

ΧΗΜΕΙΑ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΣΠΟΥΔΩΝ ΥΓΕΙΑΣ**ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΩΝ**

1° Διαθέτουμε διάλυμα Δ1 χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) συγκέντρωσης 1M και $\text{pH}=4,5$.

(α) Να υπολογίσετε την σταθερά ιοντισμού K_b της αμμωνίας (NH_3).

(β) Να υπολογίσετε τον αριθμό των mol υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) που πρέπει να προστεθεί σε 400mL διαλύματος Δ1 (χωρίς αλλαγή του όγκου του διαλύματος) ούτως ώστε να παρασκευαστεί Ρυθμιστικό Διάλυμα Δ2 με $\text{pH}=9$.

(γ) Όγκος 200mL από το διάλυμα Δ2 αναμιγνύεται με 800mL νερό οπότε παρασκευάζεται το διάλυμα Δ3. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ3.

(δ) Η υπόλοιπη ποσότητα του διαλύματος Δ2 αναμιγνύεται με 200mL ενός υδατικού διαλύματος υδροχλωρίου (HCl) συγκέντρωσης 0,25M. Ποια θα είναι η συγκέντρωση των οξωνίων ($[\text{H}_3\text{O}^+]$) στο τελικό διάλυμα Δ4;

Δίνονται $\theta=25^\circ\text{C}$ & $K_w=10^{-14}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ**(α)**

Δ1: $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^- \rightarrow \text{pH}=4,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-4,5}$

M	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
ΑΡΧΙΚΑ	1		
ΙΟΝΤ. ΙΣΟΡΡ.	1-X		X X

Όπου $X=[\text{H}_3\text{O}^+]$ ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

$K_{a(\text{NH}_4^+)} = X^2/1 \Rightarrow K_{a(\text{NH}_4^+)} = (10^{-4,5})^2 = 10^{-9}$ & η συζυγής αυτού NH_3 θα έχει $K_{b(\text{NH}_3)} = 10^{-14}/10^{-9} = 10^{-5}$

(β)

Δ1+στερεό $\text{NaOH}=\Delta 2$

Για να παρασκευάσω Ρ. Δ. με $\text{pH}=9$ θα πρέπει να υπάρχουν σε αυτό βάση και το συζυγές οξύ της.

Δηλαδή θα πρέπει να αντιδράσουν έτσι ώστε να παραχθεί αμμωνία και να περισσέψει και ποσότητα άλατος (που «κρύβει» το συζυγές οξύ της αμμωνίας NH_4^+).

Έστω μ τα mol NaOH και $C=n/V \Leftrightarrow n=CV \Leftrightarrow n_{(\text{NH}_4\text{Cl})}=1\text{M}\cdot 0,4\text{L}=0,4 \text{ mol}$ αλάτι

mol	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH}$	$\rightarrow$	$\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
ΑΡΧΙΚΑ	0,4 μ		
ΤΕΛΙΚΑ	0,4-μ -		μ μ μ

Από τα προϊόντα ΜΟΝΟΝ η αμμωνία αντιδρά με το νερό στο διάλυμα Δ2.

1ος τρόπος (δύσκολος): Υπολογίζω συγκεντρώσεις: $C_{\text{βάσης}}=\mu/0,4$ & $C_{\text{οξέος}}=C_{\text{άλατος}}=(0,4-\mu)/0,4$

M	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
ΑΡΧΙΚΑ	$\mu/0,4$		$(0,4-\mu)/0,4$
ΙΟΝΤ. ΙΣΟΠΡ.	$(\mu/0,4)-\psi$		$\{(0,4-\mu)/0,4\}+\psi$ ψ

Με δεδομένο ότι το $\psi = [\text{OH}^-]$ και γνωρίζοντας από την τιμή του $\text{pH}=9$ ότι $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}$, $\psi = [\text{OH}^-] = 10^{-5}$

Μετά τις γνωστές προσεγγίσεις $K_{\text{b}(\text{NH}_3)} = \{(0,4-\mu)/0,4\} \times \psi / (\mu/0,4) - \psi \Leftrightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \times (0,4-\mu)/\mu$

Οπότε $2\mu = 0,4 \Rightarrow \mu = 0,2 \text{ mol NaOH}$.

2ος τρόπος (ΣΥΝΙΣΤΑΤΑΙ): Η. Η. $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{a}} \times (C_{\text{οξ}}/C_{\text{β}}) \Leftrightarrow 10^{-9} = 10^{-9} \times (0,4-\mu)/\mu$ ή
 $[\text{OH}^-] = K_{\text{b}} \times (C_{\text{β}}/C_{\text{οξ}}) \Leftrightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \times \mu/(0,4-\mu)$

και στις δύο περιπτώσεις $\mu = 0,2 \text{ mol NaOH}$

(Υ) Αφού το Δ2 είναι Ρ.Δ. η μικρή σχετικά αραιώση (από 0,2L σε 1L) δεν θα αλλάξει το pH.

Μπορούμε εύκολα να ξανα-υπολογίσουμε νέες συγκεντρώσεις μετά την αραιώση και να επαναλάβουμε το προηγούμενο πινακάκι υπολογίζοντας με τον 1^ο τρόπο το pOH και έπειτα το pH.

(Δ) Η υπόλοιπη ποσότητα του διαλύματος Δ2 είναι $400-200 = 200\text{mL}$.

Αναμιγνύουμε 200mL Δ2 με 200mL HCl.

Δ2: περιέχει 0,5M NH_3 και 0,5M NH_4^+ σε $V=0,2\text{L} \Rightarrow 0,10\text{mol } \text{NH}_3$ & $0,10\text{mol } \text{NH}_4^+$ (ή NH_4Cl)

Διάλυμα HCl: 0,25M σε $V=0,2\text{L} \Rightarrow 0,05\text{mol HCl}$ &

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ:

mol	$\text{NH}_3 + \text{HCl}$	$\rightarrow$	NH_4Cl
ΑΡΧΙΚΑ	0,10 0,05		
ΤΕΛΙΚΑ	0,05 -		0,05

Στο τελικό διάλυμα Δ4 (με όγκο $V_4=0,2+0,2=0,4\text{L}$) θα υπάρχουν

$0,05\text{mol } \text{NH}_3$ & $0,05+0,10=0,15 \text{ mol } \text{NH}_4^+$ (ή NH_4Cl)

Υπολογίζω τις νέες συγκεντρώσεις: $C_{\text{βάσης}}=0,05/0,40$ & $C_{\text{οξέος}}=C_{\text{άλατος}}=0,15/0,40$

M	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
ΑΡΧΙΚΑ	5/40		15/40
ΙΟΝΤ. ΙΣΟΠΡ.	$(5/40)-w$		$(15/40)+w$ w

$K_{\text{b}} = \{(15/40)+w\} \times w / \{(5/40)-w\}$

$10^{-5} = (15/40)w / (5/40) \Leftrightarrow 10^{-5} = 15w/5 = 3w \Leftrightarrow w = [\text{OH}^-] = 10^{-5}/3$

Οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{w}} / [\text{OH}^-] \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \times 10^{-9}$

2° Δίνονται τα υδατικά διαλύματα Δ1: ασθενές οξύ HA με $C_1 = 0,25M$
 Δ2: υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) $C_2 = 0,50M$

(α) i. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε τα δύο διαλύματα ώστε να παρασκευάσουμε ένα Ρυθμιστικό διάλυμα Δ3 με $pH=4$;

ii. Ποιος θα είναι ο βαθμός ιοντισμού (α_{HA}) του οξέος στο διάλυμα Δ3;

(β) Πόσα mol NaOH πρέπει να προστεθούν σε 1,1L του Δ3 (χωρίς μεταβολή του όγκου του) ώστε να μεταβληθεί το pH του κατά μία μονάδα;

Δίνονται $\theta=25^\circ C$ & $K_w=10^{-14}$ και για το HA $K_a=10^{-4}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

(α)

i. Ψάχνουμε το V_1/V_2 όπου V_1 : όγκος Δ1 (οξύ HA) και V_2 : όγκος Δ2 (βάση NaOH)

Το Δ3 μας ΔΙΝΕΤΑΙ ότι θα είναι Ρυθμιστικό. Επίσης θα πρέπει να έχει $pH=4$ δηλαδή $O\Xi I N O$ P. Δ. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να περιέχει το οξύ HA και το αλάτι NaA (δηλαδή τη συζυγή βάση A^-).

Επομένως κατά την αντίδραση εξουδετέρωσης ανάμεσα στο HA & NaOH στο Δ3 θα πρέπει να περισσέψει HA, να καταναλωθεί όλο το NaOH και να παρασκευαστεί NaA τόσο όσο χρειάζεται για το P. Δ. με $pH=4$.

Θα εφαρμόσουμε την εξίσωση H. H. : $[H_3O^+] = K_a (C_{ox}/C_b) \dots (1)$

από την οποία ήδη γνωρίζουμε την $[H_3O^+]$ από το pH και την K_a . Μένει να υπολογίσουμε τις C_{ox} και C_b στο Δ3 μετά την αντίδραση εξουδετέρωσης.

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
ΑΡΧΙΚΑ	$C_1 \times V_1 (=0,25 \times V_1)$		$C_2 \times V_2 (=0,50 \times V_2)$				
ΤΕΛΙΚΑ	$(0,25 \times V_1) - (0,50 \times V_2)$		–		$(0,50 \times V_2)$		

Οι συγκεντρώσεις στο Δ3 είναι: **$C = \text{mol} / V_3$** όπου $V_3 = (V_1 + V_2)$

$C_{ox} = (0,25 \times V_1) - (0,50 \times V_2) / (V_1 + V_2)$ και $C_b = (0,50 \times V_2) / (V_1 + V_2)$

Από την (1) $\rightarrow 10^{-4} = 10^{-4} \times \{(0,25 \times V_1) - (0,50 \times V_2) / (V_1 + V_2)\} / \{(0,50 \times V_2) / (V_1 + V_2)\} \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow \{(0,25 \times V_1) - (0,50 \times V_2) / (V_1 + V_2)\} = \{(0,50 \times V_2) / (V_1 + V_2)\} \Leftrightarrow C_{ox} = C_b \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow (0,25 \times V_1) - (0,50 \times V_2) = (0,50 \times V_2) \Leftrightarrow 0,25 \times (V_1 / V_2) - 0,50 = 0,50 \Leftrightarrow \mathbf{(V_1 / V_2) = 1 / 0,25 = 4}$

ii. Ψάχνουμε το $a = x / C_{HA}$ στο Δ3, όπου $x = [H_3O^+]$ & $C_{HA} = (0,25 \times V_1) - (0,50 \times V_2) / (V_1 + V_2) =$ (διαιρούμε αριθμ. & παρονομ. με V_2) οπότε $C_{HA} = (4 \times 0,25 - 0,50) / (4 + 1) = 0,50 / 5 = 0,10M$ ($C_{ox} = C_b = 0,1M$)

$a = 10^{-4} / 0,10 \Leftrightarrow a = 10^{-3}$.

(β)

Μεταβολή του ρυθμιστικού διαλύματος Δ3 με ΟΞΙΝΟ $pH=4$ κατά 1 μονάδα με προσθήκη βάσης, σημαίνει κατανάλωση κάποιας ποσότητας του οξέος σε αυτό και επομένως δημιουργία ενός τελικού διαλύματος με $pH= 4+1= 5$, άρα λιγότερο όξινο, αλλά όξινο!

Επομένως θα πρέπει να συνεχίσει να υπάρχει το HA και φυσικά θα παραχθεί ποσότητα αλατιού NaA (η οποία θα προστεθεί στην ΗΔΗ ΥΠΑΡΧΟΥΣΑ στο Δ3).

Να θυμηθούμε ότι στο Δ3, $C_{\alpha} = C_{\beta} = 0,1M$ και παίρνουμε 1,1L από αυτό.

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
ΑΡΧΙΚΑ	0,1M×1,1L		y		0,1		
ΤΕΛΙΚΑ	0,11-y		-		0,1+y (λόγω ΕΚΙ)		

Εδώ θα πρέπει να πούμε ότι το τελικό αυτό διάλυμα που περιέχει το οξύ και το αλάτι (συζυγής βάση του οξέος) ΔΕΝ ΕΙΝΑΙ Ρ. Δ. διότι άλλαξε το pH κατά μία μονάδα.

M	HA	+	H ₂ O	⇌	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
ΑΡΧΙΚΑ	(0,11-y) / 1,1				(0,1+y) / 1,1		
ΙΟΝΤ. ΙΣΟΠ.	{(0,11-y) / 1,1}-X				{(0,1+y) / 1,1}+X		X

$K_{a(HA)} = X \times [\{ (0,1+y) / 1,1 \} + X] / [\{ (0,11-y) / 1,1 \} - X]$. Όπου $X=10^{-5}$ (από το $pH=5$).

Πρέπει να ισχύουν οι προσεγγίσεις οπότε η παράσταση γίνεται με $K_{a(HA)} = 10^{-4}$:

$$10^{-4} = 10^{-5} \times [(0,1+y) / 1,1] / [(0,11-y) / 1,1] \Leftrightarrow 1,1-10y = 0,10+y \Leftrightarrow 11y = 1,1-0,1 \Leftrightarrow$$

$$y = 1/11 \text{ mol} \Leftrightarrow \mathbf{y = 0,09 \text{ mol NaOH}}$$

ελέγχουμε για $a < 0,1$. $a = 10^{-5} / (0,11-0,09 / 1,1) < 0,1$ ΟΚ