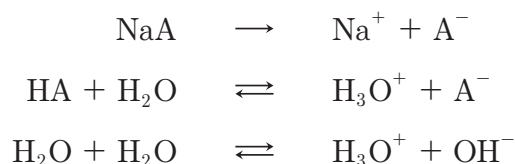


Η εξίσωση Henderson–Hasselbalch.

Να βρεθεί η σχέση που δίνει το pH ρυθμιστικού διαλύματος HA – NaA με συγκεντρώσεις c_a και c_b αντίστοιχα. Δίνονται: K_a και K_w .

Προκύπτει από την εξίσωση σταθεράς ιοντισμού του οξέος ως εξής:



$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ \lg K_a &= \lg [\text{H}_3\text{O}^+] + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] &= -\lg K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}} \quad (1)$$

Οι συγκεντρώσεις $[\text{HA}]$ και $[\text{A}^-]$ είναι οι αρχικές του ρυθμιστικού διαλύματος δηλαδή οι c_a και c_b . Μέσω της εξίσωσης H–H μπορούμε να υπολογίσουμε το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος όταν ισχύουν οι περιορισμοί:

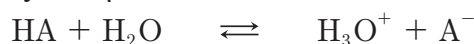
$$\left\{ \begin{array}{l} 0,001 \text{ M} < c < 0,1 \text{ M} \\ -1 < \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} < 1 \\ 5 < \text{p}K_a < 9 \end{array} \right\}$$

με πολύ μεγάλη ακρίβεια αλλά εκτός αυτών των ορίων η ακρίβεια μειώνεται σταδιακά με αυξανόμενο ρυθμό. Αυτό οφείλεται στις παραδοχές που έγιναν κατά την εξαγωγή της εξίσωσης, στη μη χρήση ενεργοτήτων και στην εξάρτηση των σταθερών ιοντισμού από τη συγκέντρωση.

Στο παρόν άρθρο ο νόμος της χημικής ισορροπίας ισχύει σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων, το pH ορίζεται από τη σχέση:

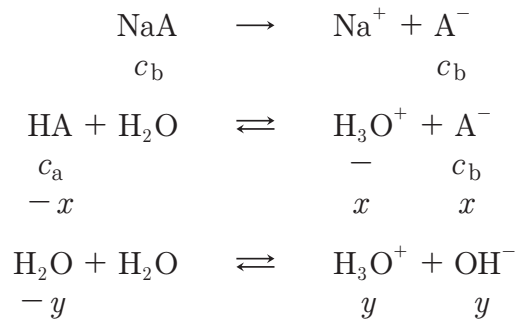
$$\boxed{\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] } \quad (2)$$

όπου $[\text{H}_3\text{O}^+]$: η συγκέντρωση των οξωνίων σε mol/L, και κάθε αντίδραση που μπορεί να μεταβάλλει το pH του διαλύματος, δηλαδή να μεταβάλλει την συγκέντρωση των οξωνίων, θα μπορεί να εκφραστεί με τη γενική εξίσωση:



δηλαδή θα είναι είτε οξύ είτε βάση κατά Brønsted–Lowry. Η θεωρία στο πλαίσιο αυτό είναι αυτοσυνεπής.

Καταρχάς θα βρούμε την εξίσωση υπολογισμού pH του ρυθμιστικού διαλύματος χωρίς τη χρήση προσεγγίσεων.



Έστω $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$h = x + y \quad (3)$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{άρα}$$

$$K_a = \frac{(x + y) \cdot (c_b + x)}{c_a - x} \quad (4)$$

και λόγω της (3)

$$K_a = \frac{h \cdot (c_b + x)}{c_a - x} \quad (5)$$

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

$$K_w = (x + y) \cdot y \quad (6)$$

Με απαλοιφή των x και y από τις εξισώσεις (3), (5) και (6) προκύπτει η ζητούμενη σχέση. Από την (5) προκύπτει:

$$K_a \cdot c_a - K_a \cdot x = h \cdot c_b + h \cdot x$$

$$K_a \cdot x + h \cdot x = K_a \cdot c_a - h \cdot c_b$$

$$x = \frac{K_a \cdot c_a - h \cdot c_b}{K_a + h} \quad (7)$$

Από τις (3) και (6) προκύπτει:

$$y = \frac{K_w}{h} \quad (8)$$

Με αντικατάσταση των x και y από τις (7) και (8) αντίστοιχα στην (3) προκύπτει:

$$h = \frac{K_a \cdot c_a - h \cdot c_b}{K_a + h} + \frac{K_w}{h}$$

και μετά από πράξεις

$$h^3 + (K_a + c_b)h^2 - (K_a c_a + K_w)h - K_a K_w = 0 \quad (9)$$

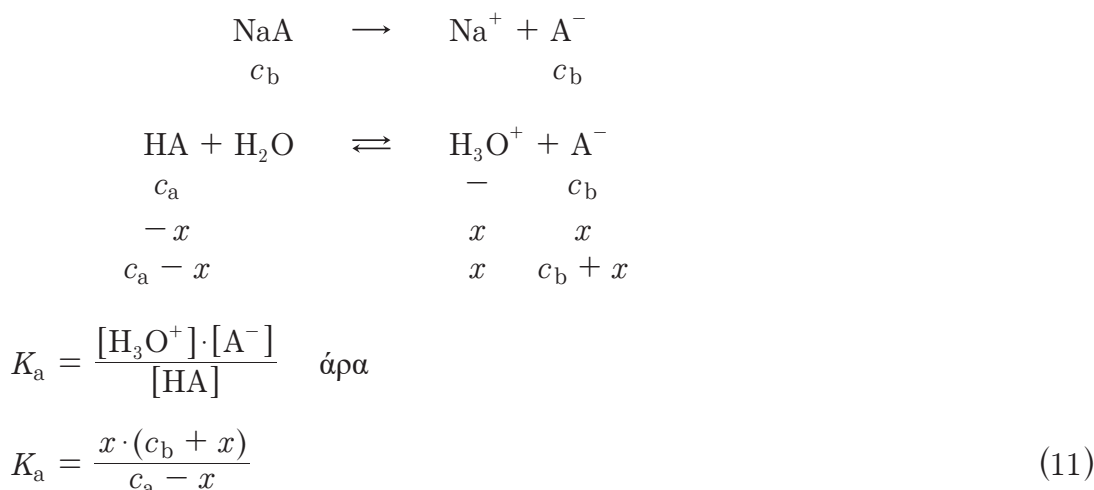
Η εξίσωση (9) είναι 3ου βαθμού ως προς h και όπως εύκολα φαίνεται έχει πάντα μία και μοναδική

θετική ρίζα (γινόμενο ριζών θετικό, άθροισμα αρνητικό) έστω την h_0 . Επομένως για το pH του ρυθμιστικού διαλύματος ισχύει:

$$\text{pH} = -\lg h_0 \quad (10)$$

Αυτό που θα να αναδείξουμε εδώ είναι ένα συνηθισμένο λάθος που γίνεται κατά την απόδειξη της H-H και δυστυχώς επεκτείνεται και σε άλλα θέματα.

Για το παραπάνω λοιπόν ρυθμιστικό διάλυμα, χωρίς να ληφθεί υπόψιν ο αυτοϊοντισμός του νερού, ακολουθείται η πορεία:



Γίνονται οι γνωστές προσεγγίσεις $c_a - x \approx c_a$ και $c_b + x \approx c_b$ οπότε:

$$K_a = \frac{x \cdot c_b}{c_a} \quad (12)$$

επιλύουμε ως προς x :

$$x = \frac{c_a}{c_b} K_a \quad (13)$$

και αφού η συγκέντρωση των οξωνίων είναι ίση με x και η (13) είναι ισοδύναμη με την εξίσωση H-H υπολογίζουμε σωστά το pH του διαλύματος. Η τιμή του x είναι γενικά πολύ μικρή σε σχέση με τις τιμές των c_a και c_b οπότε θεωρούμε και τις προσεγγίσεις που κάναμε σωστές. Μετά ζητάμε και τον βαθμό ιοντισμού του HA και τον βρίσκουμε από τη σχέση $a = x/c_a$.

Υπάρχει όμως ένα πολύ σημαντικό δομικό λάθος στην εξαγωγή της εξίσωσης (11) σε σχέση με την εξίσωση (5) από την οποία εξάγεται με λογαρίθμιση η εξίσωση H-H.

$$K_a = \frac{h \cdot (c_b + x)}{c_a - x} = \frac{(x + y) \cdot (c_b + x)}{c_a - x} = \frac{(x + \cancel{y}) \cdot (c_b + x)}{c_a - x} \approx \frac{x \cdot (c_b + x)}{c_a - x}$$

Όπως φαίνεται και από τις παραπάνω ισότητες η εξίσωση H-H εμπεριέχει την επίδραση του αυτοϊοντισμού του νερού ενώ η σχέση (11) τη θεωρεί αμελητέα. Η εξίσωση H-H, παρόλο που είναι προϊόν προσεγγίσεων, δίνει με ακρίβεια το pH του διαλύματος όταν η $\text{p}K_a$ παίρνει τιμές από 5 έως 9 αλλά και με μικρή απόκλιση σε μεγαλύτερο εύρος. Ο αυτοϊοντισμός του νερού είναι σημαντικός παράγοντας όταν η $\text{p}K_a$ παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 6 και καθίσταται καθοριστικός παράγοντας από 7 και άνω. Στη σχέση (11) θεωρήσαμε ότι το x είναι η ελάττωση της συγκέντρωσης του [HA] που οφείλεται στην μετατροπή του σε $[\text{A}^-]$ και προκύπτει ότι είναι ίσο με τη συγκέντρωση των οξωνίων. Πριν προχωρήσουμε την ανάλυση ας δούμε ένα αριθμητικό παράδειγμα.

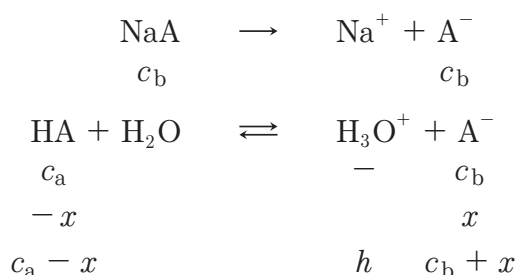
Έστω $c_a = c_b = 0,1 \text{ M}$, $K_a = 10^{-10}$ και $K_w = 10^{-14}$.

Χωρίς προσεγγίσεις, μέσω των (9), (7) και (8) προκύπτει:

$$h_0 = 10^{-10}, \quad x = -10^{-4} + 10^{-10} \quad \text{και} \quad y = 10^{-4}$$

Με τη χρήση της (13) προκύπτει: $x = 10^{-10}$. Τι ακριβώς βρήκαμε; Την ελάττωση της συγκέντρωσης του [HA], την αύξηση της συγκέντρωσης του $[A^-]$ και τη συγκέντρωση των οξωνίων όλα σε ένα. Μετά από όλα αυτά βρίσκουμε και τον βαθμό ιοντισμού του HA από τη σχέση $a = x/c_a = h/c_a$ ίσο με 10^{-10} . Φυσικά όλα αυτά δεν έχουν καμία σχέση με την πραγματικότητα εκτός του ότι κατά λάθος υπολογίσαμε σωστά το pH του διαλύματος.

Είναι επομένως σωστό κατά τη διδασκαλία της εξίσωσης H-H να δηλώνουμε ότι εμπεριέχεται η επίδραση του αυτοϊοντισμού του νερού και η προσέγγιση που κάνουμε για την εξαγωγή της είναι ότι θεωρούμε αμελητέα τη μετατροπή της μιας ουσίας του συζυγούς ζεύγους του ρυθμιστικού στην άλλη. Αν πάλι δεν θέλουμε τη λογαριθμική μορφή ή θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε “πινακάκι” μπορούμε να το παρουσιάσουμε ως εξής:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{άρα}$$

$$K_a = \frac{h \cdot (c_b + x)}{c_a - x}$$

Θεωρούμε προσεγγίσεις $c_a - x \approx c_a$ και $c_b + x \approx c_b$ οπότε:

$$K_a = \frac{h \cdot c_b}{c_a}$$

επιλύουμε ως προς h :

$$h = \frac{c_a}{c_b} K_a$$

Ο βαθμός ιοντισμού είναι ένα ερώτημα που δεν πρέπει να τεθεί από τους θεματοδότες. Στην περίπτωση που τεθεί θέμα στις πανελλαδικές είναι προφανές ότι ο μαθητής θα πρέπει να απαντήσει σύμφωνα με το σχολικό βιβλίο.

Το καλύτερο είναι να αφαιρεθεί από το σχολικό βιβλίο ή να ορισθεί μέσω της σχέσης:

$$a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

Κονδύλης Παναγιώτης

Χημικός

pkondylis@hotmail.com

Λατζώνης Πολυνίκης

Χημικός

polyneices@gmail.com

<http://chemistrytopics.xyz>