

**ΤΑΞΗ:**

**Γ' ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ**

**ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ:**

**ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΜΑΘΗΜΑ:**

**ΧΗΜΕΙΑ**

**Ημερομηνία: Σάββατο 8 Απριλίου 2017**

**Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες**

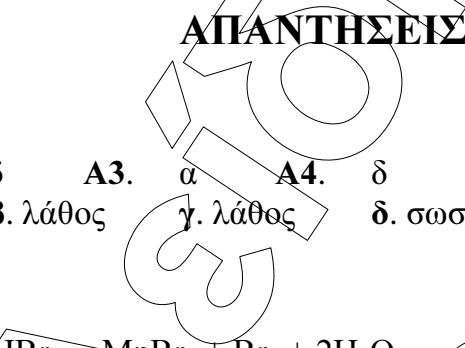
### ΘΕΜΑ Α

A1. β

A2. δ

A5. α. λάθος

β. λάθος



A3. α

γ. λάθος

A4. δ

δ. σωστό

ε. λάθος

### ΘΕΜΑ Β

B1. a.  $MnO_2 + 4HBr \rightarrow MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$

$MnO_2$  οξειδωτική ουσία (γιατί το Mn ανάγεται από Α.Ο. +4 σε +2)  
 $HBr$  αναγωγική ουσία (γιατί το Br οξειδώνεται από Α.Ο. -1 σε 0)

b.  $3Cu_2O + 14HNO_3 \rightarrow 6Cu(NO_3)_2 + 2NO + 7H_2O$

$HNO_3$  οξειδωτική ουσία (γιατί το N ανάγεται από Α.Ο. +5 σε +2)  
 $Cu_2O$  αναγωγική ουσία (γιατί ο Cu οξειδώνεται από Α.Ο. +1 σε +2)

B2. a.  $^{30}A$ : Z=30, 30p, 30e κατανομή ε σε υποστιβάδες:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Ανήκει στον d τομέα αφού το τελευταίο (e), τοποθετήθηκε σε υποστιβάδα d. Με βάση την παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή το στοιχείο A ανήκει στην ομάδα  $10+2=12$ , δηλαδή δωδεκατη ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Ανήκει στην 4<sup>η</sup> περίοδο γιατί η μέγιστη τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού (n) είναι 4.

b. Η σειρά κατάταξης ως προς την ενέργεια πρώτου ιοντισμού:  $\Gamma > A > B$

γ. A:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

B:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

Γ:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Το A δεν είναι παραμαγνητικό αφού δεν περιέχει μονήρη ηλεκτρόνια καθώς όλες οι υποστιβάδες του είναι συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια.

B3. a.

- Με αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά που είναι η ενδόθερμη αντίδραση.

## ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

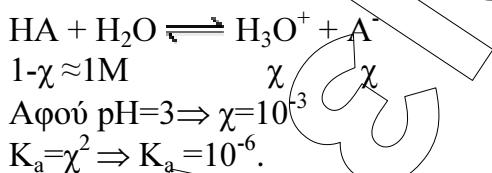
E\_3.Xλ3Θ(α)

- Με μείωση του όγκου δοχείου, αυξάνεται η πίεση (P) και αφού  $\Delta n_{\text{αερίων}} \neq 0$  η θέση χημικής ισορροπίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση ποών μειώνονται τα συνολικά mol αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά.

- β. Η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στο  $\text{CO}_2$  και η (2) στο CO λόγω στοιχειομετρίας, καθώς η μεταβολή στη συγκέντρωση στην καμπύλη (2) είναι διπλάσια απότι στην καμπύλη (1), κατά την χρονική περίοδο  $t_1$  έως  $t_2$ .

Επομένως την χρονική στίγμη  $t_1$  αυξήσαμε την [CO] προσθέτοντας ποσότητα CO (με V και T σταθερά) οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίστηκε προς τα αριστερά.

- B4. a.** Βρίσκουμε την  $K_a$  του οξέος HA:



Με βάση τα διαλύματα που μας δίνονται υπάρχει δυνατότητα να παρασκευαστούν δύο ρυθμιστικά διαλύματα.

- Ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει το συζυγές ζεύγος  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ , όπου  $K_a = 10^{-4}$ . Αυτό μπορεί να παρασκευαστεί αναμειγνύοντας κατάλληλους όγκους του διαλύματος A και του διαλύματος Γ.
- Ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει το συζυγές ζεύγος  $\text{HA}/\text{A}^-$ , όπου  $K_a = 10^{-6}$ . Αυτό μπορεί να παρασκευαστεί αναμειγνύοντας κατάλληλους όγκους του διαλύματος B και του διαλύματος Γ.

Όμως η πρώτη περίπτωση απορρίπτεται γιατί με βάση την εξίσωση Henderson-Hasselbach πρέπει:  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{oξέος}}) \Rightarrow 6 = 4 + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{oξέος}}) \Rightarrow c_{\text{βάσης}} = 100 c_{\text{oξέος}}$  (1).

Έτσι, οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος θα διαφέρουν σημαντικά κι η συγκέντρωση του οξέος λόγω της (1) θα είναι πολύ μικρή, οπότε το διάλυμα δεν θα έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα.

Στη δεύτερη περίπτωση με βάση την εξίσωση Henderson-Hasselbach πρέπει:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{oξέος}}) \Rightarrow 6 = 6 + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{oξέος}}) \Rightarrow c_{\text{βάσης}} = c_{\text{oξέος}} \quad (2)$$

Έτσι, οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος είναι ίσες και σχετικά υψηλές (αφού αρχικά και τα δύο διαλύματα έχουν συγκεντρώσεις 1M), και το ρυθμιστικό διάλυμα επομένως έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα.

- β. Αφού στο διάλυμα που θα προκύψει με ανάμειξη ίσων όγκων, έχει αποκατασταθεί μεταξύ των άλλων φαινομένων κι η ισορροπία:



συμπεραίνουμε ότι το ένα διάλυμα είναι του  $\text{HNO}_2$  (διάλυμα A).

Για να έχουμε μεγάλη  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  και μικρή  $[\text{NO}_2^-]$ , θα πρέπει το άλλο διάλυμα να είναι το (B), που περιέχει το ισχυρό οξύ  $\text{HCl}$ .



Το οξύ αυτό ( $\text{HCl}$ ) παράγει στο διάλυμα πολύ περισσότερα  $\text{H}_3\text{O}^+$  από αυτά που παράγει το ασθενές οξύ  $\text{HNO}_2$ , αφού έχουν την ίδια συγκέντρωση. Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος μετώνονται τα  $\text{NO}_2^-$ , οπότε η συγκέντρωση τους γίνεται πολύ μικρότερη.

### ΘΕΜΑ Γ

- Γ1. α.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- β.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{HCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$
- γ.  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + 2\text{AgNO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
- Γ2. Α:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$       Β:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$       Γ:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$       Δ:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$   
 Ε:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$       Ζ:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$       Θ:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$
- Γ3. Χρησιμοποιούμε δείγμα από κάθε φιάλη και προσθέτουμε μικρό όγκο διαλύματος  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Στην φιάλη που δεν θα παρατηρηθεί αποχρωματισμός έχουμε το  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Στις άλλες δύο φιάλες που έγινε αποχρωματισμός, προσθέτουμε πέρισσεια του διαλύματος  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Στη φιάλη που θα παρατηρηθεί έκλυση αερίου ( $\text{CO}_2$  που προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο), υπάρχει η ένωση  $\text{HCH}=\text{O}$  και στην άλλη φιάλη είναι η ένωση  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .
- Γ4.  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_v\text{H}_{2v+1}\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_v\text{H}_{2v+1} + \text{H}_2\text{O}$
- |            |            |            |     |                      |
|------------|------------|------------|-----|----------------------|
| αρχικά:    | $\omega$   | $\omega$   |     |                      |
| μεταβολή:  | $-x$       | $-x$       | $x$ | $x \quad x < \omega$ |
| ισορροπία: | $\omega-x$ | $\omega-x$ | $x$ | $x \quad (mol)$      |

$$\text{H}_2\text{O}: n = \frac{m}{M_r} \Leftrightarrow x = \frac{3,6g}{18 \frac{g}{mol}} = 0,2mol$$

$$\text{Εστέρας B: } n = \frac{m}{M_r} \Leftrightarrow x = \frac{20,4g}{M_r \cdot \frac{g}{mol}} \Leftrightarrow M_r = 102 \Leftrightarrow 14v+60=102 \Leftrightarrow v=3$$

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_vH_{2v+1}][H_2O]}{[CH_3COOH][C_vH_{2v+1}OH]} \Leftrightarrow 4 = \frac{\frac{x}{V} \frac{x}{V}}{\frac{\omega - \chi}{V} \frac{\omega - \chi}{V}} \Leftrightarrow \omega = 0,3 \text{ mol}$$

**α.** Η απόδοση της αντίδρασης είναι: ο αριθμός mol εστέρα που παράγονται, ως προς τα mol εστέρα που θα παράγονται αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη.

$$\alpha = \frac{\chi}{\omega} = \frac{0,2}{0,3} = 0,6667 \text{ ή } 66,67\%$$

**β.** Η απόδοση μπορεί να αυξηθεί:

1. Αν προσθέσουμε περίσσεια οξέος ή αλκοόλης.

2. Αν απομακρύνουμε το νερό που παράγεται με την βοήθεια αφυδατικού μέσου.

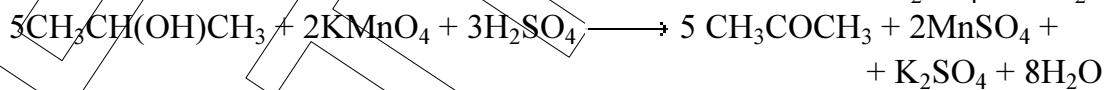
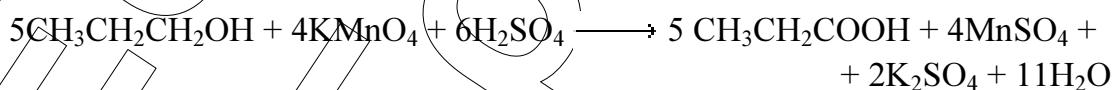
Σε κάθε περίπτωση η θέση της χημικής ισόρροπίας μετατοπίζεται δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier κι η απόδοση αυξάνεται (οι αρχικές ποσότητες ήταν ισδυμοριακές).

**γ.** Από το μήγμα ισόρροπίας οξειδώνεται μόνο η αλκοόλη (A):  $C_3H_7OH$ .

Τα mol της αλκοόλης είναι  $\omega - \chi = 0,1 \text{ mol}$ , ενώ του  $KMnO_4$  είναι:

$n = cV = 0,2 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ mol/L} = 0,04 \text{ mol}$ . Βρίσκουμε την αναλογία mol με την οποία αντιδρούν η αλκοόλη και το  $KMnO_4$ .

$n_A : n_{KMnO_4} = 0,1 : 0,04 = 5 : 2$ . Άρα σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις οξειδώστης της αλκοόλης A, η αλκοόλη είναι δευτεροταγής (αν ήταν πρωτοταγής η αναλογία mol θα ήταν 5:4).



Άρα η A είναι  $CH_3CH(OH)CH_3$  και η B είναι  $CH_3COOCH(CH_3)_2$ .

## ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.** Το HCOONa διίσταται ως εξής:

mol/L	HCOONa	→	HCOO <sup>-</sup>	*	Na <sup>+</sup>
τελικά	0		1		1

Το Na<sup>+</sup> δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση.

Το ανιόν HCOO<sup>-</sup> αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ασθενές οξύ:

mol/L	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O		HCOOH <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
αρχικά	1						
μεταβολή	-x				x		x
Ισορροπία	1-x				x		x

$$K_a(\text{HCOOH}) \cdot K_b(\text{HCOO}^-) = K_w \Rightarrow K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCOOH})} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

$$K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \Rightarrow K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{x^2}{1-x} \approx \frac{x^2}{1} \Rightarrow x = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

$$\text{Άρα } [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 5$$

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων του διαλύματος Y<sub>4</sub>, είναι:

$$[\text{Na}^+] = 1\text{M},$$

$$[\text{HCOO}^-] = 1-x \approx 1\text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5}\text{ M}$$

και λόγω του αυτοϊοντισμού του νερού  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}\text{ M}$  αφού  $\text{pH}=9$

**Δ2.** Αντιδρά το HCl με το HCOONa

Βρίσκουμε τα mol των αντιδρώντων, καθώς και του HCOOH πριν την αντίδραση:

$$\text{HCOONa: } n_4 = c_4 \cdot V_4 = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{HCl: } n_3 = c_3 \cdot V_3 = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{HCOOH: } n_1 = c_1 \cdot V_1 = 0,25 \cdot 0,2 = 0,05 \text{ mol}$$

mol	HCOONa	+	HCl	→	HCOOH	+	NaCl
αρχικά	0,05		0,05		0,05		
μεταβολή	-0,05		-0,05		0,05		0,05
τελικά	0		0		0,1		0,05

Τα ιόντα του NaCl δεν αντιδρούν με το νερό.

Η συγκέντρωση του HCOOH στο αραιωμένο διάλυμα όγκου 1L, είναι:

## ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E\_3.Xλ3Θ(α)

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

mol/L	HCOOH	+	H <sub>2</sub> O	↔	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
αρχικά	0,1						
μεταβολή	-ψ						ψ
Ισορροπία	0,1-ψ						ψ

$$\begin{aligned} K_a(\text{HCOOH}) &= \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\psi^2}{0,1 - \psi} \approx \frac{\psi^2}{0,1} \Rightarrow \psi = \sqrt{10^{-4} \cdot 0,1} \Rightarrow \\ \Rightarrow \psi &= \sqrt{10^{-5}} = 10^{-2,5} \\ \text{Άρα } [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-5} \text{ M} \\ \text{pH} &= -\log 10^{-2,5} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2,5} \end{aligned}$$

- Δ3. α) Αναμειγνύονται διαλύματα ουσιών που δεν αντιδρούν. Στο ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 1L που προκύπτει, οι συγκεντρώσεις των συστατικών του, είναι:

$$\text{HCOOH: } n_5 = n_1 + n_2 = c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = 0,8 \cdot 0,25 + 0,2 \cdot 1 = 0,2 + 0,2 = 0,4 \text{ mol}$$

$$c_{\text{δέξεος}} = \frac{n_5}{V} = \frac{0,4 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\begin{aligned} \text{HCOONa: } n_{\text{αρχικά}} &= n_{\text{τελικά}} \Rightarrow c_{\text{αρχικού}} \cdot V_{\text{αρχικού}} = c_{\text{τελικού}} \cdot V_{\text{τελικού}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \omega \cdot 0,2 = c_{\text{τελικού}} \cdot 1 \Rightarrow c_{\text{τελικού}} = 0,2 \omega \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Γίνεται διάσταση του HCOONa ως εξής:

mol/L	HCOONa	→	HCOO <sup>-</sup>	+	Na <sup>+</sup>
τελικά	0		0,2 ω		0,2 ω

Γίνεται ιοντισμός του HCOOH, ως εξής:

mol/L	HCOOH	+	H <sub>2</sub> O	↔	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
αρχικά	0,1				0,2 ω		
μεταβολή	-ψ				ψ		ψ
Ισορροπία	0,1-ψ				0,2 ω + ψ		ψ

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις στο ρυθμιστικό διάλυμα, ισχύει και η σχέση Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} \Rightarrow 3 = 4 + \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} \Rightarrow \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} = -1$$

**ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017**

E\_3.Xλ3Θ(α)

$$\Rightarrow \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} = \log 10^{-1} \Rightarrow \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} = \frac{1}{10}$$

$$\Rightarrow c_{\alpha\xi} = 10 c_\beta \Rightarrow 0,4 = 0,2\omega \Rightarrow \boxed{\omega = 0,2 \text{ mol/L}}$$

**Δ3. β)** Στο ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 1L περιέχονται HCOOH 0,4 mol και HCOONa:  $0,2\omega = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ mol}$

Έστω ότι προσθέτουμε  $\lambda$  mol Ca(OH)<sub>2</sub>. Έτσι αυξάνεται η [OH<sup>-</sup>] και το pH αυξάνεται:  $pH_{tel} = pH_{apx} + 1 = 3 + 1 = 4$

Αντιδρά το Ca(OH)<sub>2</sub> με το HCOOH του ρυθμιστικού σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:  $2\text{HCOOH} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow (\text{HCOO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$

Από την αντίδραση περισσεύει το HCOOH για να έχουμε  $pH = 4$ . Στις άλλες δύο περιπτώσεις όπου αντιδρούν πλήρως ή περισσεύει Ca(OH)<sub>2</sub>, το διάλυμα περιέχει την βάση HCOO<sup>-</sup> ή τις βάσεις Ca(OH)<sub>2</sub> και HCOO<sup>-</sup> αντίστοιχα οπότε  $pH > 7$  που απορρίπτεται, καθώς τα ιόντα Na<sup>+</sup> και Ca<sup>2+</sup> δεν αντιδρούν με το H<sub>2</sub>O. Άρα είναι:

mol	2HCOOH	+	Ca(OH) <sub>2</sub>	→	(HCOO) <sub>2</sub> Ca	+	2H <sub>2</sub> O
αρχικά	0,4		$\lambda$				
μεταβολή	$2\lambda$		$-\lambda$		$\lambda$		
τελικά	$0,4 - 2\lambda$		0		$\lambda$		

Το διάλυμα που προκύπτει έχει όγκο 1L και pH = 4 και περιέχει τις ουσίες: HCOOH:  $(0,4 - 2\lambda)$  mol και συγκέντρωση  $(0,4 - 2\lambda)$  mol/L

(HCOO)<sub>2</sub>Ca:  $\lambda$  mol και συγκέντρωση  $\lambda$  mol/L

HCOONa: 0,04 mol και συγκέντρωση 0,04 mol/L

Οι ουσίες (HCOO)<sub>2</sub>Ca και HCOONa διίστανται ως εξής:

mol/L	HCOONa	→	HCOO <sup>-</sup>	+	Na <sup>+</sup>
τελικά	0		0,04		0,04

mol/L	(HCOO) <sub>2</sub> Ca	→	2HCOO <sup>-</sup>	+	Ca <sup>2+</sup>
τελικά	0		2λ		$\lambda$

Γίνεται ιοντισμός του HCOOH, ως εξής:

mol	HCOOH	+	H <sub>2</sub> O	↔	HCOO <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
αρχικά	0,4 - 2λ				0,04 + 2λ		
μεταβολή	-φ				φ		φ
Ισορροπία	0,4 - 2λ - φ				0,04 + 2λ + φ		φ

Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει έχει  $c_{o\xi} = (0,4-2\lambda) \text{ mol/L}$  και  $c_\beta = (0,04+2\lambda) \text{ mol/L}$

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις στο ρυθμιστικό διάλυμα, ισχύει και η σχέση Henderson-Hasselbach:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{c_\beta}{c_{o\xi}} \Rightarrow 4 = 4 + \log \frac{c_\beta}{c_{o\xi}} \Rightarrow \log \frac{c_\beta}{c_{o\xi}} = 0 \Rightarrow \log \frac{c_\beta}{c_{o\xi}} = \log 1 \\ &\Rightarrow c_{o\xi} = c_\beta \Rightarrow 0,4-2\lambda = 0,04+2\lambda \Rightarrow 0,36 = 4\lambda \Rightarrow \lambda = \frac{0,36}{4} = 0,09 \text{ mol} \end{aligned}$$

Άρα πρέπει να προσθέσουμε:  $0,09 \text{ mol Ca(OH)}_2$

#### Δ4. Ογκομέτρηση ΗΑ από NaOH

Παρατηρούμε στην καμπύλη ογκομέτρησης ότι ο όγκος του προτύπου διαλύματος NaOH που απαιτείται για στοιχειομετρική αντίδραση (ισοδύναμο σημείο) με το ΗΑ είναι ίσος με 10 mL.

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης  $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$  φαίνεται ότι στο ισοδύναμο σημείο  $n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}} = n_1$

Όταν έχουν προστεθεί 5 mL προτύπου διαλύματος έχουν προστεθεί τα μισά mol NaOH σε σχέση με το ισοδύναμο σημείο, δηλαδή  $n_1/2$

mol	ΗΑ	+	NaOH	$\rightarrow$	NaA	$+ \text{H}_2\text{O}$
αρχικά	$n_1$					
μεταβολή	$-n_1/2$		$-n_1/2$		$n_1/2$	
τελικά	$n_1/2$		0		$n_1/2$	

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{HA}-\text{A}^-$  με  $c_{o\xi} = c_\beta = \frac{n_1}{2V_\tau}$

Από τη σχέση Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_\beta}{c_{o\xi}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log 1 \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 4$$

Άρα για το ΗΑ είναι:  $K_a(\text{HA}) = 10^{-4}$

#### Ογκομέτρηση HB από NaOH

Έστω  $c_2$  η συγκέντρωση του διαλύματος του HB που έχει όγκο 10 mL και περιέχει  $n_2$  mol HB, όπου  $n_2 = 0,01c_2$

Από την καμπύλη ογκομέτρησης βλέπουμε ότι ο όγκος του προτύπου διαλύματος NaOH που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο είναι 20 mL.

Μέχρι το ισοδύναμο σημείο καταναλώθηκαν  $n_\pi$  mol NaOH που είναι:

$n_\pi = c_\pi \cdot V_\pi = 0,15 \cdot 0,02 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$  και είναι ίσα με τα mol του HB, όπως φαίνεται και από τη χημική εξίσωση. Στο ισοδύναμο σημείο, έχουμε διάλυμα που περιέχει  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaB}$ :

## ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E\_3.Xλ3Θ(α)

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H <sub>2</sub> O
αρχικά	$3 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$				
μεταβολή	$-3 \cdot 10^{-3}$		$-3 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$		
τελικά	0		0		$3 \cdot 10^{-3}$		

Ο όγκος του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο είναι:  $V_t = Y + 20 = 30 \text{ mL} = 0,03 \text{ L}$

$$\text{Η συγκέντρωση του NaB είναι: } c_{\text{NaB}} = \frac{n_1}{V_t} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-2}} = 0,1 \text{ M}$$

mol/L	NaB	→	B <sup>-</sup>	+	Na <sup>+</sup>
τελικά	0		0,1		0,1

To Na<sup>+</sup> δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση.

mol/L	B <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	↔	HB	+	OH <sup>-</sup>
αρχικά	0,1						
μεταβολή	-μ				μ		μ
Ισορροπία	$0,1 - \mu$				μ		μ

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 9,5 = 4,5$$

$$\text{Άρα } \mu = 10^{-4,5}$$

$$K_{b(B^-)} = \frac{[\text{HB}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]} = \frac{\mu^2}{0,1 - \mu} \approx \frac{\mu^2}{0,1} = \frac{(10^{-4,5})^2}{0,1} = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_a(\text{HB}) \cdot K_b(\text{B}^-) = K_w \Rightarrow K_a(\text{HB}) = \frac{K_w}{K_b(\text{B}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \quad \text{Άρα} \quad K_a(\text{HB}) = 10^{-5}$$

$K_a(\text{HA}) > K_a(\text{HB})$   
στην ίδια θερμοκρασία, το HA είναι ισχυρότερο από το HB.