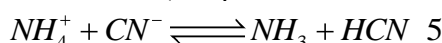


Με πρόσθεση κατά μέλη των (2), (3) και (4) προκύπτει:



$$K_{NH_4^+} = \frac{NH_3 [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_{NH_3}} \quad 6, \quad K_{CN^-} = \frac{HCN [OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_{HCN}} \quad 7, \quad K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad 8$$

Έστω ότι: $K_{NH_3} = 10^{-5}$, αντί $K_{NH_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ και $K_{HCN} = 5 \cdot 10^{-10}$ αντί $K_{HCN} = 4,8 \cdot 10^{-10}$, οπότε η σταθερά της (5) είναι ίση με 1:

$$K = \frac{NH_3 [HCN]}{[NH_4^+][CN^-]} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][CN^-][H_3O^+]} = \frac{K_w}{K_{NH_3} \cdot K_{HCN}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-10}} = 2$$

Στο αρχικό διάλυμα υπήρχε NH_4CN με συγκέντρωση: $C = 0,2 \text{ M}$.

Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε αμμωνία με συγκέντρωση $C' = 0,1 \text{ M}$.

Έστω ότι αντιδρά ποσότητα από το NH_4^+ που έχει συγκέντρωση $x \text{ M}$. Τότε θα αντιδράσει ίση ποσότητα του CN^- και θα παραχθεί ίση ποσότητα από την NH_3 και το HCN .

Περιορισμός για το x : $0 < x < 0,2$

Έτσι στη χημική ισορροπία έχουμε:

$$[NH_4^+] = [CN^-] = 0,2 - x \text{ M}, \quad NH_3 = 0,1 + x \text{ M} \quad \text{και} \quad HCN = x \text{ M}. \quad \text{Άρα:}$$

$$K = \frac{0,1 + x}{0,2 - x} \cdot \frac{x}{0,2 - x} = 2 \Rightarrow 0,1x + x^2 = 2(0,04 - 0,4x + x^2) \Rightarrow 0,1x + x^2 = 0,08 - 0,8x + 2x^2 \Rightarrow$$

$$x^2 - 0,9x + 0,08 = 0 \Rightarrow x_1 = 0,1, x_2 = 0,8 \text{ (απορρίπτεται)}, \quad \text{άρα } x = 0,1 \text{ M}.$$

Έτσι στη Χ.Ι. έχουμε $[NH_4^+] = [CN^-] = 0,1 \text{ M}$ και όχι $0,2 \text{ M}$ όπως θα βρίσκαμε αν δε κάναμε την (5), αλλά και $NH_3 = 0,2 \text{ M}$ και όχι $0,1 \text{ M}$ (αν δε κάναμε την (5)). Επίσης: $HCN = 0,1 \text{ M}$.

Έτσι:

$$K_{HCN} = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{HCN} \Rightarrow [H_3O^+] = K_{HCN} \frac{HCN}{[CN^-]} \Rightarrow [H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-10} \frac{0,1}{0,1} \text{ M} \Rightarrow [H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ M}.$$

Επίσης στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε αν χρησιμοποιήσουμε τη σταθερά ιοντισμού της αμμωνίας:

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{NH_3} \Rightarrow [OH^-] = K_{NH_3} \frac{NH_3}{[NH_4^+]} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \frac{0,2}{0,1} \text{ M} \Rightarrow [OH^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ M}.$$

Αν δεν κάναμε την (5), τότε θα βρίσκαμε:

$$K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{NH_3} \Rightarrow [OH^-] = K_{NH_3} \frac{NH_3}{[NH_4^+]} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \frac{0,1}{0,2} \text{ M} \Rightarrow [OH^-] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-9} \text{ M}, \quad \text{αντί του σωστού } [H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ M} \text{ (4 φορές μεγαλύτερο)}.$$

Άρα:

$$K_{HCN} = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{HCN} \Rightarrow HCN = \frac{[CN^-][H_3O^+]}{K_{HCN}} \Rightarrow HCN = \frac{0,2 \cdot 2 \cdot 10^{-9}}{5 \cdot 10^{-10}} \Rightarrow HCN = 0,8 \text{ M} \quad \text{αντί του}$$

σωστού $0,1 \text{ M}$. Βέβαια δεν μπορεί να προκύψει $HCN \geq 0,2 \text{ M}$. Οδηγούμαστε έτσι σε τραγελαφικά αποτελέσματα.

Το γεγονός ότι έχουμε ίδια αποτελέσματα στην περίπτωση του $HCOONH_4$ του CH_3COONH_4 και σε πλήθος άλλα άλατα οφείλεται ότι δε γίνεται πρακτικά η (5), οπότε δε μεταβάλλονται οι αρχικές συγκεντρώσεις των ουσιών. Άρα ισχύουν οι προσεγγίσεις του Λυκείου. Στην περίπτωση αυτή δε χρειάζεται να κάνουμε αναλυτικά τους ιοντισμούς και τις διαστάσεις (εμείς όχι οι μαθητές), για να τελειώνουμε μία ώρα αρχύτερα. Αυτό έκανα στις προηγούμενες καταχωρίσεις μου (και θα εξακολουθήσω να κάνω, αφού πραγματευόμαστε τέτοιες εξεζητημένες περιπτώσεις!).

Καλή συνέχεια.