

Έστω ότι η συγκέντρωση του διαλύματος του HB είναι άγνωστη, ίση με C, η συγκέντρωση του διαλύματος του NaOH είναι άγνωστη, ίση με C', οι όγκοι είναι 6V, 2V, 5V και 12V mL και τα διαλύματα που προκύπτουν έχουν pH₁ = 4, pH₂ = 5, pH₃ = 13 αντίστοιχα. Ζητούνται: α) C, C', K_a, β) η [H₃O⁺] του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (αν δοθεί: log3 ≅ 0,477, μπορεί να ζητηθεί και το pH).

α)

Με την προσθήκη είτε των 2V mL, είτε των 5 V mL του διαλύματος NaOH, αντιδρά όλη η ποσότητα της βάσης (NaOH), διότι σε περίπτωση πλήρους εξουδετέρωσης θα υπήρχε στο διάλυμα μόνο το αλάτι NaB, το οποίο δίσταται σε Na⁺ και B⁻. Όμως το B⁻ είναι βάση, οπότε θα προέκυπτε διάλυμα με pH > 7, ενώ αν περίσσευε NaOH, τότε στο διάλυμα θα υπήρχαν ποσότητες από δύο βάσεις (το B⁻ και το NaOH). Άρα δεν έχουμε φθάσει ούτε στη δεύτερη περίπτωση στο ισοδύναμο σημείο. Με την προσθήκη όμως των 12V mL του διαλύματος NaOH, αντιδρά όλη η ποσότητα του οξέος HB και περισεύει ποσότητα NaOH, διότι σε περίπτωση πλήρους εξουδετέρωσης θα υπήρχε στο διάλυμα μόνο ποσότητα του NaB, το οποίο δίσταται σε Na⁺ και B⁻, άρα η ποσότητα της ασθενούς βάσης B⁻, δε θα μπορούσε να δώσει διάλυμα με pH =13. Μάλιστα η [OH⁻] προέρχεται πρακτικά μόνο από τη διάσταση της ποσότητας του NaOH που περίσσεψε.

Έστω C η συγκέντρωση του διαλύματος HB.

$$n_{\text{HB}} = C_{\text{HB}} \cdot V_{\text{HB}} = C \text{ mol/L} \cdot 6V \cdot 10^{-3} \text{ L} = 6VC \cdot 10^{-3} \text{ mol HB}$$

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C' \text{ mol/L} \cdot 2V \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2VC' \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH, στην πρώτη περίπτωση και } 5VC' \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH στη δεύτερη περίπτωση. Έτσι με την προσθήκη των 2V mL έχουμε:}$$

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
Αρχικά	6VC · 10 ⁻³		2VC' · 10 ⁻³		-		
Αντιδρούν	2VC' · 10 ⁻³		2VC' · 10 ⁻³		-		
Παράγονται	-		-		2VC' · 10 ⁻³		
Τελικά	6VC · 10 ⁻³ - 2VC' · 10 ⁻³		0		2VC' · 10 ⁻³		

Επίσης με προσθήκη των 50 mL έχουμε:

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
Αρχικά	6VC · 10 ⁻³		5VC' · 10 ⁻³		-		
Αντιδρούν	5V · 10 ⁻³		5VC' · 10 ⁻³		-		
Παράγονται	-		-		5VC' · 10 ⁻³		
Τελικά	6VC · 10 ⁻³ - 5VC' · 10 ⁻³		0		5VC' · 10 ⁻³		

Όγκος των διαλυμάτων που προκύπτουν μετά την προσθήκη των 2V mL και 5V mL διαλύματος NaOH είναι: V₁ = 8V · 10⁻³ L και V₂ = 11V · 10⁻³ L. Άρα οι συγκεντρώσεις σε καθένα από αυτά είναι αντίστοιχα:

$$[\text{HB}] = (6VC \cdot 10^{-3} - 2VC' \cdot 10^{-3}) \text{ mol} / (8V \cdot 10^{-3} \text{ L}) = (3C - C')/4 \text{ M, } [\text{NaB}] = 2VC' \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (8V \cdot 10^{-3} \text{ L}) = C'/4 \text{ M στο } 1^{\circ} \text{ και}$$

$$[\text{HB}] = (6VC \cdot 10^{-3} - 5VC' \cdot 10^{-3}) \text{ mol} / (11V \cdot 10^{-3} \text{ L}) = (6C - 5C')/11 \text{ M, } [\text{NaB}] = 5VC' \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (11V \cdot 10^{-3} \text{ L}) = 5C'/11 \text{ M στο } 2^{\circ} \text{ διάλυμα.}$$

Σύμφωνα με την εκφώνηση, επειδή ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις, χρησιμοποιούμε την εξίσωση Henderson – Hasselbalch και στις δύο περιπτώσεις (αφού και στις δύο περιπτώσεις προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ποσότητα από το ασθενές μονοβασικό οξύ HB και ποσότητα από το αλάτι του NaB, που είναι

παρασκευασμένο με την ισχυρή βάση NaOH): $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$

$$4 = \text{p}K_a + \log \frac{C'/4}{(3C - C')/4} \Rightarrow 4 = \text{p}K_a + \log \frac{C'}{(3C - C')} \quad (1)$$

$$5 = \text{p}K_a + \log \frac{5C'/11}{(6C - 5C')/11} \Rightarrow 5 = \text{p}K_a + \log \frac{5C'}{(6C - 5C')} \quad (2)$$

$$(2) - (1): 1 = \log \frac{5C'}{(6C - 5C')} - \log \frac{C'}{(3C - C')} \Rightarrow \log \frac{5C'}{(6C - 5C')} = 1 = \log 10 \Rightarrow \frac{5C'}{(6C - 5C')} = \frac{C'}{(3C - C')} \Rightarrow \frac{5C'}{(6C - 5C')} = 10^2 \Rightarrow$$

$$3C - C' = 2(6C - 5C') \Rightarrow 3C - C' = 12C - 10C' \Rightarrow 19C' = 9C \Rightarrow C' = C \quad (3) \Rightarrow$$

$$(1), (3) \Rightarrow 4 = \text{p}K_a + \log \frac{C}{(3C - C)} \Rightarrow 4 = \text{p}K_a + \log \frac{1}{2} \Rightarrow 4 = \text{p}K_a - \log \frac{1}{2} \Rightarrow \text{p}K_a = 4 + \log 2 \Rightarrow$$

$$\text{p}K_a = \log 10^4 + \log 2 \Rightarrow \text{p}K_a = \log(2 \cdot 10^4) \Rightarrow -\log K_a = \log(2 \cdot 10^4) \Rightarrow \log K_a = -\log(2 \cdot 10^4) \Rightarrow$$

$$\log K_a = \log(2 \cdot 10^4)^{-1} \Rightarrow K_a = (2 \cdot 10^4)^{-1} \Rightarrow \text{p}K_a = \log(2 \cdot 10^4) \Rightarrow -\log K_a = \log(2 \cdot 10^4) \Rightarrow$$

$$\log K_a = -\log(2 \cdot 10^4) \Rightarrow \log K_a = \log(2 \cdot 10^4)^{-1} \Rightarrow K_a = (2 \cdot 10^4)^{-1} \Rightarrow$$

$$K_a = 2^{-1} \cdot 10^{-4} \Rightarrow K_a = \frac{1}{2} \cdot 10^{-4} \Rightarrow K_a = 0,5 \cdot 10^{-4} \Rightarrow K_a = 5 \cdot 10^{-5}$$

Βεβαίως η εύρεση της σταθεράς K_a γίνεται πιο εύκολα ως εξής:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]} = \frac{10^{-4} \cdot \frac{C}{4}}{\frac{3C - C}{2}} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5}.$$

Έλεγχος της ορθότητας των παραδοχών:

Πρέπει: $[HB] = C/2 \text{ M} \gg 10^{-4} \text{ M}$, $[NaB] = C/4 \text{ M} \gg 10^{-4} \text{ M}$ στο 1^ο και διάλυμα και

$[HB] = C/11 \text{ M} \gg 10^{-5} \text{ M}$, $[NaB] = 5C/11 \text{ M} \gg 10^{-5} \text{ M}$, στο 2^ο διάλυμα.

Πρέπει να δοθεί $C \geq 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ για να ισχύουν οι παραδοχές.

Με την προσθήκη των 12V mL του διαλύματος NaOH έχουμε:

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
Αρχικά	$6VC \cdot 10^{-3}$		$12VC \cdot 10^{-3}$		-		
Αντιδρούν	$6VC \cdot 10^{-3}$		$12VC \cdot 10^{-3}$		-		
Παράγονται	-		-		$6VC \cdot 10^{-3}$		
Τελικά	0		$12VC \cdot 10^{-3} - 6VC \cdot 10^{-3}$		$6VC \cdot 10^{-3}$		

Ο όγκος τελικού διαλύματος είναι: $V_3 = 6V \cdot 10^{-3} \text{ L} + 12V \cdot 10^{-3} \text{ L} = 18V \cdot 10^{-3} \text{ L}$, άρα οι συγκεντρώσεις τους είναι: $[NaOH]_3 = [NaB]_3 = 6VC \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 18V \cdot 10^{-3} \text{ L} = C/3 \text{ mol/L}$.

Σύμφωνα με την εκφώνηση, επειδή ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η $[OH^-]$ του διαλύματος προέρχεται πρακτικά μόνο από τη διάσταση του NaOH (που είναι ισχυρή βάση), ενώ αμελείται η $[OH^-]$, που προέρχεται από τον ιοντισμό (υδρόλυση) της B^- (που είναι ασθενής βάση), πόσο μάλλον αυτή που προέρχεται από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Άρα:

C (mol/L)	NaOH	→	Na ⁺	+	OH ⁻
Αρχική	$C/3$		-		-
Δίσταται	$C/3$		-		-
Παράγονται	-		$C/3$		$C/3$
Τελικές C	0		$C/3$		$C/3$

Είναι: $\text{pH}_3 = 13$, άρα: $\text{pOH}_3 = 1$, δηλαδή $[OH^-]_3 = 10^{-1} \text{ mol/L}$, οπότε: $C/3 = 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow C = 0,3 \text{ M}$.

Επίσης: $[NaB]_3 = 0,1 \text{ M}$

Βέβαια γίνονται και η διάσταση του NaB και στη συνέχεια το B^- αντιδρά (υδρολύεται) με το νερό ως εξής:

C (mol/L)	NaB	→	Na ⁺	+	B ⁻
Αρχική	0,1		-		-
Δίσταται	0,1		-		-
Παράγονται	-		0,1		0,1
Τελικές C	0		0,1		0,1

C (mol/L)	B ⁻	+	H ₂ O	⇌	HB	+	OH ⁻
Αρχική	0,1				-		-
Ιοντίζεται	-x				-		-
Παράγονται	-				x		x
Τελικές	0,1 - x				x		x

$$\text{Είναι: } K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{x \cdot (0,1+x)}{(0,1-x)} \approx \frac{x \cdot 0,1}{0,1} = x \Rightarrow x = 2 \cdot 10^{-10} \ll 10^{-1}, 10^{-1}.$$

Παρατηρούμε ότι πράγματι ισχύουν οι παραδοχές. Άρα σωστά θεωρήθηκε ότι η $[OH^-]$ του διαλύματος προέρχεται πρακτικά μόνο από τη διάσταση του NaOH.

β)

Στο Ισοδύναμο Σημείο επειδή η στοιχειομετρία της αντίδρασης δηλώνει ότι αντιδρούν 1 mol NaOH με 1 mol HB, επομένως θα αντιδρούν ίσα mol NaOH και HB: $n_{NaOH} = n_{HB}$, οπότε: $C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = C_{HB} \cdot V_{HB}$, άρα: $0,3 \cdot V_{NaOH} \cdot 10^{-3} = 0,3 \cdot V_{HB} \cdot 10^{-3}$, δηλαδή: $V_{NaOH} = V_{HB} = 6V$. Θεωρούμε ότι με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων δε μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος, οπότε στο τελικό διάλυμα ο όγκος είναι:

$V_{\text{τελ}} = V_{NaOH} + V_{HB} = 12 V \cdot 10^{-3}$, άρα η συγκέντρωση της μοναδικής διαλυμένης ουσίας NaB είναι:

$$C_{NaB} = 0,3 \cdot 6V \cdot 10^{-3} \text{ mol} / (12 V \cdot 10^{-3} \text{ L}) = 0,15 \text{ M} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}.$$

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
Αρχικά	$1,8V \cdot 10^{-3}$		$1,8V \cdot 10^{-3}$		-		
Αντιδρούν	$1,8V \cdot 10^{-3}$		$1,8V \cdot 10^{-3}$		-		
Παράγονται	-		-		$1,8 V \cdot 10^{-3}$		
Τελικά	0		0		$1,8 V \cdot 10^{-3}$		

C (mol/L)	NaB	→	Na ⁺	+	B ⁻
Αρχική	0,15		-		-
Δίσταται	0,15		-		-
Παράγονται	-		0,15		0,15
Τελικές C	0		0,15		0,15

C (mol/L)	B ⁻	+	H ₂ O	⇌	HB	+	OH ⁻
Αρχική	0,15				-		-
Ιοντίζεται	-x				-		-
Παράγονται	-				x		x
Τελικές	$0,15 - x$				x		x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10} = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} = \frac{x \cdot x}{(0,15-x)} \approx \frac{x^2}{0,15} \Rightarrow \frac{x^2}{0,15} = 2 \cdot 10^{-10} \Rightarrow$$

$$x^2 = 0,3 \cdot 10^{-10} \Rightarrow x = \sqrt{0,3} \cdot 10^{-5} \cong 0,548 \cdot 10^{-5} = 5,48 \cdot 10^{-6} \ll 0,15 \Rightarrow [OH^-] = 5,48 \cdot 10^{-6} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{5,48 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{0,3} \cdot 10^{-5}} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-9}}{\sqrt{0,3}} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-9}}{\sqrt{0,3}}$$

$$pH = -\log \frac{10^{-9}}{\sqrt{0,3}} \Rightarrow pH = 9 + \log \sqrt{0,3} \Rightarrow pH = 9 + \frac{1}{2} \log 0,3 \Rightarrow pH = 9 + \frac{1}{2} \log \frac{3}{10} \Rightarrow pH = 9 + \frac{1}{2} \log 3 - \frac{1}{2} \log 10$$

$$\Rightarrow pH \cong 9 + \frac{1}{2} \cdot 0,477 - \frac{1}{2} \Rightarrow pH \cong 8,5 + 0,2385 \Rightarrow pH \cong 8,7385 \Rightarrow pH \cong 8,74$$

Σημείωση: Θα μπορούσε (για ευκολία στις πράξεις) να δοθεί: $\log \sqrt{3} \cong 0,2385$.