

Αρχικά σε ένα διάλυμα υπάρχουν (στιγμαιαία):  $[HA] = [A^-] = [HB] = [B^-] = C$  M,  $K_{a(HA)} = K_1$ ,  $K_{a(HB)} = K_2$ .

Έστω  $K_1 > K_2$ . Προφανώς γίνεται η αντίδραση:  $HA + B^- \rightleftharpoons HB + A^-$ , διότι παράγεται το ασθενέστερο οξύ (αλλά και η ασθενέστερη βάση). Η αντίδραση αυτή έχει σταθερά:  $K = K_1 / K_2 > 1$  (ένας ποσοτικός λόγος γιατί γίνεται η αντίδραση).

Έστω ότι αντιδρούν  $C_1$  M από το HA και  $C_1$  M από το  $B^-$ . Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας υπάρχουν στο διάλυμα:  $[HA] = [B^-] = (C - C_1)$  M,  $[HB] = [A^-] = (C + C_1)$  M. Άρα:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{HB [A^-]}{HA [B^-]} = \frac{C+C_1}{C-C_1} = \sqrt{K} \Rightarrow C+C_1 = \sqrt{K}C - \sqrt{K}C_1 \Rightarrow C_1 + \sqrt{K}C_1 = \sqrt{K}C - C \Rightarrow$$

$$C_1 = \frac{\sqrt{K}-1}{\sqrt{K}+1} C.$$

$$\text{Άρα: } HA = [B^-] = C - \frac{\sqrt{K}-1}{\sqrt{K}+1} C = \frac{2}{\sqrt{K}+1} C \quad \text{και} \quad HB = [A^-] = C + \frac{\sqrt{K}-1}{\sqrt{K}+1} C = \frac{2\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} C.$$

$$\text{Ισχύει: } K_1 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{HA} \Rightarrow [H_3O^+] = K_1 \frac{HA}{[A^-]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_1 \frac{\frac{2}{\sqrt{K}+1} C}{\frac{2\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} C} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{K_1}{\sqrt{K}} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}.$$

Σημείωση: Υποθέσαμε ότι η σταθερά  $K_1$  δεν έχει μεγάλη τιμή ώστε να απαιτηθεί να λάβουμε τον ιοντισμό του HA, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις των ουσιών είναι πράγματι σε χημική ισορροπία μετά την αντίδραση  $HA + B^- \rightleftharpoons HB + A^-$ . Επίσης υποθέσαμε ότι οι συγκεντρώσεις των ουσιών στη χημική ισορροπία δεν έχουν τόσο μικρές τιμές ώστε να συγκρίνονται με τη συγκέντρωση των οξωνίων.

Έστω  $C_2$  η συγκέντρωση της ποσότητας του NaOH που απαιτείται να προστεθεί ώστε να αυξηθεί το pH του διαλύματος κατά μία μονάδα, άρα να γίνει η  $[H_3O^+]' = \frac{1}{10} [H_3O^+] = \frac{1}{10} \sqrt{K_1 \cdot K_2}$ .

Προφανώς θα αντιδράσουν με το NaOH  $x$  M από το HA και  $y$  M από το HB με  $x + y = C_2$ .

Σημείωση: Προφανώς θα αντιδράσει όλη η ποσότητα του NaOH (αλλιώς τι ρυθμιστικό διάλυμα θα είχαμε).



Έτσι όταν αποκατασταθεί εκ νέου η χημική ισορροπία θα είναι:

$$[HA] = (C - C_1 - x) \text{ M}, [HB] = (C + C_1 - y) \text{ M}, [A^-] = (C + C_1 + x) \text{ M}, [B^-] = (C - C_1 + y) \text{ M}.$$

Άρα:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]' [A^-]}{HA} \Rightarrow [H_3O^+]' = K_1 \frac{HA}{[A^-]} \Rightarrow \frac{1}{10} \sqrt{K_1 \cdot K_2} = K_1 \frac{C - C_1 - x}{C + C_1 + x} \Rightarrow$$

$$C + C_1 + x \sqrt{K_2} = 10\sqrt{K_1} C - C_1 - x \Rightarrow x\sqrt{K_2} + 10\sqrt{K_1}x = 10\sqrt{K_1} C - C_1 - C + C_1 \sqrt{K_2} \Rightarrow$$

$$x = \frac{10\sqrt{K_1} C - C_1 - C + C_1 \sqrt{K_2}}{\sqrt{K_2} + 10\sqrt{K_1}} \Rightarrow x = \frac{10\sqrt{K} C - C_1 - C + C_1}{1 + 10\sqrt{K}} \Rightarrow$$

$$x = \frac{10\sqrt{K} \frac{2}{\sqrt{K}+1} C - \frac{2\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} C}{1 + 10\sqrt{K}} \Rightarrow x = \frac{18\sqrt{K}}{1 + 10\sqrt{K}} C$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+]' [B^-]}{HB} \Rightarrow [H_3O^+]' = K_2 \frac{HB}{[B^-]} \Rightarrow \frac{1}{10} \sqrt{K_1 \cdot K_2} = K_2 \frac{C + C_1 - y}{C - C_1 + y} \Rightarrow$$

$$\sqrt{K_1} C - C_1 + y = 10\sqrt{K_2} C + C_1 - y \Rightarrow y\sqrt{K_1} + \sqrt{K_1} C - C_1 = 10\sqrt{K_2} C + C_1 - 10\sqrt{K_2} y \Rightarrow$$

$$y\sqrt{K_1} + 10\sqrt{K_2} y = 10\sqrt{K_2} C + C_1 - \sqrt{K_1} C + C_1 \Rightarrow y = \frac{10\sqrt{K_2} C + C_1 - \sqrt{K_1} C + C_1}{\sqrt{K_1} + 10\sqrt{K_2}} \Rightarrow$$

$$y = \frac{10\sqrt{K_2} \frac{2\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} C - \sqrt{K_1} \frac{2}{\sqrt{K}+1} C}{\sqrt{K_1} + 10\sqrt{K_2}} \Rightarrow y = \frac{18\sqrt{K_1}}{\sqrt{K_1} + 10\sqrt{K_2}} C \Rightarrow$$

$$y = \frac{18\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 10} \frac{1}{\sqrt{K} + 1} C$$

Άρα:

$$C_2 = x + y = \frac{18\sqrt{K}}{1 + 10\sqrt{K}} \frac{1}{\sqrt{K} + 1} C + \frac{18\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 10} \frac{1}{\sqrt{K} + 1} C \Rightarrow C_2 = \left( \frac{1}{1 + 10\sqrt{K}} + \frac{1}{\sqrt{K} + 10} \right) \frac{18\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} C \Rightarrow$$

$$C_2 = \left( \frac{11 + 11\sqrt{K}}{1 + 10\sqrt{K}} \frac{1}{\sqrt{K} + 10} \right) \frac{18\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} C \Rightarrow C_2 = \frac{198\sqrt{K}}{1 + 10\sqrt{K}} \frac{1}{\sqrt{K} + 10} C$$

Αν ένα διάλυμα είχε  $[HA] = [A^-] = 2C$  M, τότε:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_1 \frac{2C}{2C} \Rightarrow [H_3O^+] = K_1.$$

Αν προστεθεί NaOH  $C_3$  M, ώστε να αυξηθεί η τιμή του pH κατά μία μονάδα, άρα να γίνει:

$$[H_3O^+] = \frac{1}{10} [H_3O^+] = \frac{1}{10} K_1, \text{ θα έχουμε στη χημική ισορροπία: } [HA] = 2C - C_3, [A^-] = 2C + C_3 \text{ και:}$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{1}{10} K_1 = K_1 \frac{2C - C_3}{2C + C_3} \Rightarrow 2C + C_3 = 20C - 10C_3 \Rightarrow C_3 = \frac{18}{11} C$$

Ομοίως σε διάλυμα  $[HB] = [B^-] = 2C$  M, για να αυξηθεί η τιμή του pH κατά μία μονάδα πρέπει να προστεθεί ποσότητα NaOH ώστε να έχει συγκέντρωση  $C_3 = \frac{18}{11} C$ .

Προφανώς τα δύο τελευταία διαλύματα έχουν την ίδια ρυθμιστική ικανότητα. Όμως έχουν μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα από το αρχικό διάλυμα. Για να ισχύει το τελευταίο πρέπει να ισχύει:

$$C_3 > C_2 \Leftrightarrow \frac{18}{11} C > \frac{198\sqrt{K}}{1 + 10\sqrt{K}} \frac{1}{\sqrt{K} + 10} C \Leftrightarrow 1 + 10\sqrt{K} \sqrt{K} + 10 > 121\sqrt{K} \Leftrightarrow$$

$$\sqrt{K} + 10 + 10K + 100\sqrt{K} > 121\sqrt{K} \Leftrightarrow 10 + 10K > 20\sqrt{K} \Leftrightarrow 1 + K > 2\sqrt{K} \Leftrightarrow 1 + K - 2\sqrt{K} > 0 \Leftrightarrow \sqrt{K} - 1^2 > 0$$

Το τελευταίο ισχύει, άρα πράγματι το κάθε ένα από τα τελευταία δύο διαλύματα έχει μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα από το αρχικό διάλυμα.