxed{y \gg z} \tag{13}$$

οπότε από τις (2), (5) και (13) προκύπτει:

$$\frac{K_\mathrm{w}}{K_\mathrm{a2}} = \frac{y \cdot \frac{K_\mathrm{w}}{h}}{c - y}$$

$$\frac{h}{K_\mathrm{a2}} = \frac{y}{c - y}$$

$$y = \frac{c \cdot h}{K_\mathrm{a2} + h} \tag{14}$$

από τις (4), (5) και (13) προκύπτει:

$$K_\mathrm{w} = h \cdot (y - x + h) \tag{15}$$

Με αντικατάσταση στην (15) των $x$ και $y$ από τις (6) και (14) προκύπτει:

$$K_\mathrm{w} = h \cdot \left( \frac{c \cdot h}{K_\mathrm{a2} + h} - \frac{2cK_\mathrm{w}}{K_\mathrm{w} + K_\mathrm{b} h} + h \right) \tag{16}$$

από τη (16) μετά τις πράξεις προκύπτει:

$$K_\mathrm{b} h^4 + cK_\mathrm{b} h^3 - K_\mathrm{b} K_\mathrm{w} h^2 - cK_\mathrm{w} h^2 + K_\mathrm{w} h^3 - K_\mathrm{w}{}^2 h$$
$$+ K_\mathrm{b} K_\mathrm{a2} h^3 - K_\mathrm{b} K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h - 2cK_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h + K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h^2 - K_\mathrm{w}{}^2 K_\mathrm{a2} = 0$$

$$K_\mathrm{b} h^3 (\cancel{h} + c) - K_\mathrm{w} h^2 (\cancel{K_\mathrm{b}} + c - \cancel{h}) - K_\mathrm{w}{}^2 h$$
$$+ K_\mathrm{b} K_\mathrm{a2} h^3 - K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h (\cancel{K_\mathrm{b}} + 2c) + K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h^2 - K_\mathrm{w}{}^2 K_\mathrm{a2} = 0$$

$$cK_\mathrm{b} h^3 - cK_\mathrm{w} h^2 - K_\mathrm{w}{}^2 h + K_\mathrm{b} K_\mathrm{a2} h^3 - 2cK_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h + K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h^2 - K_\mathrm{w}{}^2 K_\mathrm{a2} = 0$$

$$K_\mathrm{b} h^3 (c + \cancel{K_\mathrm{a2}}) - K_\mathrm{w} h (ch + \cancel{K_\mathrm{w}}) - K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h (2c - \cancel{h}) - K_\mathrm{w}{}^2 K_\mathrm{a2} = 0$$

$$cK_\mathrm{b} h^3 - cK_\mathrm{w} h^2 - 2cK_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h - K_\mathrm{w}{}^2 K_\mathrm{a2} = 0$$

$$cK_\mathrm{b} h^3 - cK_\mathrm{w} h^2 - K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} (2ch + \cancel{K_\mathrm{w}}) = 0$$

$$cK_\mathrm{b} h^3 - cK_\mathrm{w} h^2 - 2cK_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} h = 0$$

$$\boxed{K_\mathrm{b} h^2 - K_\mathrm{w} h - 2K_\mathrm{w} K_\mathrm{a2} = 0} \tag{17}$$

Η (17) είναι μια εξίσωση δευτέρου βαθμού που έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα που είναι και η ζητούμενη. Σύμφωνα με τις προσεγγίσεις από τις οποίες προέκυψε δεν θα ισχύει σε περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων (πολύ μικρό $c$). Η θετική ρίζα της (17) είναι:

$$\boxed{h = \frac{K_w + \sqrt{K_w^2 + 8K_bK_wK_{a2}}}{2K_b} = 0} \qquad (18)$$

Οι τιμές της συγκέντρωσης των οξωνίων και των pH που υπολογίζονται από τις εξισώσεις (12) και (18) για την εφαρμογή της άσκησης δίνονται παρακάτω. Οι τιμές εκτός παρένθεσης προκύπτουν από την (12) και οι τιμές εντός παρένθεσης από την (17).

**i.** $(NH_4)_2CO_3$ 0,1 M
$h = 6{,}48 \cdot 10^{-10}\,(6{,}49 \cdot 10^{-10})$ $\qquad$ $pH = 9{,}189\,(9{,}188)$

**ii.** $(NH_4)_2S$ 0,1 M
$h = 5{,}61 \cdot 10^{-10}\,(5{,}67 \cdot 10^{-10})$ $\qquad$ $pH = 9{,}251\,(9{,}246)$

**iii.** $(COONH_4)_2$ 0,1 M
$h = 4{,}194 \cdot 10^{-7}\,(4{,}197 \cdot 10^{-7})$ $\qquad$ $pH = 6{,}377\,(6{,}377)$

Παρατηρούμε ότι η εξίσωση (17), η οποία είναι πολύ απλή σε σχέση με την αρκετά περίπλοκη (12), δίνει με πολύ μεγάλη ακρίβεια τα ορθά αποτελέσματα αν και δεν περιέχει ούτε τη $c$ ούτε την $K_{a1}$.

## Ύπαρξη και μοναδικότητα θετικής ρίζας της (12).

Η εξίσωση (12) είναι μια πολυωνυμική εξίσωση πέμπτου βαθμού και θα δείξουμε ότι έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα που είναι και η ζητούμενη. Θέτουμε $g(h)$ το πρώτο μέλος της (12) και ισχύει:

$$\lim_{h\to-\infty} g(x) = +\infty\ ,\ \ g(0) < 0 \ \text{ και } \lim_{h\to+\infty} g(x) = +\infty$$

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 θα πρέπει να ισχύει μία από τις δύο παρακάτω περιπτώσεις:

**i.** Έχει πέντε θετικές ρίζες.
Αν έχει πέντε θετικές ρίζες τότε η $g'(h) = 0$ θα έπρεπε να έχει τέσσερις θετικές ρίζες. Άτοπο γιατί είναι πολυωνυμική τετάρτου βαθμού με γινόμενο ριζών αρνητικό.

**ii.** Έχει τρεις θετικές ρίζες.
Αν έχει τρεις θετικές ρίζες τότε η $g'(h) = 0$ θα έπρεπε να έχει τουλάχιστον δύο θετικές ρίζες. Εφόσον το γινόμενο των ριζών είναι αρνητικό θα πρέπει να έχει τρεις θετικές και μία αρνητική ρίζα. Αυτό προϋποθέτει η $g''(h) = 0$ να έχει τουλάχιστον δύο θετικές ρίζες. Επειδή η $g''(h) = 0$ είναι πολυωνυμική τρίτου βαθμού και ισχύει:

$$\lim_{h\to-\infty} g''(x) = -\infty \ \text{ και } \lim_{h\to+\infty} g''(x) = +\infty$$

διακρίνουμε δύο υποπεριπτώσεις:

**α.** Η $g''(h) = 0$ έχει τρεις θετικές ρίζες.
Αν έχει τρεις θετικές ρίζες τότε θα έπρεπε η $g'''(h) = 0$ να έχει δύο θετικές ρίζες. Άτοπο γιατί το άθροισμα των ριζών της $g'''(h) = 0$ είναι αρνητικό.

**β.** Η $g''(h) = 0$ έχει δύο θετικές ρίζες και μία αρνητική ρίζα.
Αν έχει δύο θετικές ρίζες και μία αρνητική ρίζα τότε το γινόμενο των ριζών της είναι αρνητικό άρα:

$$-cK_{a1}K_w - K_bK_{a1}K_w - K_w^2 + K_wK_{a1}K_{a2} > 0$$

$$K_wK_{a1}K_{a2} > cK_{a1}K_w + K_bK_{a1}K_w + K_w^2$$

$$
\begin{aligned}
K_{\mathrm{w}}K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}} &> K_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{w}} \\
K_{\mathrm{a2}} &> K_{\mathrm{b}}
\end{aligned}
$$

και η $g'''(h) = 0$ θα έχει μία θετική ρίζα. Το άθροισμα των ριζών της $g'''(h) = 0$ είναι αρνητικό άρα το γινόμενό τους πρέπει να είναι και αυτό αρνητικό για να έχει μία θετική ρίζα.

$$
\begin{aligned}
cK_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{a1}} - K_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{w}} + K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{w}} + K_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}} &< 0 \\
cK_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{a1}} + K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{w}} + K_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{a2}} &< K_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{w}} \\
K_{\mathrm{a1}}K_{\mathrm{w}} &< K_{\mathrm{b}}K_{\mathrm{w}} \\
K_{\mathrm{a1}} &< K_{\mathrm{b}}
\end{aligned}
$$

Ισχύει όμως $K_{\mathrm{a1}} > K_{\mathrm{a2}}$ άρα $K_{\mathrm{b}} > K_{\mathrm{a2}}$ άτοπο γιατί όπως δείξαμε παραπάνω από το γινόμενο των ριζών έχουμε ως προϋπόθεση $K_{\mathrm{b}} < K_{\mathrm{a2}}$.

Επομένως σε κάθε περίπτωση η $(12)$ έχει πάντα μία και μοναδική θετική ρίζα.