

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

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

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

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

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

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

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

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 $NaOH$ $x \text{ M}$ από το HA και $y \text{ M}$ 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Άρα:

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

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

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.

Ας συζητήσουμε τώρα το θέμα των πανελλαδικών του 1998:

ΖΗΤΗΜΑ 3^ο. 1 mol NaOH αντιδρά πλήρως με 1 lt υδατικού διαλύματος που περιέχει 1 mol του οξέος HA και 1 mol ενός άλλου οξέος HB, οπότε εξουδετερώνεται το 25% της ποσότητας του οξέος HA και το 75% της ποσότητας του οξέος HB. Δίνεται η σταθερά ιοντισμού του οξέος HA $K_{HA} = 10^{-5}$.

α) Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος που προκύπτει ($[H^+] = 3 \cdot 10^{-5}$ M)

β) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του οξέος HB ($9 \cdot 10^{-5}$).

(ΣΗΜ. Οι σταθερές ιοντισμού και των δυο οξέων είναι πολύ μικρές και επομένως για την απλούστευση των υπολογισμών πρέπει να γίνουν οι απαραίτητες προσεγγίσεις. Να θεωρήσετε ότι ο όγκος του διαλύματος των ασθενών οξέων δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη του NaOH).

Απάντηση:

Μετά την αντίδραση του NaOH με τα δύο οξέα έχουμε στη Χημική ισορροπία:

$[HA] = 0,75C$, $[A^-] = 0,25C$, $[HB] = 0,25C$, $[B^-] = 0,75C$ (όπου $C = 1M$). Άρα:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{HA} \Rightarrow [H_3O^+] = K_1 \frac{HA}{[A^-]} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-5} \cdot \frac{0,75}{0,25} \Rightarrow [H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-5} M.$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][B^-]}{HB} \Rightarrow K_2 = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 0,75}{0,25} \Rightarrow K_2 = 9 \cdot 10^{-5}$$

Αν ένα διάλυμα περιείχε 2M HA και 2M A^- , τότε θα είχαμε $[H_3O^+] = K_1 = 10^{-5} M$, άρα $pH = 5$.

Η ποσότητα του NaOH, η οποία πρέπει να προστεθεί ώστε να αυξηθεί το pH κατά μία μονάδα και άρα να γίνει η $[H_3O^+] = 10^{-6}$, είναι όπως δείξαμε: $C_3 = \frac{18}{11} C = \frac{36}{11} M \cong 3,27M$.

Ομοίως αν ένα διάλυμα περιείχε 2M HB και 2M B^- , τότε θα είχαμε $[H_3O^+] = K_2 = 9 \cdot 10^{-5} M$.

Η ποσότητα του NaOH, η οποία πρέπει να προστεθεί ώστε να αυξηθεί το pH κατά μία μονάδα και άρα να γίνει η $[H_3O^+] = 9 \cdot 10^{-6} M$, είναι όπως δείξαμε: $C_3 = \frac{18}{11} C = \frac{36}{11} M \cong 3,27M$.

Τώρα στο διάλυμα που δημιουργήθηκε μετά την εξουδετέρωση του αρχικού διαλύματος που περιείχε ποσότητες και από τα δύο οξέα:

Η ποσότητα του NaOH, η οποία πρέπει να προστεθεί ώστε να αυξηθεί το pH κατά μία μονάδα και άρα να γίνει η $[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-6} M$, είναι:

$$C_2 = \frac{198\sqrt{K}}{1+10\sqrt{K}} C = \frac{198 \cdot 3}{1+10 \cdot 3} \cdot 1M = \frac{594}{182} M \cong 3,26M < 3,27M$$