

Σε δ/μα όγκου $V = 2 \text{ L}$ που περιέχει NH_4A με συγκέντρωση $0,2 \text{ M}$, προσθέτω – χωρίς μεταβολή όγκου – $0,2 \text{ mol NH}_3$.

1. Να βρεθεί το pH του τελικού δ/τος.
2. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο τελικό δ/μα.
3. Να βρεθεί το πλήθος mol HA στο τελικό διάλυμα.

Δίνεται : $K_w = 10^{-14}$, για το οξύ HA : $K_a = 10^{-4}$, για την NH_3 : $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$

[$9 - 8 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$]

Η ίδια άσκηση διατυπωμένη αντίστροφα (και πιο δύσκολη)

Ένα διάλυμα HCOOH έχει συγκέντρωση $0,1 \text{ M}$ και όγκο 1 L .

i. Πόσα mol NH_3 πρέπει να προσθέσω – χωρίς μεταβολή όγκου – ώστε να προκύψει διάλυμα με $\text{pH}=5$;

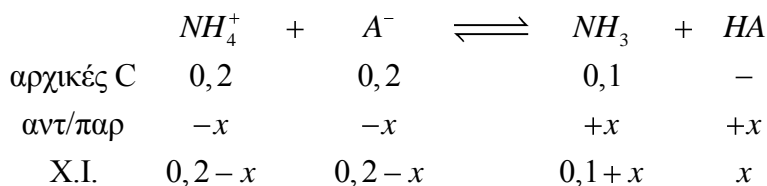
ii. Πόσα mol NH_3 περιέχει το τελικό διάλυμα

iii. Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο τελικό διάλυμα;

Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού : $K_{\text{HCOOH}}=K_{\text{NH}_3}=10^{-5}$

[$0,05 \text{ mol} - 5 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$]

1^η άσκηση:



$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HA}]}{[\text{NH}_4^+][\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-][\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_b \text{ NH}_3 K_a \text{ HA}} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-6} \ll 1$$

Άρα πρακτικά η αντίδραση δε γίνεται ($x \approx 0$). Επίσης επειδή όλες οι σταθερές των ιοντισμών και των «υδρολύσεων» έχουν μικρές τιμές, οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι όλες και τελικές.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{0,2} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pOH} = 5 \Rightarrow \text{pH} = 9$$

$$K_a \text{ HA} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow \text{HA} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a \text{ HA}} \Rightarrow \text{HA} = \frac{0,2 \cdot 10^{-9}}{10^{-4}} \Rightarrow \text{HA} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M} \text{ ή } 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol HA.}$$

Τα υδροξείδια προέρχονται και από τον ιοντισμό της αμμωνίας και από την «υδρόλυση» του A^- . Από την «υδρόλυση» του A^- προέρχονται ίσα υδροξείδια με τα HA, άρα τα υδροξείδια που προέρχονται από τον ιοντισμό της αμμωνίας είναι: $10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ M} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ και ο βαθμός ιοντισμού της είναι:

$$a = \frac{8 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 8 \cdot 10^{-5}.$$

2^η άσκηση: (Θα χρησιμοποιήσουμε το CH₃COOH, διότι αυτό έχει σταθερά περίπου 10⁻⁵)

Έστω ότι έχουμε πλήρη εξουδετέρωση: $NH_3 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONH_4$. Στην περίπτωση της πλήρους εξουδετέρωσης, το σχηματιζόμενο αλάτι δίσταται πλήρως:

$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$ και το κάθε ιόν «υδρολύεται». Βέβαια ακολουθεί και τρίτη αντίδραση: η αλληλοδέσμευση των οξονίων με τα υδροξείδια. Πρακτικά προκύπτει η ακόλουθη αντίδραση: $NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons NH_3 + CH_3COOH$ (μετά από πρόσθεση των τριών αντιδράσεων, όπως έχουμε αποδείξει σε άλλο θέμα). Επίσης είχαμε αποδείξει, ότι

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{K_b}} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{10^{-5} \cdot 10^{-14}}{10^{-5}}} = 10^{-7} M \neq 10^{-5} M, \text{ άρα δεν έχουμε πλήρη εξουδετέρωση.}$$

Μάλιστα επειδή $10^{-7} M < 10^{-5} M$, πρέπει να περισσέψει ποσότητα από το οξύ (ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση των οξονίων).

	NH_3	+	CH_3COOH	\longrightarrow	CH_3COONH_4
αρχικές C	ω		0,1		-
αντ/παρ	-x		-x		+x
X.I.	$\omega - x$		0,1 - x		x

όπου: $\omega \approx x$. (με $\omega > x$)

Βέβαια το αλάτι δίσταται πλήρως: $CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$.

Όπως αποδείξαμε στην προηγούμενη άσκηση όλες οι συγκεντρώσεις παραμένουν σταθερές. Άρα:

$$K_{a \text{ } CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\omega \cdot 10^{-5}}{0,1 - \omega} \Rightarrow 0,1 - \omega = \omega \Rightarrow \omega = 0,05 M, \text{ άρα πρέπει να}$$

προσθέσουμε 0,05 mol αμμωνίας.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_3] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{K_b} \Rightarrow [NH_3] = \frac{0,05 \cdot 10^{-9}}{10^{-5}} \Rightarrow [NH_3] = 5 \cdot 10^{-6} M$$

Το αμμώνιο είναι πολύ πιο ασθενές οξύ από το οξικό οξύ, άρα τα οξόνια προέρχονται πρακτικά μόνο από τον ιοντισμό του οξικού οξέος:

$$a = \frac{10^{-5}}{0,1} = 10^{-4}$$