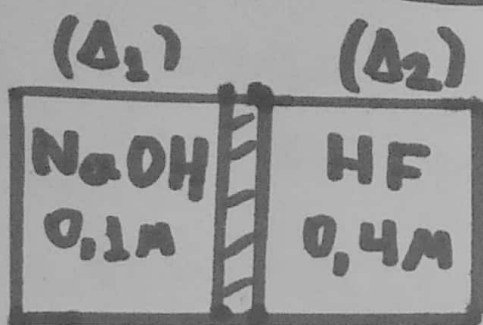


Λύση

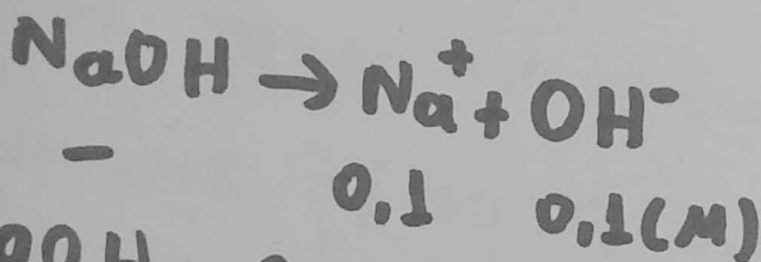
a)



$V_{ολ} = 2L$

$V_1 = V_2 = 1L$

Δ₁



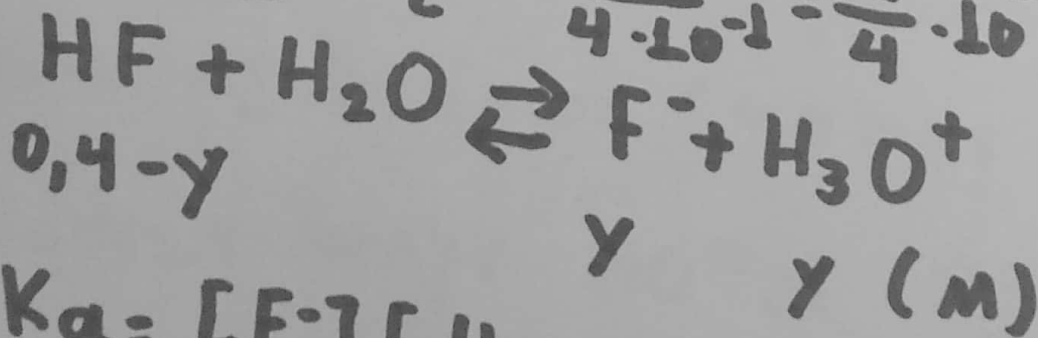
$pOH = -\log [OH^-] = 1$

$\theta = 25^\circ C : pH + pOH = 14$

$pH_1 = 13$

Δ₂

$\frac{K_a}{c} = \frac{10^{-5}}{4 \cdot 10^{-1}} = \frac{1}{4} \cdot 10^{-4} \leq 10^{-2}$
 (ισχύουν οι προσεγγίσεις)



$K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\gamma^2}{0,4 - \gamma}$

$\gamma = 2 \cdot 10^{-3} M$ $pH = -\log [H_3O^+] = -\log \gamma = -\log 2 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3 - \log 2 \Rightarrow$$

②

$$\boxed{\text{pH}_2 = 2,7}$$

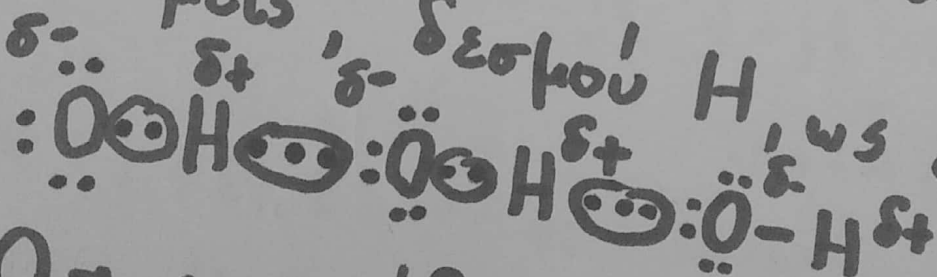
b) Το NaOH είναι ετεροπολική ένωση, και μεταξύ των σωματιδίων της ασκούνται πολύ μεγάλες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις

Λόντος Na^+ με Λόντος OH^-

Επιπλέον μεταξύ των ιόντων

OH^- , δημιουργούνται ισχυρές

δυνάμεις δεσμού H , ως εξής



Όπως σε όλες τις ουσίες έχουμε και πιο ασθενείς δυνάμεις London λόγω τυχαίας ασύμμετρης

κατανομής των e^- , οι οποίες
αυξάνονται με το M_r , που
εδώ είναι $M_r = 23 + 16 + 1 \Rightarrow$
 $M_r = 40.$

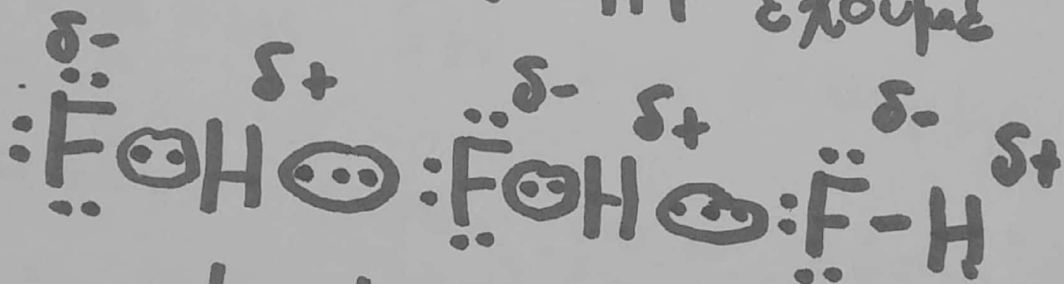
Το H-F είναι ομοιοπολική
ένωση, και μεταξύ των μορίων
του ασκούνται ισχυρές δυνάμεις
δ. Η λόγω της μεγάλης
ηλεκτραρνητικότητας του F
σε σχέση με το H, που έλκει
εντονότερα το ηλεκτρονακό νέρος
από το H, με αποτέλεσμα
να δημιουργούνται δίπολα $H\delta^+$
και $F\delta^-$ με μεγάλο φορτίο
Είναι δηλ. μια περίπτωση
ισχυρότατης δύναμης δίπολου.
δίπολου, που έχουμε όταν
ένα από τα 3 πιο ηλεκτραρνητικά

(4)

στοιχεία του π.π F, O, N

ενώνεται με Η οπότε δημιουργούνται ισχυρά διπόλα και οι αντίστοιχες διαφορικές δυνάμεις διπόλου - διπόλου ονομάζονται δεσμός Η.

Οπότε για τα HF έχουμε



Και εδώ έχουμε ομοίως με την πρώτη περίπτωση

δυνάμεις London, που εξαρτώνται

$$\text{από το } M_{V_2} = 1 + 19 = 20 < M_{V_1} = 40$$

ιάρα οι δυνάμεις London μεταξύ των μορίων HF σε σχέση με αυτές που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων στο NaOH είναι ασθενέστερες.

Όπως είναι προφανές οι
συνολικές δυνάμεις που
συγκρατούν μεταξύ τους τα
σωματίδια στο NaOH που
είναι δυνάμεις ιόντος-ιόντος,

α) δυνάμεις δH και δυνάμεις
London είναι πολύ μεγαλύτερες
από τις δυνάμεις μεταξύ των
μορίων HF, που είναι δυνάμεις
δ.Η και δυνάμεις London.

Άρα το NaOH έχει μεγαλύτερο
ξ.β. από το HF.

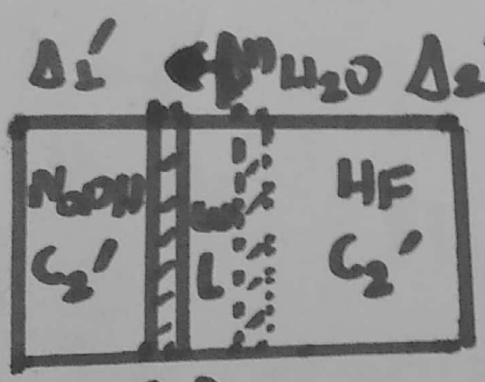
γ) Λόγω του φαινομένου
της ωσμωσης όταν 2 διαλύματα
διαφορετικής συγκέντρωσης χωρίζονται
από ημιπερατή μεμβράνη, διαδύσης

(6)
 (νέρο στο συγκεκριμένο πχ) ρέει
 από το πιο αραιό στο πιο πυκνό
 διάλυμα, μέχρι να εξισωθούν
 οι οσμωτικές τους πιέσεις

Στο Δ_1 έχουμε εξεριστική
 ένωση που διασπάται πλήρως
 και δίνει 2 σωματίδια-ιόντα,
 άρα $i=2$ ($\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$)

$$\Pi_1 = \frac{i n_1 \cdot R T}{V_1'}$$

$n_1 = \text{σταθ} = C_1 \cdot V_1$
 $n_1 = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ mol}$
 $C_1 = 0,1 \text{ M} < C_2 = 0,4 \text{ M}$



Άρα η μεμβράνη
 θα κινείται προς
 το πιο αραιό διάλυμα
 του NaOH, ώστε ο

όγκος του θα μειωθεί έστω κατά
 ωL , ενώ ο όγκος του πιο
 πυκνού θα αυξάνεται κατά
 ωL αντίστοιχα

• άρα $V_1' = V_1 - \omega$ $V_2' = V_2 + \omega$ (7)
 $V_1' = 1 - \omega$ $V_2 = 1 + \omega$

Έτω Δ_2 , έχουμε ομοιοπαθητική ένωση που λοντίζεσαι σε πολύ μικρό βάθος, κ' εφόσον ισχύουν οι προσεγγίσεις $i \approx 1$

• Άρα $\Pi_2 = \frac{\eta_2 \cdot R T}{V_2'}$

Ομοίως $\eta_2 = \sigma \alpha \theta = C_2 \cdot V_2$
 $\eta_2 = 0,4 \cdot 1 \Rightarrow \eta_2 = 0,4 \text{ mol}$

Όταν η μεμβράνη σταθεροποιείται

• ισχύει $\Pi_1 = \Pi_2 \Rightarrow$

$$\frac{i \eta_1 \cdot R \cdot T}{V_1'} = \frac{\eta_2 \cdot R \cdot T}{V_2'} \Rightarrow$$

$$\frac{2 \cdot 0,1}{1 - \omega} = \frac{0,4}{1 + \omega} \Rightarrow 0,2 + 0,2\omega = 0,4 - 0,4\omega$$

$$0,6\omega = 0,2 \Rightarrow \omega = \frac{1}{3} L$$

Άρα

$$V_1' = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} \text{ L}$$

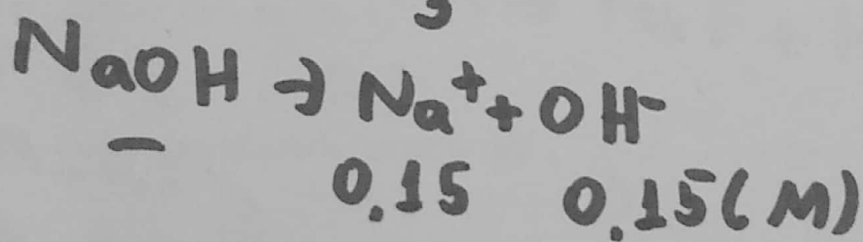
και

$$V_2' = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3} \text{ L}$$

(8)

Οπότε έχουμε για το Δ_1' :

$$C_1' = \frac{n_1}{V_1'} = \frac{0,1}{\frac{2}{3}} = 0,15 \text{ M}$$



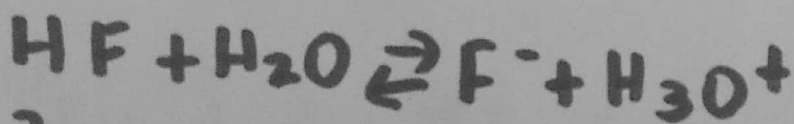
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-2.35}$$

$$\text{pOH} = 2 - \log 3 - \log 5 = 0,8$$

Άρα $\text{pH} = 13,2$

Για το Δ_2' : $C_2' = \frac{n_2}{V_2'} = \frac{0,4}{\frac{4}{3}}$

$$\Rightarrow C_2' = 0,3 \text{ M}$$



$$0,3 - \gamma \qquad \qquad \gamma \qquad \qquad \gamma$$

$$K_a = \frac{\gamma^2}{0,3 - \gamma} \Rightarrow \gamma = 3^{1/2} \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

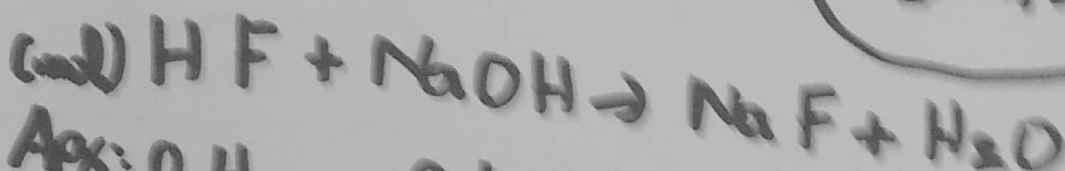
$$pH = -\log \gamma = -\log 3^{1/2} \cdot 10^{-3} \quad (9)$$

$$pH = 3 - \frac{1}{2} \log 3 \Rightarrow \boxed{pH = 2,75}$$

δ) Το HF είναι οξύ και το NaOH βάση, άρα αντιδρούν

$$n_{HF} = \sigma \cdot \kappa \alpha \theta = 0,4 \text{ mol}$$

$$n_{NaOH} = \sigma \cdot \kappa \alpha \theta = 0,1 \text{ mol}$$



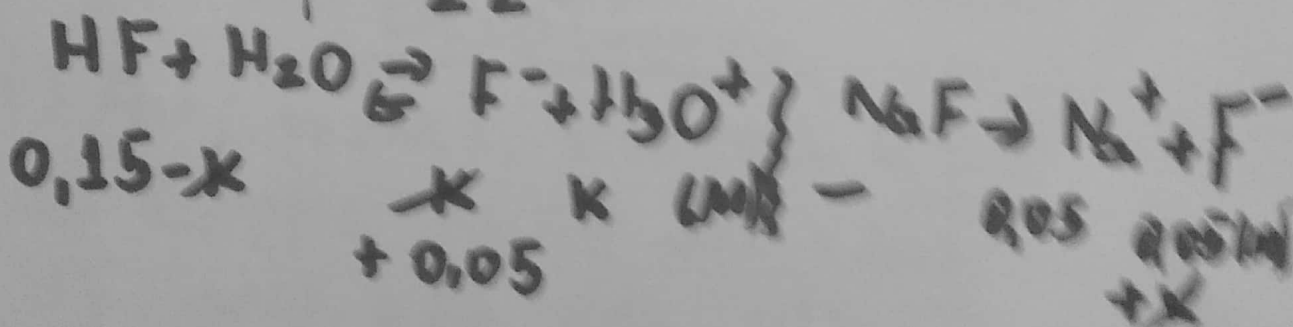
$$A_{\mu\kappa}: 0,4 \quad 0,1$$

$$A_{\mu\lambda\mu}: -0,1 \quad -0,1 \quad 0,1$$

$$T_{\epsilon\lambda}: 0,3 \quad - \quad 0,1$$

$$[HF] = \frac{0,3 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,15 \text{ M}$$

$$[NaF] = \frac{0,1 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$



$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_o}{C_{\epsilon}} = K_a \frac{[HF]}{[F^-]}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-5} \frac{0,15 - x}{0,05 + x} \Rightarrow [H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M} = K$$

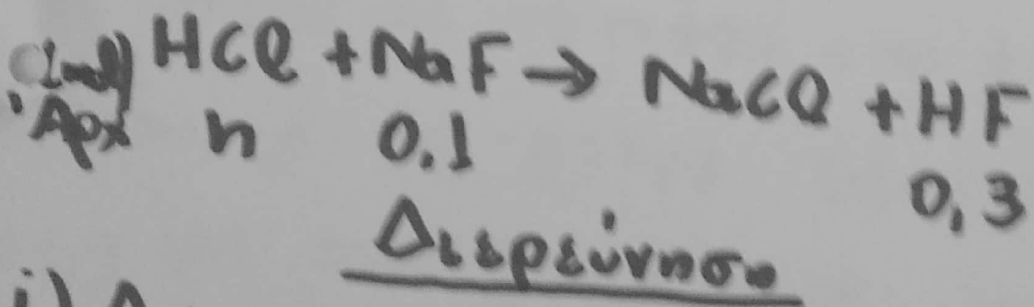
Οπότε $pH = -\log [H_3O^+]$ ($\alpha = \frac{\kappa}{0,15}$) (10)

$$pH = -\log 3 \cdot 10^{-5} = 5 - \log 3$$
$$\boxed{pH_3 = 4,5} \quad \boxed{\alpha = \frac{10^{-3}}{5}} \quad \frac{3 \cdot 10^{-5}}{15 \cdot 10^{-2}}$$

ε) Η προσθήκη HCl που είναι ισχυρό οξύ, μειώνει το pH, άρα το $pH_4 = 4,5 - 1$

$$\boxed{pH_4 = 3,5}$$

Το HCl αντιδρά με το NaF που περιέχει το F^- που είναι η συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HF:



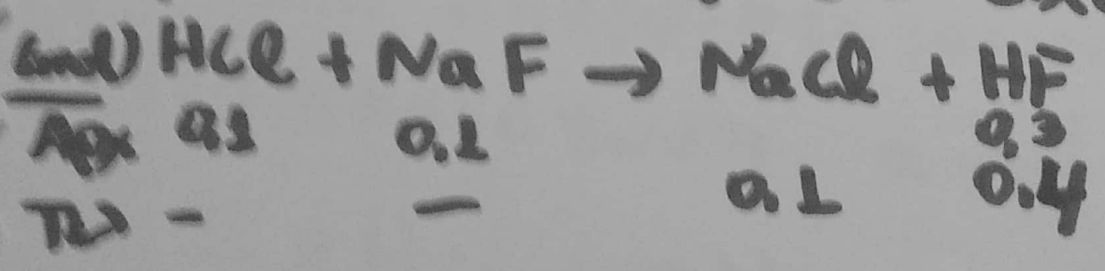
i) Αν $n = 0,1$, στο τελ. δ/μα θα έχουμε NaCl ουδ. άλας και HF ασθ. οξύ, άρα $pH_{ii} < 7$ (δεντά)

ii) Αν $n > 0,1$ mol, στο τελ δ/μα θα έχουμε ομοίως NaCl, HF κ' επιπλέον HCl ισχ. οξύ, άρα $pH_{ii} < 7$ (δεντά)

τοχία μέγεθος $pH_{ii} < pH_i$ γιατί
 στα δώδεκα περίπτωσης έχουμε κ'
 τοχ. κ' ασθ. οξυ. ενώ συν (i)
 μόνο ασθ. οξυ.

iii) Αν $n < 0,1 \text{ vol}$, στο τελ. δ/μο
 θα έχουμε $NaCl$, HF κ' εσθ. οξυ.
 NaF που περιέχει τη συζυγή βάση
 F^- του HF , άρα η αντίδραση
 ιοντισμού του HF λόγω ΕΚΙ θα
 μεσατοπιστεί αριστερά. Δύναται
 $pH < 7$. Σίγουρα όμως λόγω ΕΚΙ
 $pH_{iii} > pH_i$

Εστω δεκτή η (i) περίπτωση,
 άρα $n = 0,1 \text{ vol}$. Θα είχαμε:



$$[HF] = \frac{0,4 \text{ mol}}{2L} = 0,2M$$

Το NaCl δεν επηρεάζει το pH (12)

Ομοίως με τις προηγούμενες περιπτώσεις που είχατε μόνο

$$\delta/\mu\alpha \text{ HF: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot [\text{HF}]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-2}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2^{1/2} \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] =$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-3} \cdot 2^{1/2} = 3 - \frac{1}{2} \log 2$$

$$\text{pH}_i = 2.85 < \text{pH}_4 = 3.5 \text{ που επιθυμούμε}$$

Άρα η (i) περίπτωση άσπληη.

Οπότε απορρίπτεται και η

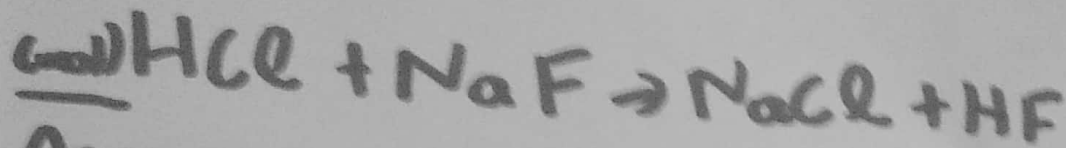
(ii) περίπτωση, αφού

$$\text{pH}_{ii} < \text{pH}_1 < \text{pH}_4 = 4$$

Άρα δεκτή είναι η (iii)

Ονόμα:

(13)

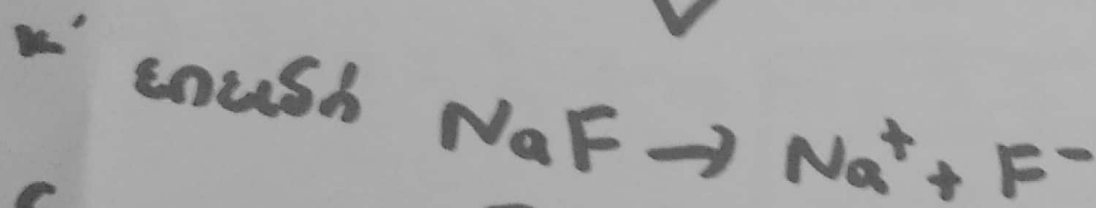


Αρχ: n	0,1		0,3
Α/η - n	-n	n	+n
Τελ: -	0,1 - n	n	0,3 + n

Όποιος ω NaCl δεν επηρεάζει
το pH. Άρα

$$[\text{NaF}] = \frac{0,1 - n}{2} \text{ M}$$

$$\text{και } [\text{HF}] = \frac{0,3 + n}{V}$$



δυστάταται πλήρως

$$[\text{NaF}] = [\text{F}^-] = C_B$$

Ξέρουμε:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B}{C_A} \Rightarrow$$

$$3,5 = 5 + \log \frac{0,1 - n / V}{0,3 + n / V} \Rightarrow$$

$$-1.5 = \log \frac{0.1-n}{0.3+n} \Rightarrow 1.5 = \log \frac{0.3+n}{0.1-n} \quad (14)$$

$$0.7 + 0.3 + 0.5 = \log \frac{0.3+n}{0.1-n}$$

$$\log 5 + \log 2 + \log 3 = \log \frac{0.3+n}{0.1-n}$$

$$\log(5 \cdot 2 \cdot 3) = \log \frac{0.3+n}{0.1-n}$$

$$30 = \frac{0.3+n}{0.1-n} \Rightarrow 3 - 30n = 0.3 + n$$

$$\Rightarrow 31n = 2.7 \Rightarrow n = \frac{2.7}{31} \text{ mol}$$

$n = \frac{2.7}{310} \text{ mol}$ ΗΛΕ πρέπει να προστεθούν

στ. Επίδραση της δομής στην οξύτητα

Για να γίνει κατανοητό γιατί οι οξύτητες των οξέων κατά Brønsted - Lowry ποικίλουν αλλά και για να κατανοηθούν οι τάσεις οξύτητας θα εξεταστούν ορισμένες χαρακτηριστικές επιδράσεις της δομής στην οξύτητα των ενώσεων. Οι βασικότερες επιδράσεις στην οξύτητα των ενώσεων είναι:

1. η ισχύς του δεσμού (θέση στον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων),
2. η ηλεκτραρνητικότητα (θέση στον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων),
3. το μέγεθος/στερικές επιδράσεις (θέση στον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων),
4. η επίδραση του φαινομένου του συντονισμού,
5. η επίδραση του φαινομένου της επαγωγής (θέση στον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων και απόσταση),
6. ο υβριδισμός,
7. η συζυγία,
8. η αρωματικότητα,
9. το περιβάλλον.

Επίδραση της ηλεκτραρνητικότητας και του μεγέθους των στοιχείων στην οξύτητα των ενώσεών τους. Συγκεκριμένα:

- Ο ισχυρός δεσμός H–A εμφανίζει την τάση να μειώνει την οξύτητα, λόγω της δυσχέρειας θραύσης του δεσμού. Αντίθετα, όσο ασθενέστερος είναι ο δεσμός, τόσο αυξάνεται η οξύτητα (δεν ευνοείται ενεργειακά η πλευρά των αντιδρώντων στην ισορροπία της αντίδρασης).
- Όσο σταθερότερο είναι το ανιόν, τόσο ευνοείται η κατεύθυνση προς τα προϊόντα της ισορροπίας της αντίδρασης. Η επίδραση της σταθερότητας του ανιόντος είναι ένας γενικός ισχυρός κανόνας με σημαντική επίδραση, αλλά και με μια εξαίρεση: η σταθερότητα του ανιόντος ασκεί, συνήθως, μεγαλύτερη επίδραση από την ισχύ δεσμού. Υπάρχει όμως μια σημαντική εξαίρεση (HF, HCl, HBr, HI), που θα αναπτυχθεί στη συνέχεια. Η σταθερότητα του ανιόντος επηρεάζεται από το επαγωγικό φαινόμενο. Το φαινόμενο του συντονισμού. Τον υβριδισμό. Την ηλεκτραρνητικότητα. Για τα υδραλογόνα σημαντικότερη επίδραση ασκεί η ισχύς του δεσμού έναντι της σταθερότητας του ανιόντος. Τα pK_a αντίστοιχα για το HF(3.5), HCl(7), HBr(8), HI(9). Η σχετική σταθερά των ανιόντων έχει την αντίθετη τάση καθώς το F^- είναι το πιο ισχυρό από τα ανιόντα. Για τις αντίστοιχες ενέργειες δεσμού στα μόρια των HX ισχύει το αντίθετο, λόγω μικρότερης ατομικής ακτίνας η ενέργεια δεσμού είναι μεγαλύτερη για το HF > HCl > HBr > HI και τελικά οι διαφορές τους κυριαρχούν έναντι της σταθερότητας των ανιόντων και καθορίζουν την σχετική οξύτητα του καθενός. Η ίδια λογική εφαρμόζει σε όλες τις συγκρίσεις του ΠΠ, όμως είναι γενικά σπάνιο να επικρατεί η ισχύς του δεσμού όπως εδώ όπου το HCl είναι πιο ισχυρό από το HF.