

15.4 Υποθέστε ότι έχετε 557 mL πυκνά διαλύματος HCl 0,0300M Εφ.32
 και θέλετε να παρουσιάσετε ένα διάλυμα HCl που να έχει pH=1,831.
 Ποιος είναι ο μέγιστος όγκος διαλύματος (σε λίτρα) που μπορείτε να παρουσιάσετε;

Για το διάλυμα που θα παρουσιάσει η $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1,831} \Rightarrow$
 $\Rightarrow [H_3O^+] = 0,014757 M$ η οποία είναι ίση με την $[HCl]$ αφού
 το HCl είναι ισχυρό οξύ

Με βάση τον νόμο της αραιώσεως: $M_1 V_1 = M_2 V_2 \Rightarrow$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{M_1 \cdot V_1}{M_2} = \frac{(557 \text{ mL}) (0,0300 M)}{(0,014757 M)} = 1132,3 \text{ mL} = 1,1323 \text{ L} = 1,13 \text{ L}$$

15.5 Ένα διάλυμα περιέχει 4,25 g αμμωνίας ανά 250,0 mL διαλύματος.
 Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 25°C δείχνουν ότι το
 0,42% της αμμωνίας έχει αντιδράσει με το νερό. Γράψτε την
 εξίσωση για αυτή την αντίδραση και υπολογίστε το pH του διαλύματος.
 (Δίνεται $M. NH_3 = 17,03 \text{ amu}$)

Η αντίδραση της NH_3 με το H_2O είναι:



Η αρχική συγκέντρωση της NH_3 είναι: $4,25 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17,03 \text{ g } NH_3} = 0,24956 \text{ mol}$
 $\frac{0,24956 \text{ mol}}{0,2500 \text{ L}} = 0,9982 \text{ M}$

Αφού έχει αντιδράσει μόνο το 0,42% συμπληρώνεται ότι

$$\text{η } [OH^-] = 0,9982 \text{ M} \times \frac{0,42}{100} = 0,00419 \text{ M}$$

$$\text{Άρα } pOH = -\log(0,00419) = 2,378$$

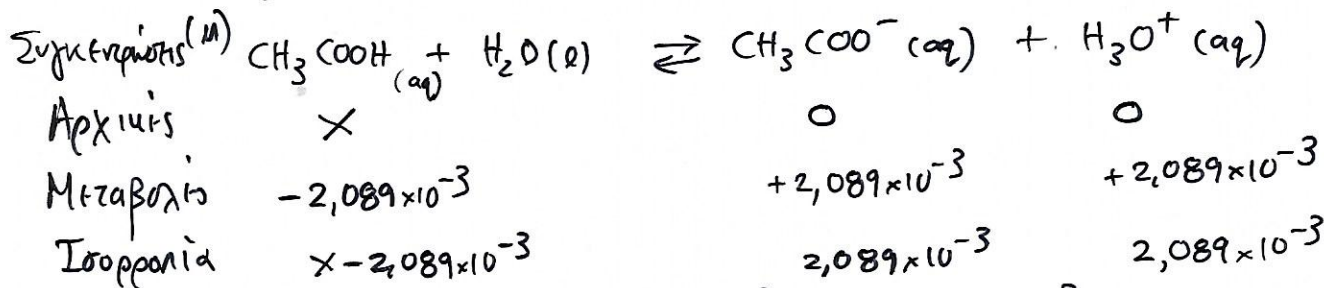
$$pH = 14,00 - pOH = 14,00 - 2,378 = 11,622 = 11,62$$

Εφαρμογές Κεφαλαίου 16

16.1 Σε κάποιο ράφι εργαστηρίου υπάρχει διάλυμα οξιδιού οξέος (CH₃COOH) άγνωστη συγκέντρωσης. Το pH του βρέθηκε ίσο με 2,68. Πόση είναι η συγκέντρωση των οξιδιού οξέος; Δίνεται η K_a = 1,7 × 10⁻⁵

Εφ'όσον pH = 2,68 ⇒ [H₃O⁺] = 10^{-pH} = 10^{-2,68} = 2,089 × 10⁻³ M

Το CH₃COOH είναι ασθενής και κατά συνέπεια θα υφίσταται η ισορροπία:



Έκφραση της K_a = $\frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(2,089 \times 10^{-3})^2}{(x - 2,089 \times 10^{-3})} = 1,7 \times 10^{-5}$ (1)

Η εξίσωση (1) έχει έναν άγνωστο (x = [CH₃COOH]) και είναι πρώτου βαθμού.

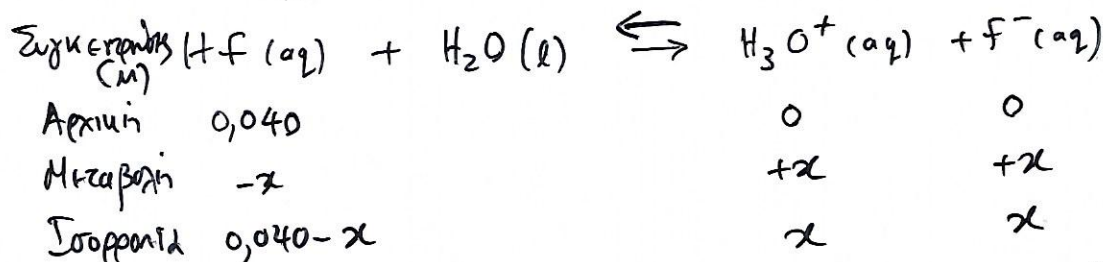
Μπορούμε και να υποθέσουμε ότι το 2,089 × 10⁻³ << x και να γίνει αμέσως

από αληθ: $\frac{(2,089 \times 10^{-3})^2}{x} = 1,7 \times 10^{-5} \Rightarrow x = 0,256 \text{ M} \Rightarrow x = 0,26 \text{ M}$

Άρα [CH₃COOH] = 0,26 M (Όπως επιβεβαιώνεται ότι η προσέγγιση αφού 2,089 × 10⁻³ << 0,26)

16.2 Πόση είναι η συγκέντρωση ιόντων υδρονίου και το pH ενός υδατικού διαλύματος HF 0,040 M; Δίνεται K_a = 6,8 × 10⁻⁴

Η ισορροπία διάστασης του ασθενούς οξέος HF είναι η εξής:



Έχουμε $\frac{K_a}{K_a} = \frac{0,040}{6,8 \times 10^{-4}} = 59 < 100 \rightarrow$ Άρα η προσέγγιση x < 0,040 δεν ισχύει

Έκφραση K_a = $\frac{[H_3O^+] [F^-]}{[HF]} = 6,8 \times 10^{-4} \Rightarrow \frac{x^2}{0,040 - x} = 6,8 \times 10^{-4} \Rightarrow$

$\Rightarrow x^2 + (6,8 \times 10^{-4}) \cdot x - (2,72 \times 10^{-5}) = 0 \Rightarrow x = \frac{-6,8 \times 10^{-4} \pm 9,01045}{2}$
(Πρέπει να ληφθεί επακριβώς)

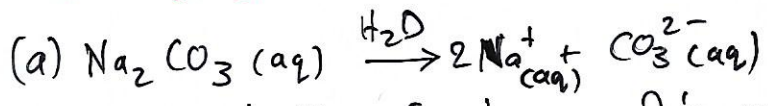
$$\Rightarrow X = [H_3O^+] = 4,88 \times 10^{-3} = 0,0049 = 4,9 \times 10^{-3} M$$

(Επιλογή της θετικής ρίζας)

Άρα $pH = -\log(4,88 \times 10^{-3}) = 2,311 = 2,31$

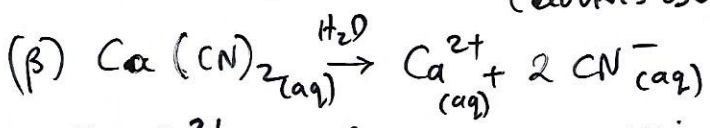
16.3 Για καθένα από τα ακόλουθα άλατα, αποφανθείτε αν το υδατικό του διάλυμα θα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο. Δίνονται $K_b(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$ και $K_a(HNO_2) = 4,5 \times 10^{-4}$ και $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$

(α) Na_2CO_3 (β) $Ca(CN)_2$ (γ) NH_4ClO_4 (δ) NH_4NO_2



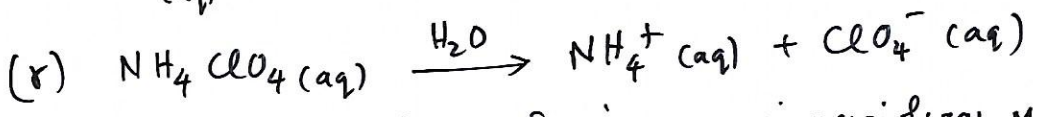
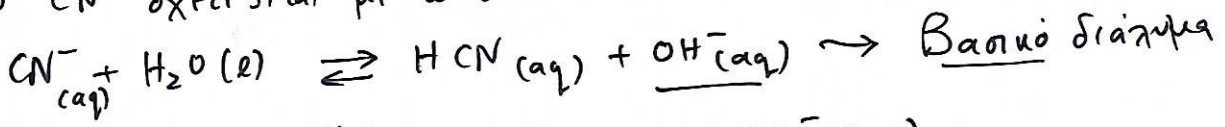
Το ιόν Na^+ δεν υδρολύεται καθώς σχετίζεται με την ισχυρή βάση $NaOH$

Το ιόν CO_3^{2-} υδρολύεται ως εξής:



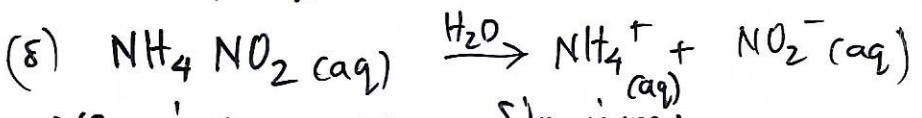
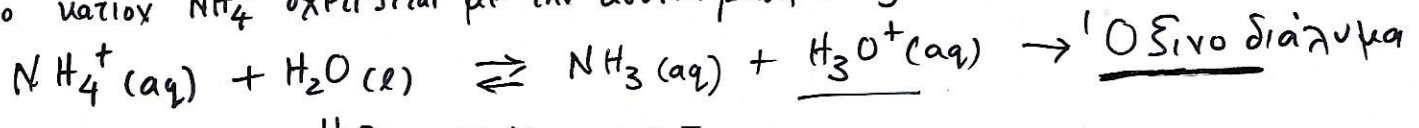
Το Ca^{2+} σχετίζεται με την ισχυρή βάση $Ca(OH)_2$ και δεν υδρολύεται

Το CN^- σχετίζεται με το ασθενές οξύ HCN και υδρολύεται ως εξής:

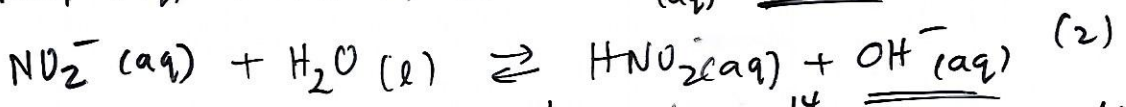
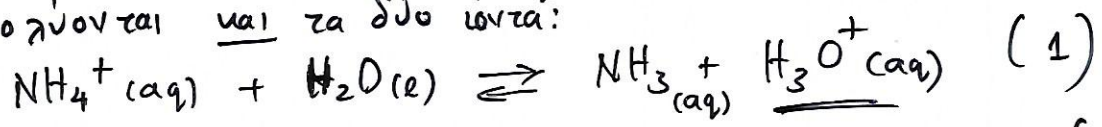


Το ανιόν ClO_4^- δεν υδρολύεται γιατί σχετίζεται με το ισχυρό οξύ $HClO_4$

Το κατιόν NH_4^+ σχετίζεται με την ασθενή βάση NH_3 και κατά συνέπεια υδρολύεται:



Υδρολύονται και τα δύο ιόντα:



Για την (1) έχουμε $K_1 = K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,55 \times 10^{-10} = 5,6 \times 10^{-10}$

Για την (2) έχουμε $K_2 = K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{4,5 \times 10^{-4}} = 2,22 \times 10^{-11} = 2,2 \times 10^{-11}$

Άρα $K_1 > K_2 \Rightarrow [H_3O^+] > [OH^-] \Rightarrow \text{Διάλυμα όξινο}$

16.5 Ένα ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με προσθήκη 45,0 mL NaF Εφ. 36
 0,15 M σε 35,0 mL HF 0,10 M. Πόσο είναι το pH του τελικού διαλύματος;
 $K_a(\text{HF}) = 6,8 \times 10^{-4}$

Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις $[\text{NaF}]$ και $[\text{HF}]$ στο τελικό διάλυμα.

Τελικός όγκος: $V_{\text{τελ}} = 45,0 + 35,0 = 80,0 \text{ mL} = 0,080 \text{ L}$

$$[\text{NaF}] = \frac{(0,045 \text{ L}) \times 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,080 \text{ L}} = 0,084375 \text{ M} = [\text{F}^-] \text{ αφού } \text{NaF} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+ + \text{F}^-$$

$$[\text{HF}] = \frac{(0,035 \text{ L}) \times 0,10 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0,080 \text{ L}} = 0,04375 \text{ M}$$

Εφαρμόζουμε την εξίσωση Henderson-Hasselbach για το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{βασ}] }{[\text{οξύ}]} = -\log(6,8 \times 10^{-4}) + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \underbrace{-\log(6,8 \times 10^{-4})}_{2 \text{ σημ. ψηφ}} + \log \frac{0,084375}{0,04375} = 3,453 = 3,45 \quad \text{κρατάμε 2 δεκ. ψηφία.}$$

16.6. Καθεμία από τις ακόλουθες διατυπώσεις αφορά π. διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,010 M. Εξηγήστε σύντομα γιατί καθεμία διατύπωση είναι σωστή ή λάθος.

(α) Η $[\text{HA}]$ είναι πολύ μεγαλύτερη από την $[\text{A}^-]$.

Σωστή γιατί τα ασθενή οξέα έχουν $K_a \ll 1$ και κατά συνέπεια η ισορροπία $\text{HA}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ είναι μετατοπισμένη κυρίως προς την ηχηρά των αδιάστατων μορίων HA

(β) Η $[\text{OH}^-]$ είναι σχεδόν ίση με την $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Λάθος. Αυτό συμβαίνει μόνο σε ουδέτερα διαλύματα

(γ) Το pH είναι 2. Λάθος. Το $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ δηλ. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow$
 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} = 0,010 \text{ M}$. Αυτό θα συνέβαινε μόνο

αν το HA ήταν ισχυρό και διάστατο πλήρως

(δ) Η $[\text{HA}]$ είναι περίπου ίση με 0,010 M. Σωστή γιατί το HA ασθενές και η ανεπάρκεια ιονιστικότητας της διαλυμένης ουσίας αναμένεται να είναι με τη μορφή HA

(ε) Η συσθένωση $[\text{H}_3\text{O}^+]$ είναι σχεδόν ίση με A^- . Σωστή καθώς για κάθε μόριο HA που διασπάται παράγεται ένα ιόν H_3O^+ και ένα ιόν A^- .

17.2 Αναμιγνύονται τα ακόλουθα διαλύματα: 1,0 L NaOH 0,00010 M Εφ. 38

και 1,0 L $MgSO_4$ 0,0020 M. Περιμένετε σχηματισμό ιζήματος;
Εξηγήστε. Δίνεται η $K_{sp}(Mg(OH)_2) = 1,8 \times 10^{-11}$

Το NaOH είναι κοχρη βραση \rightarrow διασπάται πλήρως $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+ + OH^-$

Το $MgSO_4$ είναι ευδιάλυτο άλας \rightarrow διασπάται πλήρως $MgSO_4 \xrightarrow{H_2O} Mg^{2+} + SO_4^{2-}$

Τα ιόντα Mg^{2+} και OH^- σχηματίζουν τη βραση $Mg(OH)_2$ που είναι δυσδιάλυτη.

Οι συγκεντρώσεις των Mg^{2+} και OH^- είναι $[Mg^{2+}] = \frac{0,0020 \frac{mol}{L} \times 1,0L}{2,0L}$

$\Rightarrow [Mg^{2+}] = 1,00 \times 10^{-3} M$ και

$[OH^-] = \frac{0,00010M \times 1,0L}{2,0L} = 5,00 \times 10^{-5} M$

Η ισορροπία διαλυτότητας των $Mg(OH)_2$ είναι



Άρα το γινόμενο ιόντων είναι $Q_c = [Mg^{2+}]_{αρχ} \cdot [OH^-]_{αρχ}^2 = (1,00 \times 10^{-3}) \cdot (5,00 \times 10^{-5})^2$

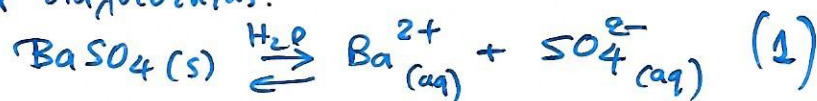
$\Rightarrow Q_c = 2,50 \times 10^{-12} < K_{sp} = 1,8 \times 10^{-11}$

Άρα δεν αναμένεται σχηματισμός ιζήματος. Το διάλυμα είναι ακόρεστο ως προς τη βραση $Mg(OH)_2$

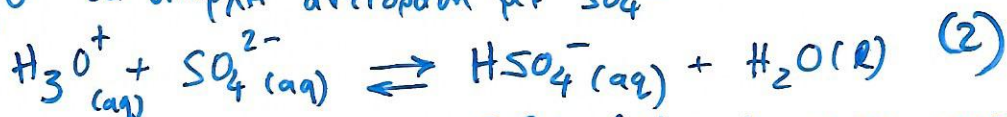
17.3 Ποιο άλας θα περιμένετε να διαλύεται ευκολότερα σε όξινο διάλυμα, το θειικό βάριο ($BaSO_4$) ή το φθοριδίο του βαρίου (BaF_2); Εξηγήστε

Δίνονται: $K_a(HF) = 6,8 \times 10^{-4}$ και $K_a(HSO_4^-) = 1,1 \times 10^{-2}$

(α) $BaSO_4$: Ισορροπία διαλυτότητας:



Παρουσία H_3O^+ θα υπάρξει αντίδραση με SO_4^{2-}

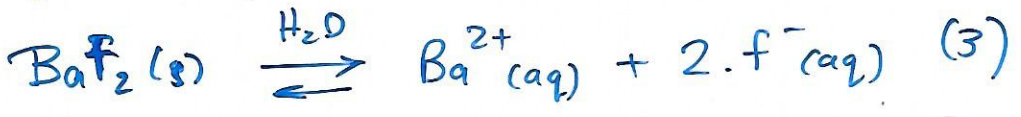


και η διαλυτότητα του $BaSO_4$ θα αυξηθεί. (Μετατόνιση της ισορροπίας (1) προς τα δεξιά λόγω απομάκρυνσης του προϊόντος SO_4^{2-} στην αντίδραση (2))

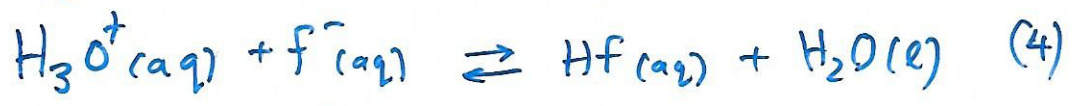
Υπολογισμός της σταθεράς K_2 της αντίδρασης (2)

$$K_2 = \frac{1}{K_a(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1}{1,1 \times 10^{-2}} = 90,9$$

(β) BaF_2 : Ισορροπία διαλυσιμότητας:



Παρουσία H_3O^+ θα υπάρξει αντίδραση με το προϊόν F^- :



και η διαλυσιμότητα του BaF_2 θα αυξηθεί (Μτατόσηση της ισορροπίας (3) προς τα δεξιά λόγω απομάκρυνσης του προϊόντος F^- στην αντίδραση (4).)

Υπολογισμός της σταθεράς K_4 της αντίδρασης (4):

$$K_4 = \frac{1}{K_a(\text{HF})} = \frac{1}{6,8 \times 10^{-4}} = 1,47 \times 10^3$$

Παρατηρούμε ότι $K_4 > K_2$ και κατά συνέπεια η αντίδραση του H_3O^+ είναι πιο έντονη για τη διαλυσιμότητα του BaF_2 .

17.4 Η K_{sp} του υδροξειδίου του κοβαλτίου (II) είναι $6,3 \times 10^{-16}$ (25°C).

(α) Να βρείτε την γραμμομοριακή του διαλυσιμότητα.

(β) Πόση είναι η μολική του διαλυσιμότητα σε ρυθμιστικό διάλυμα που έχει $\text{pH} = 10,43$; Αιτιολογήστε τη διαφορά σε γραμμομοριακή διαλυσιμότητα στα (α) και (β).



Αρχική	0	0
Μταβολή	+x	+2x
Ισορροπία	x	2x

$$K_{sp} = [\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 6,3 \times 10^{-16} \Rightarrow x^3 = \frac{6,3 \times 10^{-16}}{4} = 1,575 \times 10^{-16}$$

$$\Rightarrow x = \sqrt[3]{1,575 \times 10^{-16}} = 5,4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Συνέχεια της εφαρμογής 17.4

Eq. 40

(β) Αφού $pH = 10,43 \Rightarrow pOH = 14 - 10,43 = 3,57 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH} \Rightarrow$

$\Rightarrow [OH^-] = 2,69 \times 10^{-4} M$

Η έκφραση της $K_{sp} = [Co^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \Rightarrow [Co^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^2} = \frac{6,3 \times 10^{-16}}{(2,69 \times 10^{-4})^2}$

$\Rightarrow [Co^{2+}] = 8,69 \times 10^{-9} M = \underline{\underline{8,7 \times 10^{-9} M}}$ (νέα διαλυτότητα)

Παρατηρούμε μείωση της διαλυτότητας του $Co(OH)_2$ η οποία οφείλεται στην επίδραση του κοινού ιόντος OH^- στην ισορροπία διαλυτότητας.